

INFORME DE L'ESTUDI

DETERMINACIÓ DEL CONTINGUT DE RADIOACTIVITAT EN MOSTRES DE FOSFAT BICÀLCIC PER A L'ALIMENTACIÓ ANIMAL I HUMANA

Encarregat per

l'Agència Catalana de Seguretat Alimentària (ACSA)
Departament de Salut. Generalitat de Catalunya

Dr. Pere Masqué
Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals - Departament de Física
Universitat Autònoma de Barcelona

Dr. Rafael García-Tenorio
Departament de Física
Universitat de Sevilla

Col·laboradors

Dr. Jordi Garcia-Orellana, UAB
Sr. Joan Manuel Bruach, UAB
Sra. Núria Casacuberta, UAB
Dr. Guillermo Manjón, US
Dr. Santiago Hurtado, US
Dra. María Villa, US

Setembre de 2006

Resum

S'ha analitzat el contingut en radioactivitat d'un conjunt de mostres considerades com a representatives del fosfat bicàlcic que es comercialitzava a Catalunya durant el primer semestre de 2006, tant per a l'alimentació humana com animal. En particular, s'han determinat els continguts dels principals isòtops emissors gamma de les cadenes naturals de desintegració de l' ^{238}U , ^{235}U i ^{232}Th , el ^{40}K i els isòtops d'origen artificial ^{60}Co , ^{137}Cs i ^{241}Am . A més a més, s'han realitzat determinacions per espectrometria alfa de les concentracions dels isòtops ^{234}U , ^{235}U i ^{238}U i del ^{210}Po .

Pel que fa als radionúclids artificials, en cap cas s'ha determinat una presència superior als límits de detecció (i. e. menor que $1.1 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$), implicant. Amb referència al fosfat bicàlcic destinat al consum humà, en tots els casos la presència d'isòtops radioactius d'origen natural és molt baixa (i. e. inferior a $10 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ pel ^{210}Po), a causa dels processos de purificació durant el procés de producció, i es pot considerar com a acceptable.

Quant al fosfat bicàlcic emprat com a additiu en l'alimentació animal, en la major part del grup de dotze productes analitzats s'han determinat concentracions sensiblement elevades dels principals isòtops de la cadena de desintegració de l' ^{238}U , que en termes generals se situen en uns $1\cdot 10^3 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. En particular, s'identifiquen dos grups principals de mostra segons la presència de ^{230}Th o de ^{210}Pb i ^{210}Po . Aquesta situació es deu, probablement, al procés de producció del fosfat bicàlcic: a partir d'àcid fosfòric en el primer cas i directament del tractament de la roca fosfòrica en el segon. Això, amb independència de l'origen de la roca fosfòrica, la qual presenta de forma natural concentracions de l'ordre de $1\text{-}2\cdot 10^3 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ de la sèrie de desintegració de l' ^{238}U .

Sobre la base de consideracions conservatives, una estimació de la dosi rebuda per l'ésser humà per ingestió de productes derivats d'animals alimentats amb fosfat bicàlcic indica que aquesta podria ser de l'ordre de $1 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$. La continuació principal a aquesta dosi seria deguda al ^{210}Po , i en menor mesura al ^{210}Pb .

Si bé no hi ha una normativa que reguli la presència d'aquests radionúclids en el fosfat bicàlcic que s'utilitza com a additiu per a l'alimentació animal, aquests resultats porten a plantejar diverses consideracions en forma d'accions recomanades, que entre d'altres inclouen: *a)* realitzar un estudi dels nivells de radioactivitat en aliments derivats d'animals en la seva dieta hi hagi inclòs el fosfat bicàlcic i *b)* mantenir un control analític sistemàtic del producte que es comercialitza a Catalunya. També es considera pertinent de realitzar un estudi específic per precisar els factor de transferència de radionúclids per ingestió en animals.

En tot cas, és clar que tècnicament es poden minimitzar les concentracions de radionúclids de la cadena de l' ^{238}U en el fosfat bicàlcic, i en particular les de ^{210}Po i ^{210}Pb . Per tant, caldria instar als productors d'aquest additiu a considerar l'adopció de les mesures necessàries en el procés de producció per assolir-ho.

1. Introducció

El fòsfor és un element bàsic en les dietes alimentàries animals, i les seves fonts poden ser orgàniques (d'ossos, però també d'origen vegetal) o inorgàniques (principalment fosfat bicàlcic, també ric en Ca i altres minerals). Els dipòsits de fosfats dels quals s'obté el fosfat bicàlcic contenen una àmplia varietat d'impureses minerals derivada de la seva formació natural, ja siguin d'origen sedimentari o magmàtic. Entre aquestes impureses, ens ocupa aquí el cas de la presència d'isòtops radioactius de les cadenes naturals de desintegració —i en particular la de ^{238}U — que poden ser-hi presents en concentracions de l'ordre de fins a $2 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ en fosfats d'origen sedimentari.

Les radiacions ionitzants han estat sempre presents a la natura. La vida ha conviscut amb la radiació des de les primeres i més elementals manifestacions. D'altra banda, les radiacions d'origen natural i les d'origen artificial són de naturalesa idèntica i provoquen els mateixos efectes. La utilització de les radiacions en la medicina, la indústria i les ciències en general contribueix al benestar de l'ésser humà. Tanmateix, les radiacions ionitzants són nocives per als éssers humans, i han d'estar-hi protegits contra aquestes. Un ciutadà tipus rep una quantitat de radiació d'origen natural (i inevitable) molt superior a la que rep de les fonts artificial, i aquesta darrera és la que es pot i cal sotmetre a control, tenint en compte que limitacions massa restrictives poden incidir negativament en determinats aspectes del desenvolupament i del progrés. Val a dir, però, que criteris massa elàstics poden tenir conseqüències greus per a la salut pública. Els riscos associats a les radiacions es poden avaluar i estan directament relacionats amb la radiació rebuda. S'estima que la dosi que rep l'ésser humà deguda a les radiacions naturals és, de mitjana, de $2,4 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$, si bé hi ha una variabilitat entre 1 i $10 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$. Aquesta dosi ve donada per la presència de Rn-222 en l'ambient, raigs gamma originats per la presència de radioactivitat a l'escorça terrestre, raigs còsmics i per ingestió d'aliments i aigua i per inhalació. La dosi rebuda deguda a fonts artificials és de l'ordre de $1 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$, i és pràcticament tota derivada de les aplicacions mèdiques.

Una fracció significativa de l'exposició a la radiació per ingestió es deriva de radionúclids naturals tals com el ^{40}K , ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po . El ^{40}K és el contribuent principal a la dosi per radiació interna, tot i que es controla homeostàticament pel fet que el potassi és un element essencial per al cos. El ^{226}Ra , ^{210}Po i ^{210}Pb s'acumulen en certs teixits del cos, i la dosi interna deguda a aquests ve dominada principalment pels nivells a la dieta i els ritmes d'ingesta: el ^{210}Po i el ^{210}Po entren al cos humà per inhalació del radó i ingestió d'aigua i aliments.

En les cadenes naturals de desintegració, cadascun dels isòtops es desintegren a ritmes diferents, alguns en l'ordre de milers o milions d'anys (com és el cas de ^{238}U o el ^{226}Ra) i altres en pocs segons (figura 1). En principi, i en un sistema tancat, tots els isòtops d'una mateixa cadena estarien en equilibri secular: la seva activitat radioactiva, definida com el nombre de desintegracions per unitat de temps, seria la mateixa que la del cap de la cadena. Tanmateix, a causa de la solubilitat i les propietats químiques de cadascun, es produeix un trencament d'aquest equilibri en les diverses etapes de processament del material original (i. e. roca fosfòrica), de tal forma que cadascun dels elements es concentra en diferents proporcions en els diversos subproductes.

La conversió de la roca fosfòrica a àcid fosfòric es pot realitzar a través d'un procés tèrmic per reducció del fòsfor i oxidació posterior o mitjançant una digestió forta amb àcid sulfúric o àcid clorhídric i purificació posterior. En qualsevol cas, en el procés de producció es produeix una separació química dels isòtops presents en el material original: per exemple, per una banda, els isòtops de radi i una proporció elevada dels isòtops de tori coprecipiten amb el sulfat de calci, que és un subproducte del procés. La resta d'isòtops romanen amb l'àcid fosfòric. Tanmateix, el rang de variació de les proporcions amb les quals els isòtops van a parar a una fracció o a una altra, és elevat en funció de les condicions de treball de cada planta. De fet, l'àcid fosfòric es purifica posteriorment en diverses etapes, que poden incloure, en funció de la puresa que es requereixi, una precipitació de sulfits (que arrossega els metalls pesants) i una extracció solvent que minimitzi l'extracció, entre d'altres de l'U, en l'àcid fosfòric. Realitzant aquestes purificacions, la presència d'isòtops radioactius de les cadenes naturals de desintegració seria mínima, de l'ordre de 10 a 30 Bq·kg⁻¹.

