



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

TESIS DOCTORAL:

DETERMINACIÓN Y SEGUIMIENTO DE ¹³¹I, ²¹⁰Po Y OTROS RADIONUCLEIDOS EN DIFERENTES ENTORNOS LABORALES

Presentada por Fernando Jiménez Barredo
para optar al grado de
Doctor por la **Universidad de Valladolid**

Dirigida por:

Dr. Luis Debán Miguel
Departamento de Química Analítica
Universidad de Valladolid

Dr. Rafael Pardo Almudí
Departamento de Química Analítica
Universidad de Valladolid

Dra. Marta García – Talavera San Miguel
Consejo de Seguridad Nuclear

LUIS DEBÁN MIGUEL

Profesor Titular de Química Analítica de la Universidad de Valladolid

RAFAEL PARDO ALMUDÍ

Catedrático de Química Analítica de la Universidad de Valladolid

MARTA GARCÍA - TALAVERA SAN MIGUEL

Técnico del Consejo de Seguridad Nuclear

CERTIFICAN

Que la presente memoria titulada "**Determinación y Seguimiento de ^{131}I , ^{210}Po y otros Radionucleidos en Diferentes Entornos Laborales**" ha sido realizada bajo nuestra dirección por **Fernando Jiménez Barredo**, en el Departamento de Química Analítica y el Laboratorio de Investigación en Baja Radiactividad de la Universidad de Valladolid, por lo que autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Valladolid, 14 de abril de 2010

Fdo:

Luis Debán Miguel

Fdo:

Rafael Pardo Almudí

Fdo:

Marta García - Talavera San Miguel

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis ha sido realizada en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid. La mayor parte de la etapa experimental se desarrolló en el Laboratorio de Investigación en Baja Radiactividad “Jose C. Nalda” de la Universidad de Valladolid

Quiero expresar mi agradecimiento a quienes, de alguna manera, ayudaron en la realización de esta tesis, en particular:

A mis directores: Luis Debán, Rafael Pardo y Marta García – Talavera; por su constante ayuda, tiempo, dedicación, trabajo y la confianza depositada. Sin ellos, esta tesis no hubiera sido posible.

A Jose C. Nalda, fundador del Laboratorio de Investigación en Baja Radiactividad – LIBRA – por haber contado conmigo para tratar de hacer posible aquel Proyecto, del que emana esta tesis.

Al resto de profesores y compañeros del Departamento y del LIBRA que me han apoyado durante todo este tiempo.

A José Ramón García – Talavera, Paloma García – Talavera y resto del personal del Servicio de Medicina Nuclear del Hospital Clínico Universitario de Salamanca.

A Silvia Prada, responsable de proceso de la Estación Depuradora de Valladolid, a todo el personal de la EDAR y a la Agencia Energética Municipal de Valladolid.

A mi padre, Lucía, Alejo y a Mariví.

A Raúl López y Silvia Morales.

A Víctor Peña, Miriam Pequeño, Susana Plaza, Laura Monge y David Baza.

A mi padre

A Mariví

Índice

INDICE	1
Capítulo 1	
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	17
1.1. INTRODUCCIÓN	19
1.2. FUNDAMENTOS DE LA RADIATIVIDAD	22
1.2.1. TIPOS DE RADIACIONES	22
1.2.2. PRINCIPIOS FÍSICOS DE LA RADIATIVIDAD	26
1.2.2.1. LEY DE DESINTEGRACIÓN RADIATIVA	26
1.2.2.2. EQUILIBRIO RADIATIVO	27
1.2.3. DOSIMETRÍA DE LAS RADIACIONES	28
1.2.3.1. MAGNITUDES Y UNIDADES	28
1.2.3.2. EFECTOS DE LA EXPOSICIÓN A LA RADIATIVIDAD	30
1.2.4. EXPOSICIÓN A LA RADIACIÓN IONIZANTE ASOCIADA A PRÁCTICAS NO NUCLEARES	31
1.2.4.1. USO HOSPITALARIO DE LAS RADIACIONES IONIZANTES	31
1.2.4.2. EXPOSICIÓN A LA RADIACIÓN IONIZANTE DE ORIGEN NATURAL ASOCIADA A OTRAS ACTIVIDADES	36
1.3. OBJETIVOS	40
1.4. REFERENCIAS	42

Capítulo 2

^{131}I EN CENTROS DE MEDICINA NUCLEAR	47
2.1. INTRODUCCIÓN	49
2.1.1. INTRODUCCIÓN	49
2.1.2. ANTECEDENTES	50
2.1.3. FORMAS DE EXPOSICIÓN	51
2.1.4. USO DE ^{131}I EN CENTROS DE MEDICINA NUCLEAR.	52
2.1.5. PRESENCIA DEL ^{131}I EN AMBIENTE DE TRABAJO	55
2.1.6. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LA ESPECTROMETRÍA DE CENTELLEO LÍQUIDO	58
2.1.6.1. FUNDAMENTO DE LA TÉCNICA	58
2.1.6.2. DISOLVENTES Y CENTELLEADORES	59
2.1.6.3. INSTRUMENTACIÓN	60
2.1.6.4. INTERFERENCIAS EN LA MEDIDA	61
2.1.6.4.1. Extinción o Quenching	61
2.1.6.4.2. Luminiscencia	62
2.1.6.4.3. Fondo radiactivo	62
2.2. OBJETIVOS	63
2.3. MATERIALES Y REACTIVOS	64
2.3.1. EQUIPOS	64
2.3.2. MATERIALES Y REACTIVOS	65

