

MEDIDA DE TRAÇOS RADIOATIVOS EM ALIMENTOS DE EXPORTAÇÃO DO PARANÁ

Scheibel, V. e Appoloni, C. R.

Universidade Estadual de Londrina – Departamento de Física - CCE / UEL
Caixa Postal 6001
86051-990 Londrina - Paraná, Brasil

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a medida de traços radioativos em alimentos produzidos no estado do Paraná. Os alimentos medidos foram: açúcar sulfitado, chá-mate, bala, soja em grão, farelo de soja, óleo de soja bruto, óleo de soja degomado e óleo de soja comercial refinado. As medidas foram realizadas por espectrometria gama. A resolução em energia para a linha de 661,62 keV do ^{137}Cs foi 1,75 keV. A eficiência de detecção do sistema foi medida usando uma fonte certificada de ^{152}Eu e os materiais de referência certificados IAEA-375 e IAEA-326. Foram realizadas correções de auto-atenuação, com base em resultados encontrados na literatura. Das atividades determinadas, a mais relevante foi a do ^{40}K , cuja atividade para a soja em grão foi $745,0 \pm 9,1$ Bq/kg e para o farelo de soja 1473 ± 15 Bq/kg, para o ^{137}Cs , suas atividades permaneceram no limite mínimo de detecção. As atividades obtidas para os vários alimentos foram compatíveis com os valores esperados para amostras ambientais normais não contaminadas, exceto para o farelo de soja, cuja atividade obtida para o ^{40}K foi aproximadamente 50% maior em relação ao grão *in natura*.

Keywords: soy, foodstuffs, gamma-ray spectrometry, Marinelli beaker, natural radioactivity.

I. INTRODUÇÃO

Devido aos vários testes superficiais de bombas nucleares, que foram realizados nas décadas de 40 a 70, e também às radiações secundárias produzidas pela constante interação dos raios cósmicos com a atmosfera terrestre, elementos radioativos estão presentes em todo o globo terrestre através do fallout. Existe, então, a preocupação de verificar os níveis de contaminação dos alimentos desde a colheita (alimentos brutos) até o consumo pelo homem (alimentos refinados).

Existem poucas referências na literatura quanto a esses tipos de alimentos, a maioria das referências são de alimentos do hemisfério norte^[1-2], por ser a região mais afetada pelos testes nucleares. Quanto ao hemisfério sul existem poucos estudos^[3], principalmente no Brasil^[4]. Em especial, para o estado do Paraná existem poucos estudos realizados com alimentos, um com dados sobre arroz e feijão^[4] e outro sobre leite em pó^[5].

O objetivo deste trabalho foi de analisar os níveis de atividade em alimentos produzidos no Paraná com maior taxa de exportação e também alguns produtos alimentícios de empresas da região, que foram: soja em grão, farelo de soja, óleo de soja bruto, óleo de soja degomado, óleo de soja comercial refinado, açúcar sulfitado, chá-mate e bala.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

A espectrometria gama de alta resolução tem sido utilizada largamente na determinação de radionuclídeos em amostras ambientais, pois é possível determinar os emissores gama diretamente da amostra, obtendo-se uma identificação qualitativa e quantitativa dos radionuclídeos presentes na amostra.

Neste trabalho, as amostras foram analisadas por espectrometria gama cuja eletrônica nuclear padrão para aquisição dos dados constitui-se de detector de HPGe de 10% de eficiência relativa, amplificador modelo Ortec 673 e placa multicanal modelo Ortec TrumpTM – 8K.

A resolução em energia para a linha 661,62 keV do ^{137}Cs foi 1,75 keV. A eficiência de detecção do sistema foi medida usando uma fonte certificada de ^{152}Eu e os materiais de referência certificados IAEA-375 e IAEA-326.

A geometria da amostra usada neste trabalho foi do tipo béquer Marinelli de 2,1 L fabricado pela Ga-Ma & Associates, INC, de material especial com baixo fundo de radioatividade.