Aquest grau de purificació sembla que és habitual només en la producció de fosfat bicàlcic per al consum humà directe com a additiu. En canvi, quan la destinació del producte és la d'additiu per a l'alimentació animal, el grau de purificació no és el mateix, de tal forma que els nivells d'activitat d'alguns dels isòtops que romanen en el fosfat bicàlcic poden ser de l'ordre de 10²-10³ Bq·kg⁻¹. Per a la roca fosfòrica procedent dels jaciments del Marroc, diversos treballs realitzats indiquen que les activitats específiques se situen en uns 1.000-1.500 Bq·kg⁻¹ per als isòtops de la cadena de l'²³⁸U (i. e. Carvalho, 1995; Costa, 2005).

Hi ha diversos treballs a la literatura científica que informen de les concentracions específiques dels isòtops principals en el producte final (fosfat bicàlcic) (vegeu referències). S'observa que, efectivament, quan el material és d'origen sedimentari i el producte està destinat al consum animal les concentracions d'²³⁸U són de l'ordre de 1.000 Bq·kg⁻¹, mentre que són significativament més baixes per al ²²⁶Ra (de l'ordre de 10-30 Bq·kg⁻¹). Per a altres radionúclids, com el ²¹⁰Pb o el ²¹⁰Po o els isòtops de Th de la cadena de l'²³⁸U s'observen diferències significatives segons el cas: per exemple, Gaefvert *et al.* (2001) assenyalen concentracions per a l'²³⁸U i l'²³⁴U de l'ordre de 1.000 Bq·kg⁻¹, per al ²³⁰Th, el ²²⁶Ra, i el ²¹⁰Pb d'aproximadament 10, 75 i 170 Bq·kg⁻¹ respectivament, i per al ²¹⁰Po de 350 Bq·kg⁻¹. Les diferències, com es veurà més endavant en aquest informe, depenen del procés de producció del fosfat bicàlcic.

Fem notar que ja Izak-Biran *et al.* (1989), tot i que presenten nivells relativament elevats d'²³⁸U (i. e. de fins a 2.400 Bq·kg⁻¹) en fosfat bicàlcic, determinen que la dosi als humans (a Israel) associada al consum de productes animals seria de l'ordre de 0,04 mSv·a⁻¹, d'acord amb el nivell de concentracions d'²³⁸U i ²¹⁰Po en carn de pollastre i ous que no sobrepassaven els 5 Bq·kg⁻¹ i 1 Bq·kg⁻¹, respectivament. Tanmateix, en aquest treball s'emfatitzava el fet que en les mostres de fosfat bicàlcic analitzades les concentracions de ²¹⁰Po i altres radionúclids descendents de l'²³⁸U eren molt menors, i que en cas que no s'hagués produït aquest fraccionament la dosi als humans podria ser de l'ordre d'alguns mSv·a⁻¹. La recomanació final d'aquest treball era que caldria establir un programa de seguiment dels additius per a l'alimentació humana, i en particular el fosfat bicàlcic.

Aquest tipus de situacions com la que ens ocupa s'emmarca en el que es coneix com a NORM (*Natural Occurring Radioactive Materials*), de tal forma que un material determinat presenta concentracions de radioactivitat natural superiors a les habituals.

El febrer de 2006, arran de les anàlisis del contingut en radioactivitat d'una mostra de fosfat bicàlcic comercialitzat a Catalunya portades a terme pel laboratori francès CRIIRAD, l'Agència Catalana de Seguretat Alimentària (ACSA) va posar-se en contacte amb el doctor Pere Masqué, de l'Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals de la UAB (ICTA-UAB). L'objectiu principal era sol·licitar assessorament científic sobre la qüestió de les conclusions del CRIIRAD.

En l'informe del CRIIRAD, basat en anàlisis per espectrometria gamma realitzades pel mateix CRIIRAD i en una altra realitzada per l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), així com en una determinació de ^{210}Po realitzada per l'IRSN, es posava de manifest que la mostra analitzada contenia nivells de l'ordre de $1 \cdot 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ d'alguns dels isòtops radioactius de la cadena de desintegració de l' ^{238}U , inclòs aquest. En l'informe es relacionava la presència d'aquests isòtops amb l'origen del fosfat bicàlcic, produït a partir de roca fosfòrica d'origen sedimentari, rica en ^{238}U i els seus descendents radioactius. En l'informe del CRIIRAD també es feia una estimació del risc radiològic potencial a la població pel consum de fosfat bicàlcic, suposant que un infant d'entre 2 i 7 anys en consumeix 0,3 grams diàriament, i s'hi assenyalava que això suposaria superar la dosi màxima admissible. En particular, s'obtenia que la dosi anual en l'infant superaria el límit anual de dosi d'1 mSv.

La presència de radionúclids d'origen natural al fosfat bicàlcic utilitzat com a additiu per a l'alimentació animal és coneguda (i. e. Gaefvert *et al.*, 2001), i els resultats de les anàlisis realitzades pel CRIIRAD són similars a d'altres publicats a la literatura científica (Reid *et al.*, 1977; Izak-Biran *et al.*, 1989). La presència dels diversos isòtops radioactius de la cadena de l' ^{238}U en el material deriva del fet d'utilitzar roca fosfòrica sedimentària com a matèria primera i una purificació parcial de la roca quan el producte es destina al consum animal. De fet, com s'ha dit, segons el procés de producció hi haurà uns isòtops o altres (i. e. ^{230}Th o ^{210}Pb i ^{210}Po , a banda d' ^{238}U , ^{234}Th i ^{238}U). Quan el fosfat bicàlcic es destina al consum humà, en principi els processos de fabricació imposen purificacions més exhaustives que eliminen a nivells pràcticament negligibles la presència d'isòtops radioactius. En el cas que ocupa, el producte estudiat estava destinat a ser utilitzat com a additiu per al pinso animal (usualment, afegit en una concentració de l'ordre del 0,5% del total per a l'alimentació de porc, aviram i conills).

En la data de la realització de l'informe no hi ha una legislació que imposi restriccions quant als nivells de presència de radioactivitat en el fosfat bicàlcic (i. e. Reial decret 783/2001; Reial decret 465/2003). En tot cas, les darreres publicacions de la International Atomic Energy Agency (i. e. IAEA, 2005), i les previsions de l'esborrany de la nova publicació de la International Commission on Radiological Protection (ICRP, 2005), indiquen que es recomana d'estudiar els productes o els materials amb continguts d' ^{238}U superiors a $1.000 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, si bé no apunten als aliments com a susceptibles de considerar-se sistemàticament.

Donada la situació, i tenint en compte que el fosfat bicàlcic analitzat pel laboratori francès presenta concentracions d'alguns dels isòtops de la cadena de l' ^{238}U de l'ordre de $1.000 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ i que en principi està destinat a consum animal i no humà, l'ACSA i

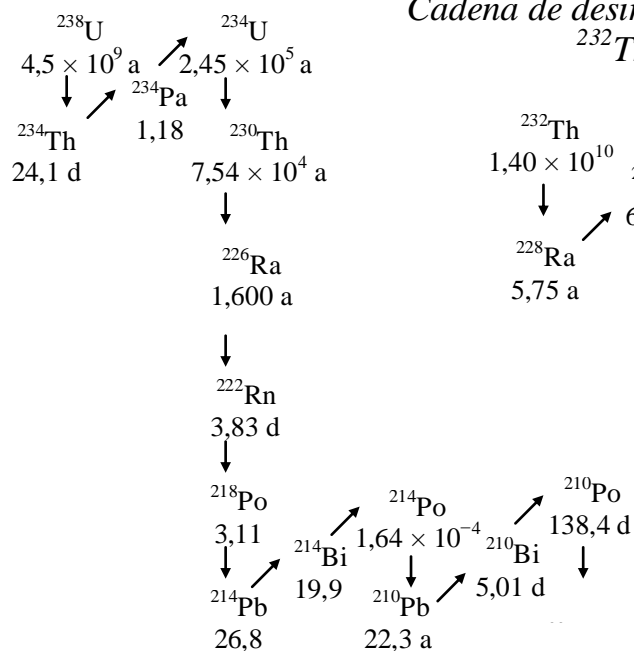
l'ICTA van arribar a la conclusió de plantejar un primer estudi per determinar si és generalitzable el contingut de radionúclids naturals expressat a l'estudi del CRIIRAD al fosfat bicàlcic que es comercialitza a Catalunya, mitjançant l'anàlisi d'un conjunt de mostres estadísticament significatiu. Es va convenir, així mateix, que per garantir un millor control de qualitat de les anàlisis, així com per accelerar els treballs que cal realitzar, l'equip de l'ICTA col·laboraria amb investigadors del Departament de Física de la Universitat de Sevilla, liderats pel doctor Rafael García-Tenorio.

Es fa un esment especial en el fet que en aquest primer estudi es va considerar necessari d'anализar tant mostres de material destinat a ser consumit per animals com de fosfat bicàlcic per al consum humà. Així, l'estimació de riscos per a la salut humana es faria tenint en compte les vies diferents per les quals la possible presència d'isòtops radioactius en el fosfat bicàlcic de diferents tipus i usos pot arribar a l'ésser humà. Es farà l'avaluació del risc per a la salut de les persones tenint en compte, per una banda, la dosificació del fosfat bicàlcic als pinsos i les espècies a les quals van destinats, el consum a Catalunya, factors de transferència i factors de dosi adients en el cas de la utilització del producte per a alimentació animal. Així mateix, l'avaluació del risc també es realitzarà per al cas de l'ús de fosfat bicàlcic per a l'alimentació humana directa.