2.4. EXPERIMENTAL	67
2.4.1. TOMA Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	67
2.4.2. ANÁLISIS POR CENTELLEO LÍQUIDO – LSC, PUESTA A PUNTO DEL MÉTODO DE MEDIDA	68
2.4.2.1. CENTELLEADOR	68
2.4.2.2. QUIMIOLUMINISCENCIA	68
2.4.2.3. TIEMPO DE CONTAJE	68
2.4.2.4. SELECCIÓN DE LAS VENTANAS ENERGÉTICAS DE CONTAJE	69
2.4.2.5. EFICIENCIA EN LA DETECCIÓN DEL ^{131}I POR CENTELLEO LÍQUIDO	71
2.4.2.6. DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE CAPTACIÓN DE ^{131}I	73
2.4.2.6.1. <i>Generación de concentraciones conocidas de ^{131}I en aire</i>	73
2.4.2.6.2. <i>Cálculo del factor de eficiencia f</i>	75
2.4.2.7. CÁLCULO DE LA ACTIVIDAD MÍNIMA DETECTABLE	78
2.4.3. DETERMINACIÓN EN MUESTRAS REALES HOSPITALARIAS	79
2.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	83
2.5.1. ^{131}I EN LA HABITACIÓN: DIFERENTE PACIENTE, IDÉNTICAS DOSIS	83
2.5.2. ^{131}I EN LA HABITACIÓN EN FUNCIÓN DE LA DOSIS ADMINISTRADA AL PACIENTE	87

2.5.3. APLICACIÓN DEL MÉTODO AL AMBIENTE HOSPITALARIO DENTRO DEL SERVICIO DE MEDICINA NUCLEAR	88
2.5.3.1. RESULTADOS EN DIFERENTES AMBIENTES DE MUESTREO	88
2.5.3.2. ESTIMACIÓN DE LAS DOSIS RECIBIDAS POR LOS TRABAJADORES DEBIDA A LA INHALACIÓN DE ^{131}I	92
2.6. CONCLUSIONES	96
 Capítulo 3	
^{131}I Y OTROS RADIONUCLEIDOS EN UNA ESTACIÓN DEPURADORA DE AGUAS RESIDUALES	103
3.1. INTRODUCCIÓN	105
3.1.1. INCORPORACIÓN DE ^{131}I AL MEDIO AMBIENTE A TRAVÉS DE VERTIDOS A LA RED PÚBLICA	105
3.1.2. DESCRIPCIÓN DE LA EDAR DE VALLADOLID	109
3.1.2.1. LÍNEA DE AGUA	110
3.1.2.2. LÍNEA DE FANGOS	111
3.1.2.3. LÍNEA ENERGÉTICA	112
3.1.3. ^{131}I EN MUESTRAS MEDIOAMBIENTALES	113
3.1.4. ESPECTROMETRÍA GAMMA	114
3.2. OBJETIVOS	118
	119

3.3. MATERIALES Y REACTIVOS

3.3.1. EQUIPOS	119
3.3.2. MATERIALES, PATRONES Y REACTIVOS	120

3.4. EXPERIMENTAL

3.4.1. ANÁLISIS DE LODOS DE DEPURADORA Y AGUAS RESIDUALES POR ESPECTROMETRÍA GAMMA	122
--	-----

3.4.1.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	122
--------------------------------------	-----

3.4.1.1.1. <i>Lodos</i>	122
-------------------------	-----

3.4.1.1.2. <i>Aguas residuales</i>	122
------------------------------------	-----

3.4.1.2. ANÁLISIS ESPECTROMÉTRICO	123
-----------------------------------	-----

3.4.1.2.1. <i>Fondo radiactivo.</i>	123
-------------------------------------	-----

3.4.1.2.2. <i>Identificación del fotopico de interés y cálculo del área del pico.</i>	123
---	-----

3.4.1.2.3. <i>Eficiencia de la detección.</i>	125
---	-----

3.4.1.2.4. <i>Determinación de la actividad de la muestra medida</i>	127
--	-----

3.4.1.3. VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE MEDIDA POR ESPECTROMETRÍA GAMMA	128
---	-----

3.4.1.3.1. <i>Actividad mínima detectable</i>	128
---	-----

3.4.1.3.2. <i>Repetitividad.</i>	129
----------------------------------	-----

3.4.1.3.3. <i>Reproducibilidad</i>	129
------------------------------------	-----