A atividade de um dado radionuclídeo é calculada de acordo com as normas da IAEA^[6], segundo a expressão abaixo:

$$A = \frac{N_L}{e \cdot P_g \cdot m \cdot t} \quad (1)$$

onde:

$A \rightarrow$ é a atividade da amostra em Bq/kg

$N_L \rightarrow$ é o número de contagens líquido medido sob o fotopico

$e \rightarrow$ é a eficiência de detecção do sistema (número ≤ 1)

$P_g \rightarrow$ é a probabilidade de transição absoluta por decaimento gama através da energia selecionada para e (número ≤ 1)

$m \rightarrow$ é a massa da amostra em quilogramas

$t \rightarrow$ é o tempo de medida em segundos

O limite mínimo de detecção (LLD) é expresso pela equação 2, com 95% de confiabilidade^[6].

$$LLD = \frac{N_{Lmin}}{P_g \cdot e \cdot m \cdot t} \quad (2)$$

onde N_{Lmin} representa a área líquida mínima do espectro medido, dada por:

$$N_{Lmin} = 4,66 \sqrt{F_c} \quad (3)$$

e F_c é o fundo Compton na região da linha gama de interesse no espectro da amostra considerada.

Após inferência estatística^[5], decidiu-se preparar 6 amostras de cada produto a ser analisado, de maneira a representá-lo com 90% de confiabilidade.

Os produtos foram acondicionados nos béqueres *in natura* ou no estado em que são exportados, exceto as balas de hortelã, que foram moídas e peneiradas com uma malha de 9,52 mm. As amostras preencheram completamente os béqueres que foram lacrados e guardados por 40 dias para atingir o equilíbrio secular. O tempo de contagem das amostras e do fundo foi 172800 s. O espectro de radiação de fundo foi determinado com o béquer Marinelli vazio, com medidas intercaladas entre cada grupo de três amostras. O espectro líquido foi obtido subtraindo-se o espectro de fundo do espectro da amostra considerada. Mediu-se também, mensalmente, uma fonte de ¹⁵²Eu por 72 h (259200 s) para monitorar a calibração em energia do sistema. A eficiência de detecção foi medida e calculada em um trabalho anterior^[5], desenvolvido com a mesma geometria e sistema de detecção, empregando-se uma fonte certificada de ¹⁵²Eu, tipo pastilha. O software utilizado para a análise e redução dos espectros de raios gama foi o MaestroTM, versão 3.2.

A radiação natural medida é emitida por todo o volume da amostra situado no béquer Marinelli e parte dessa radiação emitida é atenuada pela própria matriz, não atingindo o detector. A fim de diminuir essa perda, fez-se uma análise da relação da auto-atenuação (f_a) com a variação da densidade (ρ) em vários trabalhos, dando ênfase aos valores referentes às energias de interesse. Quatro artigos^[7, 8, 9, 10] apresentaram resultados para geometrias semelhantes à do presente trabalho, de onde foram extraídos os coeficientes de auto-atenuação (f_a) por meio de interpolação ou extrapolação dos seus resultados.

Na Tabela 1 apresentam-se os valores dos coeficientes de auto-atenuação obtidos a partir de cada trabalho para as densidades de interesse e linha de 1460,83 keV.

TABELA 1: Valores para o coeficiente de auto-atenuação para a linha de 1460,83 keV.

r	[7]	[8]	[9]	[10]	Valor Médio (-)
0,3	1,052	1,082	1,065	1,16	1,066
0,6	1,031	*	1,039	1,09	1,035
0,9	1,010	*	1,013	1,03	1,0115

* não foi possível extrapolação coerente para estas densidades

** para esta média não foram utilizados os valores da referência [10], devido à imprecisão com que os mesmos foram recuperados por meio da figura do artigo.

As atividades corrigidas (A^C) e o limite mínimo de detecção corrigidos (LLD^C) foram obtidos multiplicando-se os valores médios dos fatores de auto-atenuação (Tabela 1) pelos valores calculados pelas expressões 1 e 2, para cada energia e densidade de interesse. (2)

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 apresenta-se as atividades corrigidas pelo fator de auto-atenuação (A^C), o limite mínimo de detecção corrigido (LLD^C) e o intervalo de confiança das amostras analisadas para o ⁴⁰K, através da linha de 1460,83 keV^[11].

TABELA 2 – Atividade Média Corrigida (A^C), Limite Mínimo de Detecção Corrigido (LLD^C) e Intervalo de Confiança das amostras para o ⁴⁰K.

Amostra	A^C (Bq/kg)	LLD^C (Bq/kg)	Intervalo de Confiança* (Bq/kg)
Soja em grão	745 ± 9	10	742 a 748
Farelo de soja	1473 ± 15	12	1470 a 1476
Chá-mate	965 ± 42	29	963 a 967

* ao nível de 90% de confiança

Da Tabela 2, pode-se verificar que para a soja em grão obteve-se uma atividade média corrigida de 745 ± 9 Bq/kg para o ⁴⁰K.

Para o farelo de soja mediu-se a atividade de 1473 ± 15 Bq/kg para o ⁴⁰K.