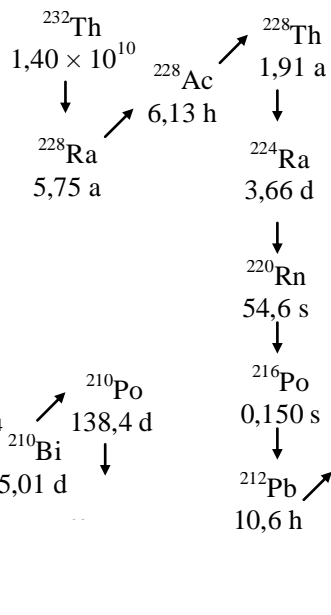
Segons els resultats obtinguts es considerarà la conveniència d'estudis posteriors més exhaustius, tant del producte mateix com dels aliments per al consum humà derivats d'espècies animals alimentades amb pinso que contenen fosfat bicàlcic com a additiu o de productes de consum directe per a l'ésser humà amb presència de fosfat bicàlcic.

Figura 1. Cadenes de desintegració de ^{238}U , ^{232}Th i ^{235}U

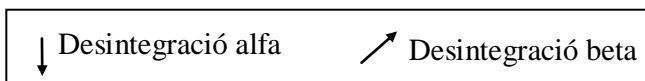
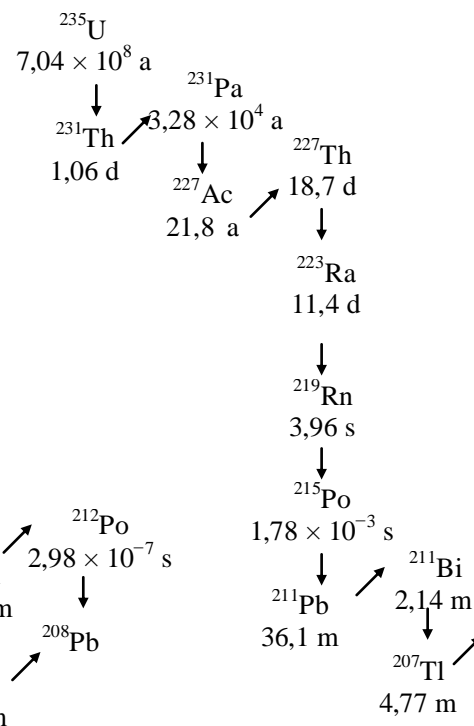
Cadena de desintegració de ^{238}U



Cadena de desintegració del ^{232}Th



Cadena de desintegració de ^{235}U



2. Objectius

L'objectiu principal de l'estudi és identificar i avaluar el nivell de presència d'isòtops radioactius, en particular d'origen natural, en mostres de fosfat bicàlcic per l'alimentació animal i humana que es comercialitzen a Catalunya lligats a l'àmbit de la seguretat alimentària. A aquest efecte, l'estudi es basa en l'anàlisi d'un conjunt de mostres estadísticament significatives.

Sobre la base dels resultats que s'obtinguin es pretén realitzar una avaluació preliminar del risc per a la salut de les persones tenint en compte la dosificació del fosfat bicàlcic als pinsos i les espècies a les quals van destinats.

En funció de les conclusions a què s'arribi s'avaluarà la necessitat de dissenyar actuacions posteriors que assegurin la protecció de la salut dels consumidors.

3. Mètodes

L'ACSA va subministrar a l'ICTA (en particular al Laboratori de Radioactivitat Ambiental, LRA) diverses mostres de fosfat bicàlcic de procedència i processos de producció diferents, corresponents a diferents lots de fabricació i representatives dels diversos productes que es comercialitzen a Catalunya, tant per a l'alimentació animal com per al consum humà directe. En total es van obtenir 12 mostres de fosfat bicàlcic per a l'alimentació animal (i els seus respectius duplicats) i 4 mostres de fosfat bicàlcic per a l'alimentació humana.

Per a totes les mostres, a l'LRA es van portar a terme les anàlisis següents:

- Determinació de l'activitat dels principals^a emissors gamma de les cadenes naturals de desintegració de l'²³⁸U, ²³⁵U i ²³²Th, del ⁴⁰K^b i de diversos radionúclids artificials (⁶⁰Co, ¹³⁷Cs i ²⁴¹Am)^c. Per a cada mostra, entre 500 i 1.000 g en pes sec van ser preparats en una geometria tipus Marinelli i mesurats durant un període d'entre 80.000 i 150.000 segons en un sistema d'espectrometria gamma d'alta resolució i baix fons, seguint els protocols estandarditzats.
- Determinació de l'activitat de ²¹⁰Po per espectrometria alfa d'alta resolució i baix fons amb la separació radioquímica prèvia segons els mètodes estàndard (Sánchez-Cabeza et al., 1998).

^a De les cadenes naturals de desintegració s'han determinat les concentracions dels isòtops més importants atenent a les seves propietats físiques i químiques quant al potencial risc radiològic.

^b A la natura hi ha una multitud d'isòtops radioactius d'origen natural que no pertanyen a les cadenes naturals de desintegració, si bé en la majoria dels casos les seves concentracions en el medi són molt baixes. En aquest estudi s'ha optat per només determinar sistemàticament la presència de ⁴⁰K.

^c Les mesures per espectrometria gamma permeten determinar la presència de diversos isòtops d'origen artificial en la mostra, derivats de la deposició global causada per les proves de detonació d'armes nuclears a l'atmosfera a mitjan s. XX, l'accident de Txernòbil i els usos civils de l'energia nuclear. D'aquests radionúclids es prenen com a representatius el ⁶⁰Co, ¹³⁷Cs i ²⁴¹Am.

Per a una selecció representativa de mostres, en el Servei de Radioisòtops (CITIUS) de la Universitat de Sevilla es van realitzar les anàlisis següents:

- Determinació dels continguts de ^{238}U , ^{235}U i ^{234}U per espectrometria alfa d'alta resolució i baix fons amb la separació radioquímica prèvia segons mètodes estàndard.

4. Resultats i discussió

A la taula 1 es mostren els resultats obtinguts de les anàlisis realitzades.

Mostres per a consum humà

Pel que fa als isòtops que pertanyen a la cadena de desintegració de l' ^{238}U , les concentracions no superen els $25 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ per ^{238}U , ^{234}U , ^{234}Th , ^{226}Ra , estan per sota del límit de detecció de la tècnica utilitzada per ^{230}Th , i no superen els $10 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ en els casos del ^{210}Pb i el ^{210}Po . Quant a les cadenes del ^{232}Th i de l' ^{235}U , les concentracions estan sistemàticament per sota del límits de detecció de la tècnica utilitzada pel ^{232}Th , ^{228}Ra , ^{212}Bi i ^{231}Pa , i fins a $1 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ per l' ^{235}U .

Pel que fa al ^{40}K , en tots els casos les activitats específiques determinades estan per sota de $10 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Per a totes les mostres, les concentracions específiques dels radionúclids d'origen artificial ^{60}Co , ^{137}Cs i ^{241}Am són inferiors a $1 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, límit superior de detecció de la tècnica utilitzada.

En síntesi, els resultats de les anàlisis de les 4 mostres de fosfat bicàlcic destinat al consum humà directe mostren que en general la presència d'isòtops radioactius és baixa, probablement a causa dels processos de purificació durant la fabricació, i no suposa un risc radiològic per a les persones per consum del producte afegit a aliments.

Mostres per al consum animal

Cadena de l' ^{238}U

Les activitats d' ^{238}U i d' ^{234}U usualment no es poden determinar de forma directa amb prou fiabilitat per espectrometria gamma amb les tècniques habituals. L'excepció és que es garanteixi que l' ^{238}U està en equilibri secular amb el ^{234}Th , la qual cosa, com es detalla més endavant, es produeix si han transcorregut uns mesos (~ 4) sense pertorbació del material. Per aquest motiu, es van analitzar per espectrometria alfa, amb separació radioquímica prèvia, un total de 7 alíquotes dels 12 grups de mostres disponibles. Les activitats d' ^{238}U varien entre 999 i $1257 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, amb una mitjana de

$1.125 \pm 106 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Pel que fa a l' ^{234}U , el rang d'activitats és de 784 a $1032 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, amb una mitjana de $911 \pm 89 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Taula 1. Concentracions dels radionúclids analitzats (^{40}K , ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{241}Am i isòtops de les cadenes naturals de ^{238}U , ^{232}U i ^{235}U) en mostres de fosfat bicàlcic per al consum animal i humà