3.4.2. ANÁLISIS DE LAS AGUAS RESIDUALES POR LSC	130
---	-----

3.4.2.1. PUESTA A PUNTO DEL MÉTODO	131
------------------------------------	-----

3.4.2.1.1. <i>Tipo y proporción de centelleador</i>	131
---	-----

3.4.2.1.2. <i>Decaimiento de la quimioluminiscencia</i>	131
---	-----

3.4.2.1.3. <i>Establecimiento del tiempo de contaje</i>	132
---	-----

3.4.2.1.4. <i>Tratamiento de la muestra</i>	132
---	-----

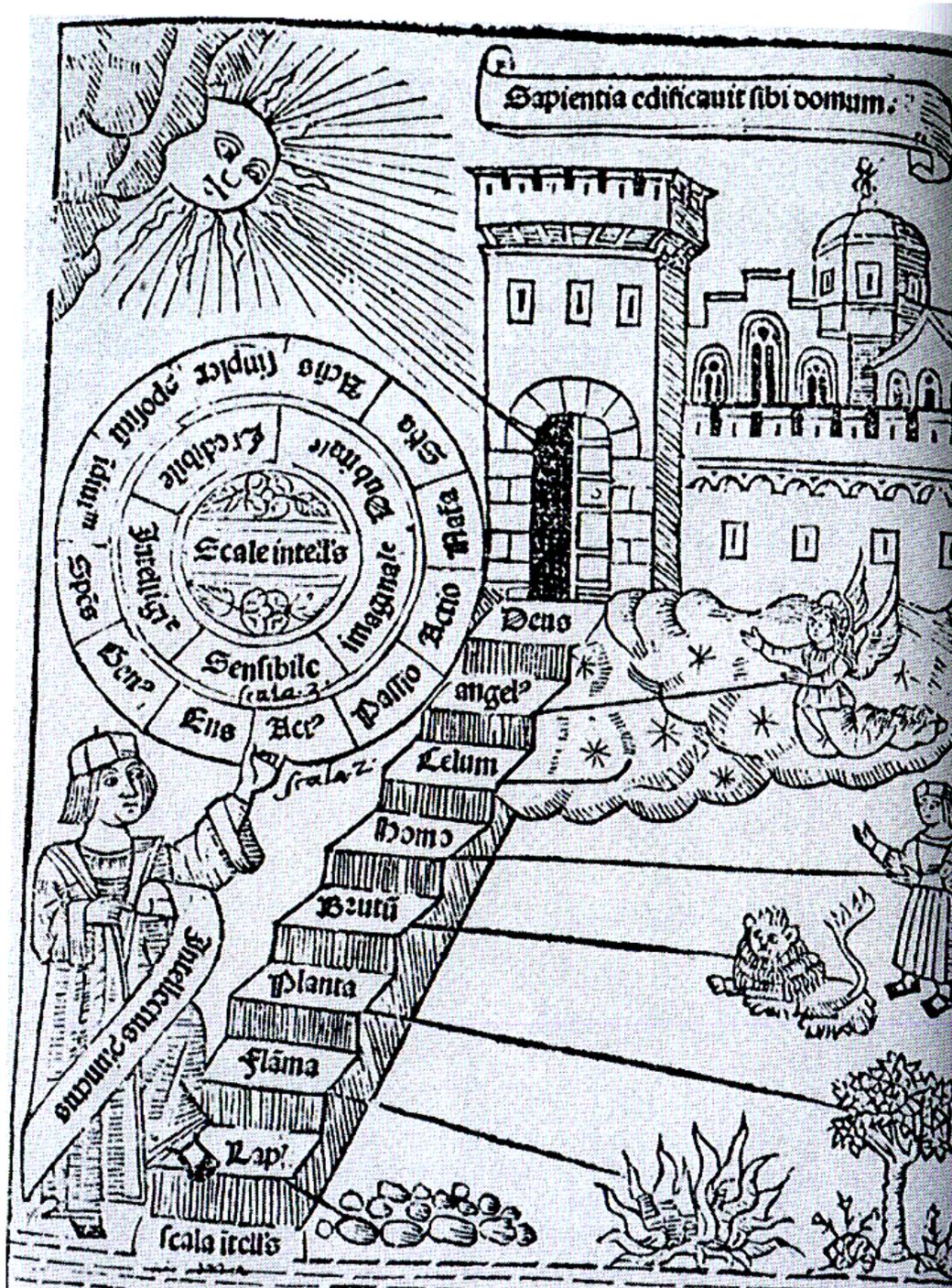
3.4.2.1.5. <i>Determinación de la eficiencia de contaje</i>	134
---	-----

3.4.2.1.6. <i>Cálculo del factor de recuperación y mínima cantidad detectable</i>	136
3.4.2.2. DETERMINACIÓN EN MUESTRAS REALES. COMPARACIÓN DE MÉTODOS	137
3.4.3. ANÁLISIS DE COMPONENTES IÓNICOS INORGÁNICOS MAYORITARIOS EN AGUAS RESIDUALES MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO	139
3.4.3.1. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO	139
3.4.3.2. TIEMPOS DE RETENCIÓN	139
3.4.3.3. LÍMITES DE DETECCIÓN	139
3.4.4. PARÁMETROS MEDIDOS POR LA ESTACIÓN DEPURADORA DE AGUAS RESIDUALES	141
3.4.5. MUESTREO	142
3.4.5.1. LODOS	142
3.4.5.2. AGUAS RESIDUALES	142
3.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	143
3.5.1. PARÁMETROS OBTENIDOS EN LA EDAR	143
3.5.2. COMPONENTES IÓNICOS INORGÁNICOS	146
3.5.3. ^{131}I EN AGUAS RESIDUALES URBANAS.	148
3.5.3.1. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS	148
3.5.3.2. CORRELACIÓN DEL ^{131}I CON OTROS COMPONENTES DEL AGUA RESIDUAL	150
3.5.4. RADIONUCLEIDOS EN LODOS GENERADOS EN EL PROCESO DE DEPURACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES URBANAS.	161

3.5.4.1. CARACTERIZACIÓN RADIOLÓGICA DE LOS LODOS SECOS	161
3.5.4.2. SEGUIMIENTO DEL CONTENIDO EN ^{131}I EN LODOS SECOS PROVENIENTES DE LA EDAR DE VALLADOLID	164
3.5.4.3. ^{131}I COMO PARÁMETRO DE CONTROL DE LA POLUCIÓN RADIATIVA LOCAL	172
3.5.4.4. EXPOSICIÓN RADIATIVA	179
3.6. CONCLUSIONES	183
3.7. REFERENCIAS	184
Capítulo 4	
RADIONUCLEIDOS EN FERTILIZANTES AGRÍCOLAS	191
	193
4.1. INTRODUCCIÓN	
4.1.1. INTRODUCCIÓN.	193
4.1.2. RADIONUCLEIDOS EN LOS FERTILIZANTES	198
4.1.3. MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ^{210}Po EN MUESTRAS MEDIO AMBIENTALES	204
4.1.4. FUNDAMENTOS DE ESPECTROMETRÍA ALFA.	206
4.2. OBJETIVOS	210
4.3. MATERIALES Y REACTIVOS	211

4.3.1. EQUIPOS	211
4.3.2. MATERIALES, REACTIVOS Y PATRONES	
4.3.2.1. MATERIALES	212
4.3.2.2. REACTIVOS Y PATRONES	212
4.3.2.2. MUESTRAS	213
4.3.2.2.1. <i>Muestras de fertilizantes</i>	213
4.3.2.2.2. <i>Muestras de suelos para la caracterización radiológica</i>	213
4.3.2.2.3. <i>Muestras de suelo para lixiviados</i>	213
4.4. EXPERIMENTAL	215
4.4.1. ANÁLISIS DE RADIONUCLEIDOS EN SUELOS POR ESPECTROMETRÍA GAMMA	215
4.4.2. DETERMINACIÓN DE COMPONENTES IÓNICOS EN LIXIVIADOS DE SUELOS POR CROMATOGRAFÍA IÓNICA.	215
4.4.3. PUESTA A PUNTO DE UN MÉTODO PARA DETERMINAR ^{210}Po MEDIANTE ESPECTROMETRÍA ALFA.	215
4.4.3.1. SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE MEDIDA	216
4.4.3.2. CALIBRACIÓN EN ENERGÍA	216
4.4.3.3. CALIBRACIÓN EN EFICIENCIA	217
4.4.3.4. MEDIDA DE LA ACTIVIDAD DE ^{210}Po EN LAS MUESTRAS	218
4.4.3.5. ELECCIÓN Y ACONDICIONAMIENTO DE LOS DISCOS DE NÍQUEL	218
4.4.3.6. DEPOSICIÓN DEL POLONIO SOBRE LOS DISCOS DE NÍQUEL	219