Para as três fases de óleo (bruto, degomado e comercial), as atividades foram da ordem ou menores que o LLD^C .

Nota-se que no processo de separação da soja em óleo e farelo, existe uma concentração de ⁴⁰K no farelo, observando-se um aumento na atividade média corrigida (A^C) de 745 ± 9,1 Bq/kg para a soja em grão, ampliado para 1473 ± 15 Bq/kg no farelo. Já para as fases de óleo o valor da atividade está dentro do limite mínimo de detecção.

O chá-mate forneceu a linha de 1460,83 keV do ⁴⁰K com atividade de 965 ± 42 Bq/kg.

Na Tabela 3 apresentam-se os valores de atividade encontrados para ⁴⁰K e ¹³⁷Cs para os alimentos do presente trabalho e alguns resultados de atividades encontrados na literatura, para comparação.

As atividades medidas para o ¹³⁷Cs para todas as amostras estão dentro do limite mínimo de detecção.

Para o ^{40}K , verifica-se que os valores encontrados para soja em grão, farelo de soja e chá-mate do presente trabalho estão dentro do intervalo de atividade 704 – 2234 Bq/kg encontrado para os cogumelos^[12]. O valor da atividade de ^{40}K medida no presente trabalho para a soja em grão (745 Bq/kg) é comparável com aquele para a lentilha da referência [13] (650 Bq/kg) e, por outro lado, é superior aos valores da referência [4] para os cereais: soja de São Paulo (311 Bq/kg), arroz (14,7 Bq/kg) e feijão (434 Bq/kg) do Paraná e o trigo do Rio Grande do Sul (96 Bq/kg). Nota-se que estes últimos valores são inferiores àqueles da referência [13] para arroz (70,3 Bq/kg), trigo (150,8 Bq/kg) e lentilha (650 Bq/kg).

TABELA 3 – Resultados obtidos no presente trabalho e na literatura.

Alimento	Atividade (Bq/kg)		Referência
	^{40}K	^{137}Cs	
Soja em grão	745 ± 9,1	≤ 1,1	Presente trabalho
Farelo de soja	1473 ± 15	≤ 1,3	Presente trabalho
Óleo de soja bruto	≤ 7,5	≤ 0,8	Presente trabalho
Óleo de soja degomado	≤ 7,8	≤ 0,9	Presente trabalho
Óleo de soja comercial	≤ 8,8	≤ 1,0	Presente trabalho
Açúcar sulfitado	≤ 8,6	≤ 1,0	Presente trabalho
Bala	≤ 8,8	≤ 1,0	Presente trabalho
Chá-mate	965 ± 42	≤ 2,8	Presente trabalho
Cacau, grãos, cereais, açúcar, manteiga	-	< 1,5	[3]
Frutas	-	< 9,0	[2]
Alho	-	27	[2]
Pipoca	-	23	[2]
Cogumelos	704 - 2234	3 - 714	[12]
Leite em pó	497	-	[1]
Chocolate	125	200	[1]
Leite em pó	475	5,1 – 7,3	[5]
Farinha de centeio	-	2,7 ± 1,2	[14]
Farinha de trigo	-	< 1,0	[14]
Cogumelos	-	6110 ± 430	[14]
Arroz	70,3	-	[13]
Trigo	150,8	-	[13]
Batata	166,7	-	[13]
Lentilha	650	-	[13]
Soja	311	< 0,13	[4]
Feijão	434	< 0,29	[4]
Trigo	96	< 0,07	[4]
Arroz	14,7	< 0,04	[4]

IV. CONCLUSÕES

Um dos resultados mais interessantes encontrados neste trabalho foi a variação da atividade de ^{40}K nas etapas da soja. Verificou-se que a soja em grão apresenta uma atividade de 745 ± 9,1 Bq/kg de ^{40}K e após seu processamento há uma grande variação nesse valor. O farelo concentra e praticamente dobra a sua atividade, aumentando para 1473 ± 15 Bq/kg, enquanto na fase de óleo essas taxas são bastante

reduzidas: ≤ 7,5 Bq/kg para o óleo bruto, ≤ 7,8 Bq/kg para o óleo degomado e ≤ 8,8 Bq/kg para o óleo comercial.

O açúcar sulfitado e bala de hortelã apresentaram atividades para o ^{40}K respectivamente de ≤ 8,6 Bq/kg e ≤ 8,8 Bq/kg.

O chá-mate apresentou atividade de 965 ± 42 Bq/kg para o ^{40}K .