Codi	DCP	Tipus de roca fosfòrica	Procedència	Àcid fosfòric-Procedència	^{40}K			^{137}Cs			^{60}Co			^{241}Am		
					Bq/kg	±	AMD	Bq/kg	±	AMD	Bq/kg	±	AMD	Bq/kg	±	AMD
Additiu alimentació animal																
1	Animal	Fosforita	Marroc	-	<AMD		6.1	<AMD	0.6	<AMD	0.5	<AMD	1.1			
	Animal	Fosforita	Marroc	-	<AMD		4.9	<AMD	0.5	<AMD	0.4	<AMD	0.6			
2	Animal	Fosforita	Marroc	-	<AMD		5.9	<AMD	0.6	<AMD	0.5	<AMD	0.9			
	Animal	Fosforita	Marroc	-	<AMD		5.8	<AMD	0.6	<AMD	0.5	<AMD	1.0			
3	Animal	Fosforita	Marroc	-	<AMD		4.9	<AMD	0.5	<AMD	0.4	<AMD	0.7			
	Animal	Fosforita	Marroc	-	<AMD		5.4	<AMD	0.6	<AMD	0.5	<AMD	0.9			
4	Animal	Fosforita	Marroc	-	<AMD		6.5	<AMD	0.6	<AMD	0.5	<AMD	1.1			
	Animal	Fosforita	Marroc	-	<AMD		5.4	<AMD	0.5	<AMD	0.5	<AMD	0.8			
9	Animal	Fosforita	Marroc	-	<AMD		4.6	<AMD	0.4	<AMD	0.4	<AMD	0.8			
	Animal	Fosforita	Marroc	-	<AMD		5.7	<AMD	0.5	<AMD	0.5	<AMD	0.8			
10	Animal	-	-	-	4.8	1.5	4.8	<AMD	0.5	<AMD	0.4	<AMD	0.8			
	Animal	-	-	-	<AMD		5.7	<AMD	0.5	<AMD	0.4	<AMD	0.9			
5	Animal	Sedimentari	Marroc (Boucraa)	Huelva (Espanya)	27.0	1.6	4.9	<AMD	0.4	<AMD	0.4	<AMD	0.6			
	Animal	Sedimentari	Marroc (Boucraa)	Huelva (Espanya)	26.4	1.7	4.9	<AMD	0.4	<AMD	0.4	<AMD	1.0			
6	Animal	Sedimentari	Marroc (Boucraa)	Huelva (Espanya)	24.0	1.4	4.2	<AMD	0.4	<AMD	0.3	<AMD	0.9			
	Animal	Sedimentari	Marroc (Boucraa)	Huelva (Espanya)	22.5	1.7	5.2	<AMD	0.5	<AMD	0.4	<AMD	1.0			
7	Animal	Fosforita sedimentària	Desert del Negev	Turquia	24.2	1.6	4.8	<AMD	0.4	<AMD	0.4	<AMD	0.4			
	Animal	Fosforita sedimentària	Desert del Negev	Turquia	21.8	1.4	4.2	<AMD	0.4	<AMD	0.3	<AMD	0.8			
8	Animal	Fosforita sedimentària	Desert del Negev	Turquia	58.5	1.9	4.9	<AMD	0.5	<AMD	0.4	<AMD	0.9			
	Animal	Fosforita sedimentària	Desert del Negev	Turquia	57.0	2.0	5.0	<AMD	0.5	<AMD	0.4	<AMD	1.1			
11	Animal	-	-	Líban	21.3	1.6	4.9	<AMD	0.4	<AMD	0.3	<AMD	0.3			
	Animal	-	-	Líban	20.1	1.4	4.4	<AMD	0.4	<AMD	0.3	<AMD	0.5			
12	Animal	-	-	Líban	15.2	1.8	5.6	<AMD	0.5	<AMD	0.4	<AMD	0.7			
	Animal	-	-	Líban	15.4	1.9	6.1	<AMD	0.5	<AMD	0.4	<AMD	0.9			
Additiu alimentació humana																
SHA-1	Humans	-	-	Prayon EEUU	<AMD		5.7	<AMD	0.4	<AMD	0.4	<AMD	0.3			
SHA-2	Humans	-	-	Rhodia	7.4	3.5	12.0	<AMD	0.9	<AMD	0.8	<AMD	0.7			
SHA-3	Humans	-	-	Haifa Chemicals Ltd.	<AMD		9.5	<AMD	0.7	<AMD	0.6	<AMD	0.4			
SHA-4	Humans	-	-	Budenheim	<AMD		10.0	<AMD	0.7	<AMD	0.6	<AMD	0.5			

Taula 1. Concentracions dels radionúclids analitzats (^{40}K , ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{241}Am i isòtops de les cadenes naturals de ^{238}U , ^{232}U i ^{235}U) en mostres de fosfat bicàlcic per al consum animal i humà

Codi	DCP	Tipus de roca fosfòrica	Procedència	Àcid fosfòric-Procedència	^{238}U - alfa			^{234}Th			^{234}U - alfa			^{230}Th			^{226}Ra (^{214}Pb)		
					Bq/kg	±	AMD	Bq/kg	±	AMD	Bq/kg	±	AMD	Bq/kg	±	AMD	Bq/kg	±	AMD
Additiu alimentació animal																			
1	Animal	Fosforita	Marroc	-	1131	18		850	8	8.1	899	15	<AMD	111	97.1	0.8	1.1		
	Animal	Fosforita	Marroc	-				839	8	6.5			<AMD	86	96.7	0.7	0.9		
2	Animal	Fosforita	Marroc	-				1006	9	8.9			<AMD	77	92.1	0.8	1.1		
	Animal	Fosforita	Marroc	-	1246	20		950	9	8.1	982	16	<AMD	113	80.5	0.7	1.0		
3	Animal	Fosforita	Marroc	-	1257	20		1075	10	5.2	1032	17	<AMD	72	91.3	0.7	0.9		
	Animal	Fosforita	Marroc	-				945	9	8.3			<AMD	115	84.5	0.7	1.1		
4	Animal	Fosforita	Marroc	-	1173	19		958	9	8.6	929	15	<AMD	118	133.5	1.0	1.2		
	Animal	Fosforita	Marroc	-				911	8	6.9			<AMD	92	129.4	0.9	0.9		
9	Animal	Fosforita	Marroc	-	999	16		831	8	6.0	784	13	<AMD	80	63.3	0.5	0.8		
	Animal	Fosforita	Marroc	-				831	8	7.5			<AMD	102	67.3	0.6	1.0		
10	Animal	-	-	-	1022	17		870	8	6.0	808	13	<AMD	67	113.4	0.8	0.9		
	Animal	-	-	-				839	8	6.1			<AMD	79	108.6	0.9	1.0		
5	Animal	Sedimentari	Marroc (Boucras)	Huelva (Espanya)				1021	9	7.5			1031	94	53	16.0	0.3	0.7	
	Animal	Sedimentari	Marroc (Boucras)	Huelva (Espanya)				985	9	7.6			931	78	76	15.6	0.3	0.8	
6	Animal	Sedimentari	Marroc (Boucras)	Huelva (Espanya)				1123	10	4.8			1048	86	67	16.8	0.3	0.7	
	Animal	Sedimentari	Marroc (Boucras)	Huelva (Espanya)				1161	10	8.2			1381	112	74	16.6	0.3	0.9	
7	Animal	Fosforita sedimentària	Desert del Negev	Turquia				862	8	6.7			1095	89	55	8.3	0.3	0.8	
	Animal	Fosforita sedimentària	Desert del Negev	Turquia				870	8	5.9			1032	84	52	8.7	0.2	0.7	
8	Animal	Fosforita sedimentària	Desert del Negev	Turquia				2244	20	11.0			2307	186	105	6.0	0.3	0.9	
	Animal	Fosforita sedimentària	Desert del Negev	Turquia				2227	19	11.0			2669	213	82	6.5	0.3	1.0	
11	Animal	-	-	Líban				902	8	6.2			291	30	63	13.9	0.3	0.8	
	Animal	-	-	Líban				917	8	5.6			185	23	57	14.9	0.3	0.7	
12	Animal	-	-	Líban	1046	17		707	7	4.6	943	15	61	17	54	20.6	0.4	0.9	
	Animal	-	-	Líban				688	7	7.0			64	15	48	16.0	0.4	1.0	
								688		2244.4									
Additiu alimentació humana																			
SHA-1	Humans	-	-	Prayon EEUU	24.7	0.7		11.3	1.0	3.2	22.4	0.7	<AMD	27	7.3	0.3	0.8		
SHA-2	Humans	-	-	Rhodia	15.0	0.4		<AMD		6.4	14.9	0.4	<AMD	59	16.2	0.6	1.6		
SHA-3	Humans	-	-	Haifa Chemicals Ltd.				<AMD		5.4			<AMD	51	2.3	0.4	1.3		
SHA-4	Humans	-	-	Budenheim				<AMD		5.6			<AMD	49	<AMD		1.4		

Taula 1. Concentracions dels radionúclids analitzats (^{40}K , ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{241}Am i isòtops de les cadenes naturals de ^{238}U , ^{232}U i ^{235}U) en mostres de fosfat bicàlcic per al consum animal i humà