4.4.3.7. TOMA Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE SUELOS Y FERTILIZANTES PARA EL ANÁLISIS DE ^{210}Po	221
4.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	223
4.5.1. LÍMITES CARACTERÍSTICOS DEL MÉTODO DE ANÁLISIS DE ^{210}Po	223
4.5.2. ANÁLISIS	224
4.5.2.1. FERTILIZANTES	224
4.5.2.2. LIXIVIADOS	225
4.5.2.3. SUELOS	232
4.6. CONCLUSIONES	242
4.7. REFERENCIAS	243
Anexos	255
ANEXO 1	
Esquemas de la producción industrial de fertilizantes.	257
ANEXO 2	
Ejemplos de espectros de radiación alfa	263
ANEXO 3	
Ejemplos de espectros de radiación gamma.	277
ANEXO 4	
Ejemplos de espectros de centelleo líquido	309



Ramón Llull, De nova Logica, 1512.

El intelecto se encuentra al pie de la escala de la creación. Pasando por el reino mineral, vegetal, animal, humano y angélico, conduce a Dios, donde Sophia (la sabiduría) ha construido su morada. Esto, que se indica en la parte superior del dibujo, es precisamente el lema de la Universidad de Valladolid:

Sapientia edificavit sibi domum

El personaje que representa el intelecto tiene un instrumento que le permite subir y bajar los escalones: se trata de un disco, el *ars generalis*, compuesto de unos atributos que, combinados entre ellos, permite contestar a todas las preguntas posibles y averiguar nuevas cuestiones.

Figura tomada de: Alexander Roob. "El museo hermético. Alquímica y mística", Taschen GmbH, 2006.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. INTRODUCCIÓN

La radiactividad es un fenómeno presente desde el inicio del Universo; la propiedad de ciertos elementos de modificarse espontáneamente emitiendo radiaciones se conoce como radiactividad natural. Algunos de esos elementos ya han desaparecido, transformándose en isótopos estables. Sin embargo otros siguen siendo radiactivos, continuando una serie de transformaciones que deben llevarlos hacia la estabilidad.

Poco más de un siglo ha transcurrido desde que, en 1896, Henry Becquerel descubriera los “rayos uránicos” o “rayos B”, una radiación de características similares a los Rayos X, pero que a diferencia de estos, eran desviados por los campos eléctricos y magnéticos. Algunos años más tarde, el matrimonio Curie profundiza en los estudios realizados por Becquerel aislando nuevos elementos químicos con propiedades radiactivas; por sus trabajos recibieron Marie y Pierre Curie junto con Becquerel el Premio Nobel de Física en 1903. Anteriormente, en 1902, los británicos E. Rutherford y F. Soddy habían demostrado que cuando un núcleo radiactivo emite partículas alfa o beta, se transforma en otro núcleo diferente. Posteriormente, Frédéric Joliot e Irène Joliot-Curie, 1934, logran el primer isótopo artificial, con lo que inician la obtención de una serie de elementos radiactivos, ahora indispensables en múltiples campos de la ciencia e industria moderna. Por sus trabajos recibieron el Premio Nobel de Química en 1935.

Durante los años treinta, los trabajos sobre radiactividad se intensifican, siendo los estudios sobre las reacciones en cadena para la utilización de la fisión nuclear en la generación de energía, los que captan el interés de los científicos. Otto Hahn y Fritz Strassmann descubrieron la fisión nuclear en 1938. A partir de aquí y, dada la situación de la época, los estudios se dirigen hacia la aplicación bélica. La fisión nuclear comenzó a utilizarse como fuente de generación masiva de energía a

partir de los años cincuenta, representando actualmente un 16 % de la producción de electricidad a nivel mundial.

El descubrimiento de la radiactividad ha sido, sin embargo, determinante para el desarrollo de múltiples disciplinas científicas, desde la física nuclear hasta la biología o la historia. Muchas de estas aplicaciones son tales gracias al uso de radionucleidos artificiales, especialmente en el campo de la medicina, tanto con fines terapéuticos como de diagnóstico; pero existen muchas otras aplicaciones, como se detalla en el siguiente cuadro.

- *Ingeniería aeronáutica y espacial:* pilas para equipos de uso remoto o en lugares inaccesibles, tales como sondas planetarias o sistemas de navegación.
- *Control de procesos industriales:* radiotrazadores, gammagrafía industrial.
- *Síntesis de materiales:* catalizador en la polimerización de monómeros con dobles enlaces.
- *Datación y antropología forense:* termoluminiscencia, análisis de ^{14}C y de ^{40}K .
- *Industria alimentaria:* irradiación de alimentos como biocida, conservante y en tecnología alimentaria.
- *Medicina:* radioterapia, radiodiagnóstico, medicina nuclear, radiocirugía.
- *Veterinaria:* radiovacunas.
- *Biología:* estudios en oncología, biología celular, investigación genética.
- *Agricultura:* control de plagas.
- *Medio Ambiente:* radiotrazadores geológicos (p.e. tritio), determinación de polución atmosférica, estudios geológicos y geomineros.
- *Seguridad:* detectores de humo, pararrayos (ya en desuso), dosimetría, control de accesos, control de mercancías.
- *Análisis físico químicos:* Determinación de humedad en suelos, etc.

Es especialmente importante el uso médico de las radiaciones ionizantes, ya que a nivel mundial representa, tras la radiación natural, la principal fuente de exposición radiactiva del ser humano (Fig. 1.1) ocupando incluso el primer puesto en los países industrializados. La radiactividad natural también está presente en el interior del cuerpo humano ya que tanto los alimentos y el agua que tomamos, como el aire que respiramos contienen átomos naturalmente radiactivos.