O valor da atividade do ^{137}Cs medido para todas as amostras ficou no limite mínimo de detecção, valor comparável com os variados alimentos da literatura citados na Tabela 3 e bastante inferior aos limites observados no Brasil para as atividades de ^{134}Cs e ^{137}Cs ^[15] (máximo de 600 Bq/kg).

Foi verificada a influência da auto-atenuação da amostra e sua variação com a densidade, tornando-se necessária a correção no cálculo das atividades.

O ^{40}K não apresenta cascata por ser uma linha única, portanto não foi necessária a correção soma-coincidência.

REFERÊNCIAS

[1] Duric, G. & Popovic, D. **Gamma Contamination Food Factors for Milk Powder and Whey**. Acta Veterinária, Vol. 47, pp 247-252, 1997.

[2] Cooper, E. L. **Radioactivity in Food and Total Diet Samples Collected in Selected Settlements in the USSR**. J. Environ. Radioactivity, Vol. 17, pp 147-157, 1992.

[3] Darko, E. O., Schandorf, C.; Yeboah, J. **Study of Caesium Contamination in Foodstuffs in Ghana after the Chernobyl Nuclear Accident**. Radiation Protection Dosimetry, Vol. 67, Nº 3, pp 211-214, 1996.

[4] Venturini, L. & Sordi, G. A. A. **Radioactivity in and committed effective dose from some Brazilian foodstuffs**. Health Physics, Vol. 76: (3), pp 311-313, 1999.

[5] Melquiades, F. L. & Appoloni, C. R. **Radiation of Powdered Milk Produced at Londrina, PR, Brazil**. Radiation Physics and Chemistry, Vol 61, pp 691-692, 2001.

[6] IAEA 295 - International Atomic Energy Agency, **Measurements of Radionuclides in Food and the Environment**. Technical Reports Series 295, Vienna, Fev. 1989.

[7] Venturini, L. & Nisti, M. B. **Correção de Auto-Absorção na Espectrometria Gama de Amostras Ambientais**. XI ENFIR/IV ENAN. Joint Nuclear Conference, Poços De Caldas, MG – BR; 1997.

[8] Boshkova, T.; Minev, L. **Corrections for Self-Attenuation in Gamma-Ray Spectrometry of Bulk Samples**. Applied Radiation and Isotopes, Vol 54, pp 777-783, 2001.

[9] Debertin, K.; Ren, J. **Measurement of the Activity of Radioactive Samples in Marinelli Beakers**. Nuclear Instr. and Methods in Physics Research, Vol A278, pp 541-549, 1989.

[10] Park, T. S.; Jeon, W. J. **Measurement of Radioactive Samples in Marinelli Beakers by Gamma-Ray Spectrometry**. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol 193, Nº 1, pp 133-144, 1995.

[11] Firestone, R. B. **Table of Isotopes**, John Wiley & Sons, Inc., 1999.

[12] Vaszari, E. E., Tóth, V., Tarján, S. **Determination of Radioactivities of some Species of Higher Fungi**. J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters 165 (6), pp 345-350, 1992.

[13] Ramachandran, T. V.; Mishra, U. C. **Measurement of Natural Radioactivity Levels in Indian Foodstuffs by Gamma Spectrometry**. Applied Radiation Isotopes, Vol 40, Nº 8, pp 723-726, 1989.

[14] Hoshi M. et al. **Fallout Radioactivity in Soil and Food Samples in the Ukraine: Measurements of Iodine, Plutonium, Cesium and Strontium Isotopes**. Health Physics, Vol 67, Nº 2, 1994.

[15] CNEN-NE – 3.01. Diretrizes Básicas de Radioproteção, 1988.

ABSTRACT

This work deals with radioactive traces measurements in foodstuffs produced at the state of Paraná. The measured foods were: sulfite treated sugar, tea, mint candy, soy in grain, soy crumb, gross soy oil, gum free soy oil and commercial refined soy oil. Measurements were carried out by gamma-ray spectrometry employing a HPGe detector with 10% of relative efficiency. The energy resolution of the ^{137}Cs 661.62 keV gamma line was 1.75 keV. The detector efficiency was measured using a ^{152}Eu certified source and IAEA-375 and IAEA-326 certified reference materials. Self-attenuation corrections were accomplished with support from literature results. The most important activity observed was that of ^{40}K , whose value measured for soy in natura was 745.0 ± 9.1 Bq/kg and for the crumb soy 1473 ± 15 Bq/kg. The measured activities of the several analyzed foods were compatible with the values expected for non contaminated environmental samples, except for soy crumb, whose ^{40}K activity was approximately 50% higher than the activity observed for the grain *in natura*.