Codi	DCP	Tipus de roca fosfòrica	Procedència	Àcid fosfòric-Procedència	^{210}Pb			^{210}Po		
					Bq/kg	±	AMD	Bq/kg	±	AMD
Additiu alimentació animal										
1	Animal	Fosforita	Marroc	-	1340	16	7.1	754	18	
	Animal	Fosforita	Marroc	-	1308	16	13	773	19	
2	Animal	Fosforita	Marroc	-	1301	16	9.2	823	20	
	Animal	Fosforita	Marroc	-	1232	15	13	856	31	
3	Animal	Fosforita	Marroc	-	1498	18	11	1464	58	
	Animal	Fosforita	Marroc	-	1482	18	9.4	1268	46	
4	Animal	Fosforita	Marroc	-	1382	17	10	1094	42	
	Animal	Fosforita	Marroc	-	1314	16	7.4	1172	42	
9	Animal	Fosforita	Marroc	-	1093	13	9.2	911	39	
	Animal	Fosforita	Marroc	-	1112	13	6.6	919	37	
10	Animal	-	-	-	1259	15	5.4	917	37	
	Animal	-	-	-	1245	15	6.4	866	21	
5	Animal	Sedimentari	Marroc (Boucraa)	Huelva (Espanya)	29.2	1.8	5.7	20.6	1.4	
	Animal	Sedimentari	Marroc (Boucraa)	Huelva (Espanya)	22.5	1.8	5.7	15.4	1.5	
6	Animal	Sedimentari	Marroc (Boucraa)	Huelva (Espanya)	27.4	1.6	5.0	16.6	1.3	
	Animal	Sedimentari	Marroc (Boucraa)	Huelva (Espanya)	26.9	2.0	6.3	19.1	4.7	
7	Animal	Fosforita sedimentària	Desert del Negev	Turquia	<AMD		3.3	1.8	2.1	
	Animal	Fosforita sedimentària	Desert del Negev	Turquia	4.9	1.4	4.6	12.1	1.2	
8	Animal	Fosforita sedimentària	Desert del Negev	Turquia	<AMD		9.4	10.5	1.0	
	Animal	Fosforita sedimentària	Desert del Negev	Turquia	<AMD		9.5	3.7	0.8	
11	Animal	-	-	Líban	21.9	1.5	4.6	26	2	
	Animal	-	-	Líban	18.4	1.4	4.5	30	2	
12	Animal	-	-	Líban	129	3	6.3	146	8	
	Animal	-	-	Líban	71.1	2.1	6.1	96	4	
Additiu alimentació humana										
SHA-1	Humans	-	-	Prayon EEUU	<AMD		2.4	0.0	1.0	
SHA-2	Humans	-	-	Rhodia	<AMD		4.5	5.9	0.7	
SHA-3	Humans	-	-	Haifa Chemicals Ltd.	<AMD		4.4	8.2	1.0	
SHA-4	Humans	-	-	Budenheim	<AMD		3.7	3.1	0.8	

Taula 1. Concentracions dels radionúclids analitzats (^{40}K , ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{241}Am i isòtops de les cadenes naturals de ^{238}U , ^{232}U i ^{235}U) en mostres de fosfat bicàlcic per al consum animal i humà

Codi	DCP	Tipus de roca fosfòrica	Procedència	Àcid fosfòric-Procedència	^{232}Th		^{228}Ra (^{228}Ac)			^{212}Bi			^{235}U - alfa		^{231}Pa		
					Bq/kg	± AMD	Bq/kg	±	AMD	Bq/kg	±	AMD	Bq/kg	±	AMD	Bq/kg	±
Additiu alimentació animal																	
1	Animal	Fosforita	Marroc	-	<AMD	184	<AMD	1.8	<AMD	4.2	47.1	1.0	<AMD	28			
	Animal	Fosforita	Marroc	-	<AMD	98	1.9	0.4	1.2	<AMD	2.0		<AMD	22			
2	Animal	Fosforita	Marroc	-	<AMD	181	2.0	0.3	1.4	<AMD	1.6		<AMD	29			
	Animal	Fosforita	Marroc	-	<AMD	182	<AMD	1.5	<AMD	4.1	52.5	1.1	<AMD	27			
3	Animal	Fosforita	Marroc	-	<AMD	133	ND	1.2	<AMD	3.6	51.1	1.0	<AMD	24			
	Animal	Fosforita	Marroc	-	<AMD	178	<AMD	1.4	<AMD	4.3			<AMD	28			
4	Animal	Fosforita	Marroc	-	<AMD	194	2.5	0.5	1.5	<AMD	4.5	45.6	0.9	17.7	0.9	28	
	Animal	Fosforita	Marroc	-	<AMD	151	1.4	0.4	1.3	<AMD	2.3			15.2	2.5	15	
9	Animal	Fosforita	Marroc	-	<AMD	135	1.2	0.3	1.1	<AMD	2.4	40.9	1.0	<AMD	20		
	Animal	Fosforita	Marroc	-	<AMD	144	<AMD	1.3	<AMD	3.9			<AMD	26			
10	Animal	-	-	-	<AMD	141	1.8	0.4	1.4	<AMD	3.2	44.9	0.9	<AMD	14		
	Animal	-	-	-	<AMD	167	2.0	0.3	1.3	<AMD	3.8			<AMD	26		
5	Animal	Sedimentari	Marroc (Boucraa)	Huelva (Espanya)	<AMD	124	<AMD	1.2	7.9	0.9	2.7			106	3	14	
	Animal	Sedimentari	Marroc (Boucraa)	Huelva (Espanya)	<AMD	175	<AMD	1.4	7.6	0.8	2.3			103	2	14	
6	Animal	Sedimentari	Marroc (Boucraa)	Huelva (Espanya)	<AMD	154	<AMD	1.1	9.1	0.8	2.5			133	3	13	
	Animal	Sedimentari	Marroc (Boucraa)	Huelva (Espanya)	<AMD	198	<AMD	1.1	7.2	0.9	3.0			131	4	62	
7	Animal	Fosforita sedimentària	Desert del Negev	Turquia	<AMD	129	<AMD	1.2	<AMD	2.2				101	6	19	
	Animal	Fosforita sedimentària	Desert del Negev	Turquia	<AMD	112	<AMD	1.0	2.4	0.7	2.4			110	6	18	
8	Animal	Fosforita sedimentària	Desert del Negev	Turquia	<AMD	180	<AMD	1.3	<AMD	2.9				178	8	24	
	Animal	Fosforita sedimentària	Desert del Negev	Turquia	<AMD	214	<AMD	1.6	<AMD	2.8				214	8	24	
11	Animal	-	-	Líban	<AMD	95	2.3	0.4	1.3	2.7	0.8	2.5		81	5	16	
	Animal	-	-	Líban	<AMD	104	2.4	0.4	1.2	3.7	0.6	1.8		85	6	18	
12	Animal	-	-	Líban	<AMD	125	<AMD	1.2	<AMD	3.6	49.1	1.0		39	6	18	
	Animal	-	-	Líban	<AMD	163	<AMD	1.7	<AMD	3.9				55	7	23	
Additiu alimentació humana																	
SHA-1	Humans	-	-	Prayon EEUU	<AMD	52	<AMD	1.5	<AMD	3.0	1.0	0.1	<AMD	19			
SHA-2	Humans	-	-	Rhodia	<AMD	111	<AMD	2.3	<AMD	6.4	0.6	0.1	<AMD	40			
SHA-3	Humans	-	-	Haifa Chemicals Ltd.	<AMD	93	<AMD	2.5	<AMD	5.2			<AMD	32			
SHA-4	Humans	-	-	Budenheim	<AMD	89	<AMD	2.5	<AMD	5.2			<AMD	32			

El ^{234}Th presenta concentracions d'entre 688 i 1.161 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, tret de la mostra #8, per a la qual les concentracions són de l'ordre de 2.200 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. La mitjana de la concentració de ^{234}Th , exclosa aquesta mostra, és de $915 \pm 117 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Donat el període de semidesintegració del ^{234}Th (24,1 dies) i del seu progenitor (^{238}U), i el temps transcorregut entre la fabricació de cada producte i la determinació analítica (fins a 9 mesos), és probable que en la majoria dels casos la presència de ^{234}Th es derivi de la desintegració de l' ^{238}U present a cada mostra, amb el qual es troba en equilibri secular en el termini de 3-4 mesos, amb independència que n'hi hagués originalment a la mostra o no. S'observa que les activitats d' ^{238}U directament determinades per espectrometria alfa són sensiblement superiors a les de ^{234}Th , entre un 20% i un 50%, indicant que en el moment de l'anàlisi no s'hauria assolit l'equilibri secular entre tots dos radionúclids. En aquest sentit, doncs, les activitats determinades de ^{234}Th per espectrometria gamma es podrien prendre, en primera instància, com una aproximació a l'activitat d' ^{238}U de la mostra, si bé molt probablement caldria corregir-les en un factor d'entre un 20-30% de mitjana.

Pel ^{230}Th és destacable observar que per a un grup de mostres determinat (#1, #2, #3, #4, #9 i #10) les activitats estan per sota del límit de detecció de la tècnica ($\sim 100 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ en les condicions d'aquest estudi). Per a les mostres #11 i #12 les activitats determinades són de 238 ± 75 i $63 \pm 2 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ de mitjana. En canvi, per al grup de mostres restant (#5, #6, #7 i #8), les activitats determinades són sensiblement elevades, de l'ordre de 1.000 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ per a les tres primeres i de 2.500 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ per a la mostra #8. És destacable que aquestes mostres estan identificades com a produïdes a partir d'àcid fosfòric, en uns casos derivats de roca fosfòrica procedent del Marroc i processat a Huelva (#5 i #6) i en altres (#7 i #8) del desert del Negev i processat a Turquia.