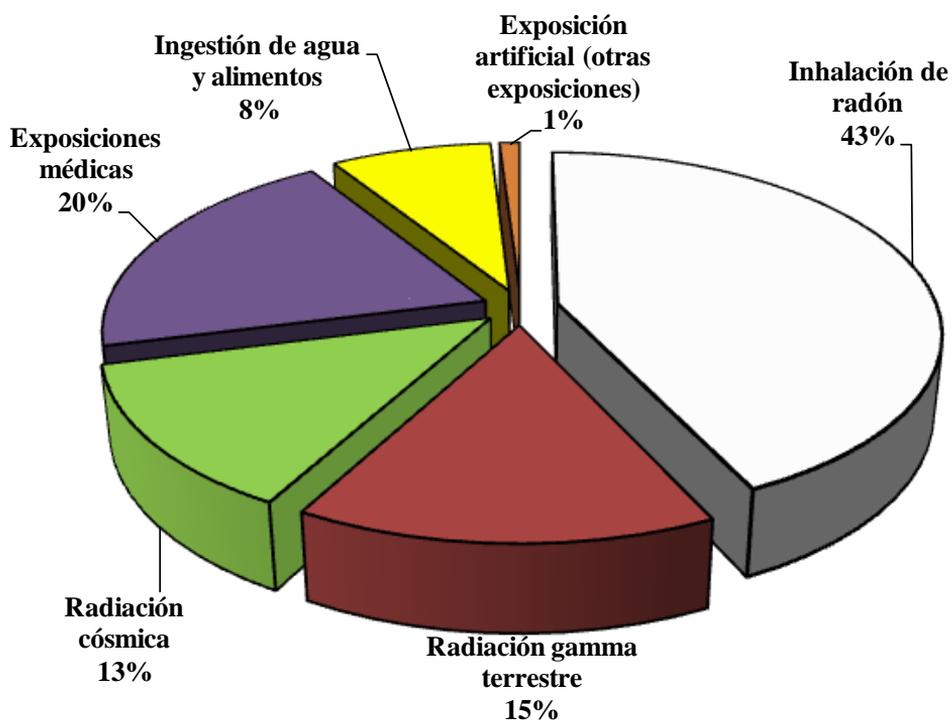


Fig.1.1. Distribución de la dosis anual media de radiación ionizante a la que está expuesta la población mundial, en función de su origen (UNSCEAR, 2000).

1.2. FUNDAMENTOS DE LA RADIATIVIDAD

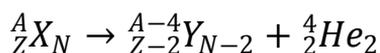
1.2.1. TIPOS DE RADIACIONES

La radiactividad es un fenómeno que se da en determinados núcleos atómicos considerados inestables respecto a las fuerzas que los gobiernan. Estos núcleos, denominados “padre” tienden a estabilizarse emitiendo energía y/o partículas y originando un núcleo “hijo” distinto al original cuyas características dependen del tipo de reacción, núcleo de origen y de sus características, pudiendo resultar que a su vez sea también inestable. Este fenómeno se denomina decaimiento radiactivo. La radiación emitida puede interactuar con el entorno, cediendo parte de la energía y provocando ionizaciones de átomos.

Inicialmente se distinguieron tres tipos de radiaciones en función de la desviación de su trayectoria al atravesar un campo eléctrico, determinando posteriormente su velocidad, la relación q/m entre su carga y su masa y su posible naturaleza. Estos tipos de tipos de radiación son:

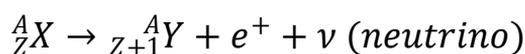
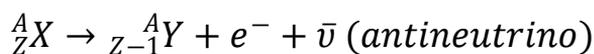
- Partículas alfa (núcleos de helio).
- Partículas beta (electrones y positrones).
- Radiación gamma, de naturaleza electromagnética.

El proceso de desintegración alfa supone la pérdida por parte del núcleo de la masa equivalente a dos protones y dos neutrones debido a la repulsión coulombiana entre esta partícula y el núcleo. El proceso esquematizado es el siguiente:



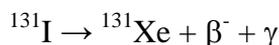
La energía de las partículas alfa emitidas por los radionucleidos naturales, se extiende entre unos 2 MeV y unos 9 MeV. Los espectros de emisión energética de las partículas alfa son discretos. La probabilidad de transición es exponencialmente dependiente de la energía de excitación. Estas partículas producen principalmente ionización de los átomos del medio, en un entorno muy cercano al origen de la emisión radiactiva.

En el proceso de desintegración beta pueden emitirse un electrón y un antineutrino (desintegración β^-), o bien un positrón y un neutrino (desintegración β^+). De manera simplificada, se puede decir que se trata de un proceso de transformación de un protón en un neutrón o viceversa, con la emisión de la partícula beta, cargada, y un neutrino o antineutrino, que apenas interacciona con la materia:



Las partículas beta no son monoenergéticas debido a que el reparto de energía se produce por un proceso a tres cuerpos. Por ello, proporcionan un espectro continuo de emisión desde el orden del keV hasta algunos MeV. Esta radiación típicamente produce una ionización directa o una excitación de los átomos del medio y además, en el caso de las partículas beta de alta energía, la emisión de radiación de frenado (Bremsstrahlung).

La radiación gamma consiste en radiación electromagnética proveniente del núcleo, y de una energía de entre 0.1 a 10 MeV, característico de las diferencias de energía entre los estados nucleares excitados y el estado fundamental. Esta radiación está relacionada con las anteriores, ya que es habitual que cuando un núcleo emite una partícula alfa o beta, el hijo quede en un estado excitado de energía, y se produzcan las emisiones gamma correspondientes. Este es el caso del ${}^{131}\text{I}$, un núcleo emisor beta, cuyo esquema de decaimiento es:



El ^{131}I decae a emitiendo radiación beta, y obteniendo ^{131}Xe en distintos estados excitados. Éste, para alcanzar su estado fundamental, emite radiación gamma. El esquema de desintegración de la figura 1.2. ilustra este hecho apareciendo las posibles emisiones beta que pueden darse y las siguientes emisiones gamma a la que darían lugar. En la tabla 1.1. se muestran las posibles emisiones radiactivas del proceso de decaimiento del ^{131}I a ^{131}Xe .