Les concentracions de ^{226}Ra (determinades a partir del ^{214}Pb , en equilibri secular amb el ^{226}Ra en el moment de l'anàlisi) presenten una distribució generalment inversa a la del ^{230}Th , si bé en cap cas es determinen activitats superiors a 150 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Així, pel grup de mostres per les quals el fosfat bicàlcic s'hauria produït directament de roca fosfòrica del Marroc les concentracions són de l'ordre de 100 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ (entre 63 i 134 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$; mostres #1, #2, #3, #4 i #9). En tots els altres casos les concentracions se situen entre 6,0 i 21 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Una correlació similar s'obté pel ^{210}Pb i el ^{210}Po , per als quals les concentracions mitjanes són de 1.297 ± 124 i $985 \pm 219 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ per al conjunt de mostres (#1, #2, #3, #4, #9 i #10). En canvi, per a la resta de mostres les activitats són de l'ordre de 20-30 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ o inferiors per a tots dos radionúclids, tret de la mostra #12, per la qual les activitats són de l'ordre de 100 i 121 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ per al ^{210}Pb i el ^{210}Po , respectivament. És difícil d'assegurar, a partir dels resultats obtinguts, quina fracció dels nivells de ^{210}Po són derivats de la desintegració del ^{210}Pb present a les mostres durant el temps d'emmagatzematge de cada mostra des de la seva producció i fins la data de l'anàlisi. Segons la informació disponible, algunes mostres (i. e. #1, #2, #3 i #4) es van produir durant el segon semestre de 2005, i per tant va transcórrer un temps d'entre 6 i 9 mesos fins a la seva anàlisi, suficient per assolir un grau d'equilibri significatiu entre els dos radionúclids. Això, però, no exclou que hi hagués una activitat de ^{210}Po del mateix ordre que la de ^{210}Pb en el moment de produir-se el fosfat bicàlcic. Tanmateix, a efectes dels objectius d'aquest estudi (i. e. determinar els nivells de radioactivitat en el producte quan es consumeix), aquest aspecte no té una especial rellevància.

En síntesi, aquests resultats indiquen que tots els productes analitzats tenen com a matèria primera original roca fosfòrica de tipus sedimentari, i per tant enriquida de forma natural en els isòtops de la cadena de l' ^{238}U . Pel conjunt de totes les mostres de fosfat bicàlcic per al consum animal, les activitats mitjanes d' ^{238}U , ^{234}Th i ^{234}U són de 1.125 ± 106 , 915 ± 117 i $911 \pm 89 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Es fa notar que per a cap de les mostres els valors són significativament menors, i que de fet n'hi ha una (#8), per a la qual són sensiblement més elevats. Pel que fa als altres isòtops de la cadena, s'observa que per a les mostres derivades del processament de roca fosfòrica les activitats mitjanes de ^{210}Pb i ^{210}Po són de 1.297 ± 124 i $985 \pm 219 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectivament i la de ^{226}Ra és de $96 \pm 22 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, mentre que el ^{230}Th es troba per sota dels límits de detecció de la tècnica emprada, i en qualsevol cas per sota d'aproximadament $100 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. En canvi, per a les mostres produïdes a partir d'àcid fosfòric, l'activitat de ^{230}Th se situa entre 1.000 i $2.700 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ en alguns casos, mentre que les concentracions de ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po no superen els $30 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ en la majoria dels productes: només assoleixen nivells de fins a $150 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ per a un dels productes, pel qual la concentració de ^{230}Th és de l'ordre de $60 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Cadena de l' ^{232}Th

Donada la composició de la roca fosfòrica tant d'origen sedimentari com magmàtic, en principi el fosfat bicàlcic no ha de presentar concentracions significativament elevades de cap dels radionúclids de la cadena de desintegració del ^{232}Th , tret d'alguns materials de tipus igni (i. e. procedents de Kola, Rússia) per als quals la concentració de ^{232}Th pot arribar a ser d'alguns centenars de Bq/kg. Les dades de concentracions de ^{232}Th , ^{228}Ra (determinades a partir del ^{228}Ac , en equilibri secular amb el ^{228}Ra en el moment de l'anàlisi) i ^{212}Bi així ho reflecteixen. Es fa notar que els límits de detecció pel ^{232}Th amb la tècnica aplicada són relativament elevats, però no s'ha considerat necessari realitzar anàlisis complementàries per obtenir resultats més precisos atès que el risc radiològic associat a aquests isòtops en aquestes concentracions no és significatiu per la ingesta.

Cadena de l' ^{235}U

S'ha determinat una concentració mitjana d' ^{235}U de $47 \pm 4 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($n = 7$), coherent amb la raó isotòpica $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ teòrica a la natura. Per al cas del ^{231}Pa , s'observa que algunes mostres presenten valors de l'ordre de $100\text{-}200 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, coincidint amb aquelles produïdes a partir de l'àcid fosfòric. Per als productes derivats del tractament directe de la roca fosfòrica, les concentracions de ^{231}Pa són inferiors a $30 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Altres isòtops naturals

S'ha determinat valors màxims de l'ordre de $60 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ de ^{40}K en algunes mostres (#8), altres de l'ordre de 20 a $30 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ (#5, #6, #7, #11 i #12) i activitats $< 10 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ per a la resta de mostres.

Si bé en tots els casos els nivells es poden considerar com a prou baixos i per tant no rellevants a l'efecte de la protecció radiològica, es fa notar que són sistemàticament més

elevats en el conjunt de mostres de fosfat bicàlcic i el seu origen és, probablement, la producció del fosfat bicàlcic a partir d'àcid fosfòric.

Isòtops artificials

Per a totes les mostres, les concentracions dels isòtops d'origen artificial ^{60}Co , ^{137}Cs i ^{241}Am són inferiors a $1 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, límit superior de detecció de la tècnica utilitzada.

Avaluació del risc radiològic

Aspectes legals

En l'actualitat no hi ha una legislació que reguli la presència de radioactivitat en el fosfat bicàlcic destinat a l'alimentació animal. Així, el fosfat bicàlcic és definit al Reial decret 56/2002 sobre les primeres matèries en alimentació animal; el Reial decret 465/2003, sobre substàncies indesitjables en alimentació animal, especifica els metalls pesants, les micotoxines, els pesticides i altres substàncies contaminants, i n'estableix els límits màxims en els productes destinats a l'alimentació animal. S'ha de remarcar que no s'hi estableix la radioactivitat i, per tant, no fixa límits màxims en els pinsos o en les seves matèries primeres.

Tampoc es fixa la radioactivitat en les recomanacions comunitàries sobre els plans de control oficial sobre els pinsos. De fet, els controls de radioactivitat en aliments i pinsos només estan previstos en cas d'incidents radiològics (Reglament CE 3954/87), i s'estableix toleràncies màximes de contaminació radioactiva de productes alimentaris i pinsos després d'un accident nuclear o qualsevol altre cas d'emergència radiològica, i s'hi indica els límits màxims de radioactivitat produïda per radionúclids artificials per als aliments. A més a més, no es fixen límits per als pinsos, sinó que indica un procediment per fixar-los, tenint en compte que han de ser els necessaris per complir els límits en els aliments provinents dels animals que en consumeixin.

Tanmateix, recentment, l'Agència Internacional d'Energia Atòmica (IAEA) ha publicat la *Safety Guide No. RS-G-1.7*, en la qual s'estableixen les concentracions dels radionúclids naturals en materials, però sense incloure les que siguin de tipus alimentari, a partir de les quals cal estudiar-ne el risc radiològic associat per a les persones i la viabilitat de reduir-les. En particular, les concentracions per als radionúclids de les cadenes naturals de desintegració són $1.000 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. La Comissió Internacional per a la Protecció Radiològica (ICRP) ha adoptat aquest criteri en l'esborrany de la propera Recomanació, prevista per a l'any 2007. Cal remarcar que les recomanacions de l'ICRP són les que marquen els criteris que posteriorment adopten els organismes reguladors comunitaris o estatals en les seves normatives. Per tant, cal esperar que en el termini de pocs anys sigui obligatori realitzar estudis i/o controls sistemàtics dels materials susceptibles de presentar concentracions de radionúclids d'origen natural d'aquest ordre. En aquest sentit, els resultats obtinguts en aquest estudi mostren que, pel cas del fosfat bicàlcic per a l'alimentació animal que es comercialitza a Catalunya caldria avaluar el risc radiològic per a les persones de forma rigorosa, molt particularment per al ^{210}Po i, en menor mesura, per al ^{210}Pb .

Paral·lelament, i sobre la base dels criteris generals de protecció radiològica, s'hauria d'investigar si els nivells de concentracions de radioactivitat en el fosfat bicàlcic poden reduir-se a partir de l'aplicació de canvis en els processos de producció, ja sigui a partir de la utilització de matèries primeres diferents o en els mètodes utilitzats en planta per a la purificació del producte.

Estimació preliminar del risc radiològic

A partir de les dades obtingudes en aquest estudi, es pot plantejar d'intentar realitzar una estimació preliminar de la dosi radioactiva que podria rebre una persona tipus a Catalunya per consum d'aliments d'origen animal per als quals la dieta inclou l'addició de fosfat bicàlcic.