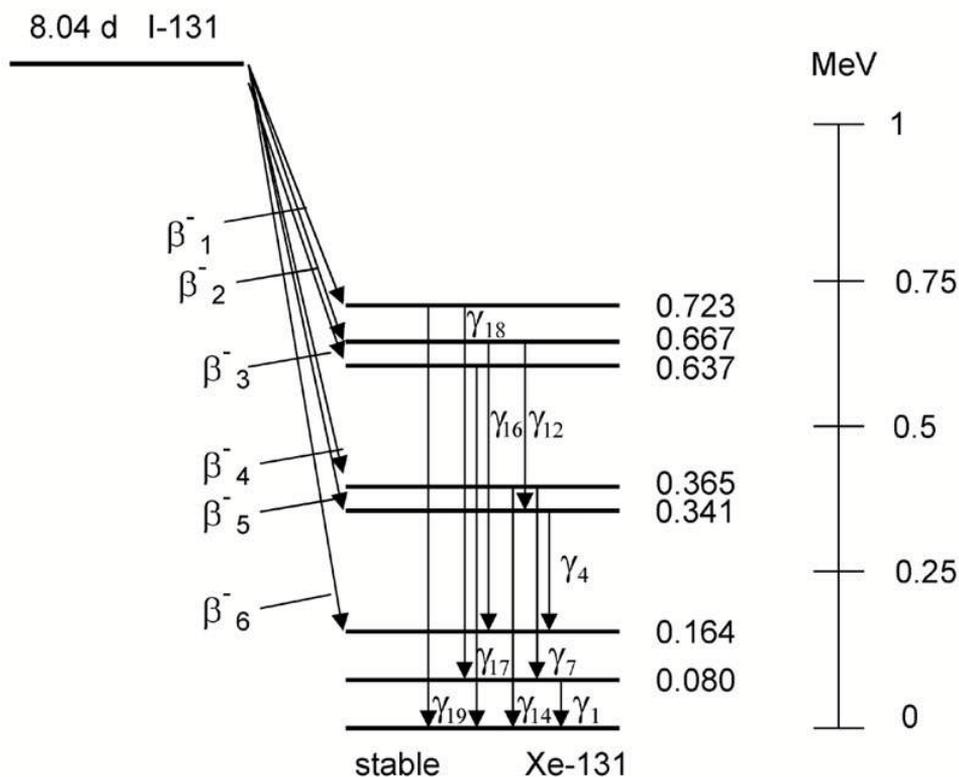


Fig. 1.2. Esquema de desintegración del ^{131}I . Se muestra el decaimiento beta a ^{131}Xe y la estabilización del núcleo con emisiones gamma.

Tabla 1.1. Principales productos de emisión del proceso de desintegración del ^{131}I

Productos de emisión beta			
	Energía máxima (keV)	Energía media (keV)	Probabilidad (%)
β_1	248	70	2.1
β_2	304	87	0.63
β_3	334	97	7.36
β_4	606	192	89.3
β_5	630	200	0.1
β_6	807	283	0.4
Energías de emisión gamma			
	Energía de emisión (keV)		Probabilidad (%)
γ_1	4.11		0.6
γ_2	29.46		1.35
γ_3	29.78		2.50
γ_4	33.60		0.89
γ_5	80.18		2.62
γ_6	177.21		0.26
γ_7	284.30		6.05
γ_8	325.78		0.25
γ_9	329.39		0.23
γ_{10}	364.51		81.16
γ_{11}	502.99		0.36
γ_{12}	636.97		7.26
γ_{13}	642.70		0.22
γ_{14}	722.89		1.80

1.2.2. PRINCIPIOS FÍSICOS DE LA RADIATIVIDAD

1.2.2.1. LEY DE DESINTEGRACIÓN RADIATIVA

Resulta imposible predecir cuando un átomo se desintegrará; solo se puede afirmar la probabilidad con que esto ocurra en un determinado intervalo de tiempo, la cual determina el ritmo o la rapidez con que el radionucleido se desintegra. Esa probabilidad es característica de cada radionucleido, y se expresa mediante la constante de desintegración λ . De esta consideración, y de los resultados experimentales que indican que la actividad de una sustancia radiactiva pura disminuye exponencialmente con el tiempo se deduce la Ley de Desintegración Radiactiva:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.1)$$

Siendo λ la constante de desintegración, que indica la densidad de probabilidad de desintegración, por unidad de tiempo, N el número de átomos de un radionucleido en un instante t y N_0 el número de átomos en el instante inicial.

Se define el periodo de semidesintegración, T , de un elemento radiactivo como el tiempo necesario para que el número de átomos original se reduzca a la mitad. Su valor se deduce de la ecuación de la ley de desintegración nuclear teniendo en cuenta que cuando $t = T$; $N=N_0/2$:

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (1.2)$$

La vida media, τ , es otro parámetro que suele emplearse habitualmente. En una masa de átomos radiactivos y debido al carácter estadístico de la radiación, unos núcleos se desintegran muy rápido mientras otros viven un intervalo de tiempo muy grande. La vida media se calcula a partir del número de átomos desintegrados en un intervalo de tiempo comprendido entre t y $t+dt$:

$$dN = \lambda \cdot N \cdot dt \quad (1.3)$$

Resolviendo la ecuación,

$$\tau = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} t N_0 \lambda e^{-\lambda t} dt = \frac{1}{\lambda} \quad \Leftrightarrow \quad \tau = \frac{1}{\lambda} \quad (1.4)$$

La actividad, A, de una cantidad de radionucleido en un estado particular de energía se determina como:

$$A = \lambda N \quad (1.5)$$

Por lo que:

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t} \quad (1.6)$$

Su unidad en el Sistema Internacional es el Becquerel (Bq), aunque en algunas disciplinas se sigue empleando habitualmente la unidad tradicional curio (Ci). También es corriente expresar la actividad como actividad específica, en $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ o $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$.