Els paràmetres principals que cal conèixer per estimar-ne la dosi en l'ésser humà són⁴:

- a) La composició radioactiva del fosfat bicàlcic (*C*).
- b) La quantitat de fosfat bicàlcic ingerit pels animals al llarg de la seva vida (*DCP*).
- c) El tipus de teixits i proporcions en què s'acumula cada radionúclid (i en particular en els teixits comestibles).
- d) La quantitat d'aliment en la dieta tipus de la població a Catalunya (*M*).
- e) Els factors de conversió de dosi ($\text{Sv}\cdot\text{Bq}^{-1}$) per radionúclid ($h(g)$)⁵.

De tots aquests factors, alguns es poden determinar amb un bon nivell de precisió (paràmetres *a*, *b*, *d*) o bé estan estipulats en la normativa vigent (i. e. *e*). Pel que fa a la composició radioactiva del fosfat bicàlcic, es poden prendre els resultats obtinguts en aquest estudi. La proporció de fosfat bicàlcic en la dieta i la quantitat total de pinso que menja un animal al llarg de la seva vida són conegudes, així com la quantitat la carn en la dieta tipus d'un adult a Catalunya. D'altra banda, els factors de transferència de cada radionúclid en l'ésser humà per ingesta i els factors de conversió de dosi estan estipulats al Reial decret 783/2001 (taula A de l'annex III).

Tanmateix, la quantificació dels altres paràmetres (grau d'assimilació dels isòtops per part de l'animal i en quin tipus de teixit s'acumula) no està ben estudiada i descrita. Per tant, s'han de plantejar uns escenaris hipotètics conservadors com ara:

- Quant al tipus de teixit en què s'acumulen els radionúclids, s'ha considerat que l'acumulació és homogènia per a tots. En aquest sentit, també és una opció conservadora, en tant que es coneix que una bona part dels radionúclids objecte d'estudi s'acumulen en el teixit ossi.

Finalment, quant a les concentracions dels radionúclids considerats en el fosfat bicàlcic, s'ha considerat que es consumeix el producte que presenta els valors més elevats d'activitat prenent les mitjanes corresponents (i. e. concentracions de ²¹⁰Pb i ²¹⁰Po de l'ordre de $10^3 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$).

⁴ Si es volgués fer una aproximació exhaustiva a aquest aspecte caldria modificar el model per incloure-hi l'aportació deguda a altres fonts, com ara la ingesta d'ous o de llet.

⁵ Denominats *dosi efectiva compromesa per unitat d'incorporació per ingestió* per a membres del públic.

S'ha fet aquesta estimació per al cas del pollastre. El mateix tipus d'estimació es podria fer considerant altres espècies (porc, xai, vedella) que també estan subjectes a una dieta amb un cert contingut de fosfat bicàlcic o per al consum d'ous o llet. Tanmateix, i donades les incerteses en paràmetres clau que intervenen en el càlcul de la dosi, no s'ha considerat oportú d'aprofundir més en aquest sentit, perquè s'ha considerat que l'aportació als nivells de dosi seria com a màxim del mateix ordre a la que s'obté a continuació per al pollastre.

Sobre la base d'aquestes consideracions, la dosi anual que rebria una persona adulta per ingesta de carn de pollastre es calcularia segons l'expressió següent:

$$D = C \cdot DCP \cdot f_1 a \cdot M \cdot f_2 \cdot h(g) / P$$

on P és el pes total de l'animal (pollastre) en ser sacrificat, i té en compte la consideració que cadascun dels radionúclids assimilats es distribueixen homogèniament en tot l'organisme sense distinció dels tipus de teixits.

Els resultats d'aplicar aquesta expressió en les condicions especificades (ingesta de pollastre anual per un adult a Catalunya) es mostren a la taula 2. D'aquesta estimació cal fer notar dos aspectes importants:

- El ^{210}Po és el principal contribuent a la dosi estimada, en un 90%, mentre que el ^{210}Pb contribueix en aproximadament el 10%. La resta de radionúclids presents en el fosfat bicàlcic destinat a l'alimentació animal aportarien una dosi en proporció pràcticament negligible ($< 0,2\%$), que en ordre d'importància seria $\text{Ra} > \text{U} > \text{Th}$.
- En el supòsit que en la realitat la dosi anual que rebés una persona fos d'aquest ordre, el nivell de dosi seria comparable a la que es rep per exposició a la radiació natural (entre 2 i 10 mSv).

Tanmateix, es vol insistir aquí que l'estimació es basa en hipòtesis de treball conservadores i que amb tota probabilitat la dosi real que rep una persona tipus per la ingesta d'aliments d'origen animal és molt menor.

Taula 2. Estimació de la dosi anual rebuda per un adult tipus pel consum de carn de pollastre alimentat amb fosfat bicàlcic com a additiu del pinso. Es considera que un pollastre arriba a un pes de 2,5 kg, ingereix 5 kg de pinso amb un contingut del 2% de fosfat bicàlcic i que la ingesta anual de carn de pollastre és de 25 kg. Les concentracions de radionúclids corresponen als resultats obtinguts en aquest estudi, prenent les mitjanes de les concentracions dels productes amb nivells més elevats. Els paràmetres de factors de transferència i de conversió de dosi corresponen al Decret 783/2001.

Radionúclid	Activitat en DCP (Bq·kg ⁻¹)	<i>h</i> (g) (Sv·Bq ⁻¹)	Dosi (mSv·a ⁻¹)
U-238	1.125	4,5·10 ⁻⁸	5,06·10 ⁻²
Th-234	915	3,4·10 ⁻⁹	3,1·10 ⁻³
U-234	911	4,9·10 ⁻⁸	4,5·10 ⁻²
Th-230	1.086	2,1·10 ⁻⁷	0,23
Ra-226	55	2,8·10 ⁻⁷	1,5·10 ⁻²
Pb-210	1.297	6,9·10 ⁻⁷	0,89
Po-210	985	1,2·10 ⁻⁶	1,18
		Total	2,41

5. Conclusions i recomanacions

Conclusions

S'han analitzat un total de 4 mostres de procedència diferent de fosfat bicàlcic per al consum humà i 12 mostres (2 replicats de cadascuna: 24 submostres) de fosfat bicàlcic per a l'alimentació animal representatives del producte que es comercialitzava a Catalunya el primer semestre de 2006. De les anàlisis realitzades per determinar el contingut en radioactivitat en les mostres es desprenen les conclusions següents:

1. Pel que fa al fosfat bicàlcic destinat al consum humà directe, en cap de les 4 mostres analitzades s'han determinat concentracions d'isòtops radioactius d'origen natural o artificial significativament elevades que suposin un risc radiològic potencial per l'home. Això és degut amb molta probabilitat al fet que, independentment de l'origen de la matèria primera (i. e. roca fosfòrica sedimentària o magmàtica), el procés de producció del fosfat bicàlcic incorpora diverses etapes de purificació que eliminen la pràctica totalitat dels isòtops radioactius de les cadenes de desintegració natural
2. Totes les mostres de fosfat bicàlcic destinades a additiu per a alimentació animal presenten activitats específiques de diversos isòtops de la cadena natural de l' ^{238}U significativament elevades, de l'ordre de $1 \cdot 10^3 \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. Aquest és el cas dels radionúclids ^{238}U (mitjana: $1125 \pm 106 \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$; $n = 7$), ^{234}Th ($915 \pm 117 \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$; $n = 24$) i ^{234}U ($911 \pm 89 \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$; $n = 7$).
3. Pel que fa a la resta de radionúclids de la cadena de l' ^{238}U , s'observa una diferència clara entre les mostres la procedència de les quals aparentment és la fabricació del fosfat bicàlcic a partir de la roca fosfòrica i les produïdes a partir d'àcid fosfòric:
 - a) En el cas del ^{230}Th , l'activitat és inferior al límit de detecció de la tècnica utilitzada (ca. $100 \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$) en el primer cas (fabricació de fosfat bicàlcic a partir de roca fosfòrica), mentre que les concentracions són d'entre $1 \cdot 10^3$ i $2 \cdot 10^3 \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($n = 8$), tret d'un material per al qual l'activitat és de l'ordre de $200 \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($n = 2$) en material produït a partir d'àcid fosfòric.
 - b) Pel ^{226}Ra s'observa una distribució inversa, si bé els nivells màxims de concentració són de l'ordre de $100 \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$.
 - c) La mateixa relació s'observa pel cas del ^{210}Pb i el ^{210}Po . Tanmateix, per a tots os radionúclids les concentracions determinades en les mostres produïdes a partir de roca fosfòrica són de $1.300 \pm 124 \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($n = 12$) i $985 \pm 219 \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($n = 12$) pel ^{210}Pb i pel ^{210}Po respectivament en el moment de l'anàlisi. Per a la resta de mostres, les concentracions de ^{210}Pb i ^{210}Po són de l'ordre de $20\text{-}30 \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($n = 10$) i només en un cas les activitats arriben a gairebé $150 \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. No es pot determinar si la presència del ^{210}Po és majoritàriament deguda a la desintegració del ^{210}Pb present en el fosfat bicàlcic o, al contrari, ja hi és present de forma significativament en el moment de fabricació del producte.

En qualsevol cas, els resultats són representatius del moment de comercialització i de l'ús.