1.2.2.2. EQUILIBRIO RADIATIVO

Este concepto es uno de los más importantes dentro de la radiactividad. Puede llegarse a dar que al decaer un radionucleido padre, 1, al correspondiente radionucleido hijo, 2, también radiactivo, se llegue a una situación en la que permanezca constante la relación entre sus actividades. En ese momento se dice que ambos se encuentran en condiciones de equilibrio radiactivo. Si se aplica la ley de decaimiento radiactivo para ambos:

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 \lambda_1 \quad (1.7)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 \lambda_1 - N_2 \lambda_2 \quad (1.8)$$

Teniendo en cuenta como condición inicial $N_1(t=0) = N_0$ y $N_2(t=0) = 0$, puede calcularse la actividad del hijo en función de la del padre. Cuando la actividad del hijo es mucho menor que la del padre, pueden realizarse unas aproximaciones para llegar a la expresión:

$$A_2 = A_1 \cdot (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (1.9)$$

Lo que quiere decir es que cuando el tiempo transcurrido es suficientemente mayor que la vida media de la especie 2, las actividades se igualan y así permanecen, encontrándose las actividades de ambos radionucleidos reguladas por la de la especie 1. Cuando el periodo de desintegración del padre es muy grande las actividades llegan a igualarse, alcanzándose la situación de equilibrio secular.

En el caso en el que el periodo de la especie 2 sea mayor que el de la especie 1, no se presentarán condiciones de equilibrio, y para un tiempo mayor que T_1 el hijo se desintegrará según su constante de desintegración λ_2 .

1.2.3. DOSIMETRÍA DE LAS RADIACIONES

1.2.3.1. MAGNITUDES Y UNIDADES

Una de las características esenciales de las radiaciones ionizantes es su capacidad de interaccionar con la materia cediendo parte o la totalidad de su energía (ICRP, 1990; ICRU, 1993). Estos procesos constituyen la base de los dosímetros utilizados en la práctica para la medida de la radiación.

La dosis absorbida, D , se define a partir de la diferencial de la energía media ($d\bar{e}$), impartida por la radiación ionizante a la materia en un elemento de diferencial de masa (dm):

$$D = \frac{d\bar{e}}{dm} \quad (1.10)$$

La unidad de dosis absorbida en el S. I. es el Gray (Gy).

Cantidades iguales de dosis absorbidas, promediadas en un órgano o tejido, pueden producir en el mismo efectos biológicos diferentes según el tipo de radiación que haya depositado dichas dosis absorbida. Por lo tanto, para comparar los efectos biológicos producidos por diferentes tipos de radiación, las dosis absorbidas se multiplican por el denominado factor de ponderación de la radiación, w_R . Se define así la dosis equivalente (H_T) como la dosis absorbida en el tejido u órgano T ponderada en función del tipo y la calidad de la radiación R:

$$H_{TR} = w_R \cdot D_{T,R} \quad (1.11)$$

En general, si el campo de radiación se compone de tipos y energías con distintos valores de w_R , la dosis equivalente viene dada por la fórmula:

$$H_T = \sum (w_R \cdot D_{T,R}) \quad (1.12)$$

Cuya unidad en el S.I. se denomina **Sievert (Sv)**.

Finalmente, cuando la exposición del organismo a la radiación no es uniforme, para la estimación de sus efectos hay que considerar la dosis absorbida por los distintos órganos en función de su radiosensibilidad, cuantificada por el factor de ponderación tisular w_T . Para ello se define la dosis efectiva, E, cuya unidad en el S.I. es el Sievert (Sv):

$$E = \sum_{T,R} w_T w_R D_{T,R} \quad (1.13)$$

Los factores w_R y w_T se encuentran tabulados en los anexos del Real Decreto 783/2001.

1.2.3.2. EFECTOS DE LA EXPOSICIÓN A LA RADIATIVIDAD

Los efectos biológicos de la radiactividad derivan de la interacción de ésta con las moléculas constituyentes de las células, fundamentalmente del ADN. Las lesiones que la radiación ionizante puede inducir en el ADN son muy diversas y el daño que pueden sufrir las células pueden ser más o menos severos en función de la tasa de dosis, tipo de radiación, presencia de otros agentes químicos radioprotectores o radiosensibilizadores, y condiciones de radiosensibilidad de la célula, principalmente el estado del ciclo celular y la propia radioresistencia de la célula.

Los efectos que las radiaciones pueden causar sobre los organismos se clasifican en efectos estocásticos y efectos deterministas. La gravedad de los efectos deterministas es proporcional a la dosis recibida, y solo aparecen a partir de una dosis umbral relativamente alta. Los efectos estocásticos, también llamados probabilísticos, presentan una gravedad independiente de la dosis y ocurren tras exposiciones moderadas o bajas a radiaciones ionizantes; si bien la gravedad no es independiente de la dosis, sí lo es la probabilidad de aparición de los efectos. El principal efecto somático estocástico es el desarrollo de distintos tipos de cáncer. Los efectos estocásticos hereditarios son muy variados e incluyen numerosos efectos genéticos directos e indirectos (BEIR V, 1990; Mothersill y Seymour, 2004).

El modelo dosis-respuesta vigente es un modelo lineal sin existencia de dosis umbral. Sin embargo, actualmente se están estudiando posibles desviaciones de este comportamiento, motivadas, por ejemplo, por la respuesta adaptativa de la célula tras su exposición radiactiva. Esta adaptación surge como consecuencia de la activación de los mecanismos de reparación celular tras la exposición a una dosis muy baja, de la misma manera que también lo hacen tras la exposición a otro tipo de agentes genotóxicos (Wolff, 1998, Asu Bhan Tikku, 2003).

1.2.4. EXPOSICIÓN A LA RADIACIÓN IONIZANTE ASOCIADA A PRÁCTICAS NO NUCLEARES

1.2.4.1. USO HOSPITALARIO DE LAS RADIACIONES IONIZANTES

Las actividades relacionadas con la sanidad son las que normalmente producen una mayor contribución a la exposición radiactiva sobre las personas. Esto es debido al uso frecuente que los hospitales hacen de sustancias radiactivas artificiales. Los principales campos médicos que hacen uso de las radiaciones son:

Radiodiagnóstico: los rayos X constituyen no sólo la primera aplicación médica de las radiaciones ionizantes sino la primera fuente de radiación artificial. Las energías utilizadas varían entre los 27 y 150 keV en función del tipo de técnica que se utilice.