4. Quant a les cadenes de desintegració de l' ^{235}U i el ^{232}Th , les concentracions no superen significativament en la majoria dels casos els $1\text{-}2\cdot 10^2 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ per als isòtops analitzats que en són representatius. Es fa notar, així mateix, que la diferenciació entre el producte derivat de la producció a partir de roca fosfòrica i d'àcid fosfòric també és observable en aquests casos (i. e. per al ^{228}Ra , tot i que les concentracions màximes són de només $2,5 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, i per al ^{231}Pa , per al qual les activitats màximes són en tot cas $< 200 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$).
5. El ^{40}K és present en el material analitzat en concentracions inferiors a $60 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, i també es comprova que en el cas de la producció a partir de la roca fosfòrica els nivells són menors ($< 10 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$).
6. No s'han detectat concentracions de radionúclids artificials (^{60}Co , ^{137}Cs i ^{241}Am) significatives en cap de les mostres, i totes les mesures estan per sota dels límits de detecció ($0,3\text{-}1,1 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$).
7. No hi ha una normativa establerta que reguli els límits màxims de radioactivitat en aquest tipus de producte. Així, el Codex Alimentarius estableix límits per a radionúclids artificials en aliments, però no considera oportú de considerar els radionúclids naturals per la ubiqüitat. Tanmateix, la presència significativa (en concentracions de l'ordre de $1\cdot 10^3 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) de la majoria d'isòtops de la cadena de desintegració de l' ^{238}U en totes les mostres de fosfat bicàlcic per a l'alimentació animal, s'ha de valorar en la seva justa mesura. De fet, en la *Safety Guide No. RS-G-1.7* de la International Atomic Energy Agency s'estableix que per a materials en general s'hauran d'estudiar els casos per als quals les activitats específiques de radionúclids de les cadenes naturals de desintegració superin els $1\cdot 10^3 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Tanmateix, es fa notar que aquesta regulació no aplica directament a additius per a l'alimentació animal, els nivells en els quals vindrien determinats pel Codex Alimentarius. Aquest plantejament és el que es recull en l'esborrany de la nova recomanació de la Comissió Internacional per a la Protecció Radiològica (ICRP), pendent de ser publicada al llarg de l'any 2007, si bé no s'exclou que apliquin aquests nivells a aliments. Es fa notar que les recomanacions de l'ICRP no són d'obligat compliment per part dels estats, però se solen aplicar en les directives i normatives legals en els anys següents a la publicació.
8. D'altra banda, el fet que en funció del procés de producció es comprovi que siguin uns o altres isòtops els presents en el producte porta a la conclusió que cal avaluar amb profunditat la possibilitat que es puguin modificar els sistemes de producció per minimitzar la presència de radionúclids de la cadena de l' ^{238}U en el fosfat bicàlcic. D'entrada, el fet que hi hagi ^{234}Th o U o bé ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po té implicacions rellevants en tant que el perill radiològic derivat de la ingesta dels darrers, i especialment del ^{210}Po , és sensiblement superior. Per tant, els resultats indicarien que caldria plantejar-se la fabricació del fosfat bicàlcic a partir de l'àcid fosfòric, i no de la roca fosfòrica directament, quan aquesta contingui nivells elevats de concentracions dels isòtops de la cadena de l' ^{238}U .

9. Es pot fer una estimació de la dosi rebuda pel públic en general sobre la base del consum de productes d'origen animal alimentats amb pinso que contingui com a additiu fosfat bicàlcic. Cal tenir en compte que els animals afectats principalment són l'aviram i el porc, de forma que els aliments que cal considerar són la carn i els ous. En menor mesura caldria considerar el xai i la vedella, atès que la quantitat de fosfat bicàlcic en la dieta és, en principi, menor.
10. Per fer-ho cal imposar una sèrie de condicions derivades del poc coneixement que es té de l'acumulació efectiva dels isòtops que ens ocupen en la cadena alimentària. Així, no hi ha informació contrastada científicament quant als factors d'acumulació en animals per ingesta i el tipus de teixit en què s'acumula cada radionúclid, i se'n proposen valors conservatius que assumeixen factors de transferència iguals que els estipulats per l'ésser humà i la distribució homogènia a l'organisme. Aquesta aproximació és conservadora com a mínim quant al fet que és conegut que bona part dels isòtops considerats s'acumulen principalment als ossos.
11. El resultat d'aplicar aquestes consideracions és que la mitjana anual de dosi rebuda per l'ésser humà podria ser de l'ordre de 1 mSv, i el ^{210}Po i el ^{210}Pb en són els principals contribuents en aproximadament un 90% i un 10%, respectivament. Aquest és el valor màxim de dosi anual que pot rebre el públic en general a causa d'activitats no relacionades amb les aplicacions mèdiques de les radiacions i que s'afegeix als entre 2 i 10 $\text{mSv}\cdot\text{a}^{-1}$ que es reben per causes naturals. Per tant, seria una dosi en el límit del que està permès des del punt de vista de la protecció radiològica, tot i que cal reconèixer el caràcter conservador de l'estimació i també que ni en aquest cas seria un valor que automàticament comportés un risc elevat per a la salut de les persones.

Accions recomanades

Els aspectes principals que caldria considerar a partir d'aquest estudi per tal d'avaluar amb precisió la dosi anual que rep una persona són:

1. Realitzar un estudi, a partir de la dieta tipus a Catalunya, dels nivells de concentracions de radioactivitat en aliments derivats d'animals en la seva dieta hi hagi inclòs el fosfat bicàlcic. En aquest estudi caldria incidir molt particularment en la dieta infantil.
2. Confirmar que la selecció de mostres estudiades és suficientment representativa del producte que es comercialitza a Catalunya al llarg del temps. Això implica mantenir un sistema de control anual, basat en l'anàlisi d'un nombre de mostres significatives
3. Instar als productors de fosfat bicàlcic a estudiar la viabilitat d'instaurar canvis en els processos de producció que permetin la disminució o total eliminació de la presència de radionúclids en el producte final, previsiblement fabricant el fosfat bicàlcic a partir de l'àcid fosfòric.

4. Realitzar un estudi específic per determinar factors de transferència per ingestió de radionúclids en animals; en particular, aquest estudi seria especialment viable en el cas del pollastre.

6. Bibliografia

Arruda-Neto JDT, Tavares MV, Filadelfo M. Concentrations of uranium in animal feed supplements: measurements and dose estimates. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1997; 221: 97-104.

Carvalho FP. ^{210}Pb and ^{210}Po in sediments and suspended matter in the Tagus estuary, Portugal. Local enhancement of natural levels by wastes from phosphate ore processing industry. *Sci Total Environ* 1995; 159: 201-214.

CRIIRAD 05-39. Analyse de phosphate bi calcique issu de l'usine Erkimia de Flix en Catalogne (Espagne), 2005.

Costa, E. (2004). Processos de sedimentació i distribució de radioactivitat natural i artificial en sistemes aquàtics continentals de Catalunya (embassaments de Flix i tram català del riu Ebre, Camarassa i llacs pirinencs). Universitat Autònoma de Barcelona, 2005: 262. [Tesi doctoral]

Joint Food and Agriculture Organization of the United Nations/World Health Organization Food Standards Programme, Codex Alimentarius Commission, Codex Alimentarius 1991; 1 (6.1).

Gaefvert T, Holm E, Roos P. Radionuclide fluxes at a plant manufacturing dicalcium phosphate for domestic animals. *J Environ Radioactivity* 2001; 54: 61-73.

ICRP. 2005 Recommendations of the International Commission of Radiological Protection. Draft for consultation. 2005: 141.

International Atomic Energy Agency. Assessment of doses to the public from ingested radionuclides. Safety Report Series No. 14; 1999: 95.

International Atomic Energy Agency. Extent of environmental contamination by naturally occurring radioactive material (NORM) and technological options for mitigation. Technical Report Series No 419; 2003: 208.

International Atomic Energy Agency. Application of the concepts of exclusion, exemption and clearance. Safety Standards Series No. RS-G-1.7; 2004: 39.

International Atomic Energy Agency. Derivation of activity concentration values for exclusion, exemption and clearance. Safety Report Series No. 44; 2005: 81.

Izak-Biran T, Schlesinger R, Weingarten R, Even O, Shamai Y, Israeli M. Concentrations of U and Po in animal feed supplements in poultry meat and in eggs. *Health Physics* 1989; 56 (3): 315-319.

Linsalata P. Uranium and Thorium decay series radionuclides in human and animal foodchains – a review. *Journal of Environmental Aquality* 1994; 23: 633-642.

Real decreto 783/2001, de 6 de julio, por el que se aprueba el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes. BOE 178, 27284-27393.

Real decreto 465/2003, de 21 de julio, sobre las sustancias indeseables en la alimentación animal. BOE 102, 16485-16493.

Reid DF, Sackett WM. Uranium and radium in livestock feed supplements. Health Physics 1977; 32: 535-540.

Saueia CHR, Mazzilli BP. Distribution of radionuclides in the production and use of phosphate fertilizers in Brazil. Journal of Environmental Radioactivity 2006; 89: 229-39.

UNSCEAR. UNITED NATIONS, Sources and Effects of Ionizing Radiation (Report to the General Assembly). Vol. 1 i 2. Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR), UN. Nova York, 2000.