Radioterapia: se utiliza con fines terapéuticos. En la radioterapia externa la fuente de radiación está alejada del paciente y se utilizan haces de irradiación de alta energía y gran capacidad de penetración tisular. Las unidades de cobalto (fotones de 1.25 MeV), los aceleradores lineales (fotones de más de 4 MeV y electrones de más de 6 MeV), los ciclotrones y los sincrotrones (protones) son los dispositivos utilizados para generar radiación externa. La braquiterapia o radioterapia interna utiliza material radiactivo dentro del tumor o en tejidos circundantes. Las fuentes radiactivas utilizadas son radioisótopos de baja/moderada energía y limitada penetración tisular.

Medicina Nuclear: utiliza fuentes radiactivas no encapsuladas, que son administradas al paciente con fines de diagnóstico o terapéutico. El primero es el más extendido y hace uso fundamentalmente de emisores beta-gamma.

Radioinmunoanálisis (RIA): se trata de un método de gran sensibilidad utilizado para la cuantificación de la concentración sérica de hormonas, enzimas, vitaminas, marcadores tumorales, etc.

Cirugía: de malformaciones arteriovenosas y cirugía en el cerebro. Se emplean fundamentalmente radiación gamma y aceleradores especiales de partículas, con colimación muy precisa del haz (“*Gamma Knife*”).

El uso de isótopos radiactivos sobre el paciente se efectúa de distintas formas. Así, pueden administrarse por vía intravenosa (iv), intra arterial (ia), intramuscular (im), oral, por inhalación o bien como irradiadores externos al paciente.

De entre todas las prácticas médicas anteriormente indicadas, la medicina nuclear, como media, proporciona las dosis de radiación más altas en la población (UNSCEAR, 2000). En la tabla 1.2. se presenta un listado de los radioisótopos más utilizados en medicina nuclear, para los que se indican las formas habituales de administración al paciente, así como el tipo de emisión y su periodo de semidesintegración. De ellos, son el ^{99m}Tc y el ^{131}I los más empleados. Alrededor del 95% de los compuestos marcados para uso en medicina nuclear, llevan alguno de estos dos radionucleidos. Otros, como el ^{125}I o el ^{51}Cr , más habituales en técnicas de análisis en laboratorio, tienen un uso menos masivo. Las técnicas más modernas de diagnóstico, como la tomografía por emisión de positrones (PET) propician un auge en el uso de otros radionucleidos, principalmente radiotrazadores con ^{18}F .

Tabla 1.2. Isótopos usados en medicina nuclear.

Isótopo	T _{1/2}	Radiación	Forma química	Administración
⁹⁰ Y	2.67 días	β ⁻ ,γ	Orgánico	iv
¹⁹⁷ Hg	2.67 días	γ	Orgánico	iv
¹⁹⁸ Au	2.69 días	β ⁻ ,γ	Metal	iv
¹¹¹ In	2.81 días	γ	Sal, orgánico	otros, iv, oral
²⁰¹ Tl	3.05 días	γ	Sal	iv
⁶⁷ Ga	3.26 días	γ	Orgánico	iv
²²² Rn	3.82 días	α,γ	Gas	Intersticial
⁴⁷ Ca	4.53 días	β ⁻ ,γ	Sal	iv
²¹⁰ Bi	5.01 días	β ⁻	(Hijo)	Externa
¹³³ Xe	5.24 días	β ⁻ ,γ	Gas	ia ,im, inhalación
¹³¹I	8.04 días	β⁻,γ	Orgánico, sal	iv, oral
³² P	14.3 días	β ⁻	Sal (orgánico)	iv, oral
⁵¹ Cr	27.7 días	γ	Sal, complejo	iv
¹⁶⁹ Yb	32.0 días	γ	Orgánico	iv
¹²⁷ Xe	36.4 días	γ	Gas	Inhalación
⁵⁹ Fe	44.5 días	β ⁻ ,γ	Sal, orgánico	iv
²⁰³ Hg	46.6 días	β ⁻ ,γ	Orgánico	iv
¹²⁵ I	60.1 días	γ	Orgánico (precintado)	in vitro, iv
⁸⁵ Sr	64.8 días	γ	Sal	iv
⁵⁸ Co	71.9 días	β ⁺ ,γ	Vitamina B12	Oral
¹⁹² Ir	73.8 días	β ⁻ ,γ	Sólido	Intersticial
³⁵ S	87.5 días	β ⁻	Sal	iv
⁷⁵ Se	119.8 días	γ	Orgánico	iv
¹⁵³ Gd	241.6 días	γ	Precintado	Exterior
⁵⁷ Co	271.8 días	γ	Vitamina B12	Oral
¹⁰⁶ Ru	1.02 años	β ⁻	Sólido	Externa
²² Na	2.60 años	β ⁺ ,γ	Sal	iv
⁵⁵ Fe	2.73 años	β ⁺ ,γ	Orgánico	iv
⁶⁰ Co	5.57 años	β ⁻ ,γ	Metal, vitamina B12	oral-externa
⁸⁵ Kr	10.7 años	β ⁻ ,γ	Gas	ia, im
²¹⁰ Pb	22.3 años	β ⁻ ,γ	Sólido	Externa
⁹⁰ Sr	28.5 años	β ⁻	Sólido	Externa
¹³⁷ Cs	30 años	β ⁻ ,γ	Sal	Exterior - intracavidad
²⁴¹ Am	433 años	α, γ	Sólido	Exterior - intracavidad
²²⁶ Ra	1600 años	α, γ	Sal	Intersticial
^{81m} Kr	13 s	γ	Gas	Inhalación

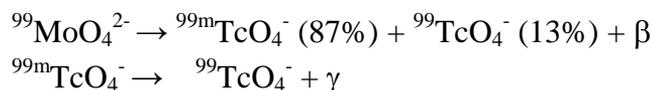
iv: intravenoso; ia: intraarterial; im: intramuscular

Tabla 1.2. (Continuación). Isótopos usados en medicina nuclear.

Isótopo	T _{1/2}	Radiación	Forma química	Administración
¹⁰⁶ Rh	29.80 s	β ⁻ , γ	(Hijo del Ru, sólido)	Externa
^{137m} Ba	2.55 min	γ	(Hijo, sólido)	Exterior - intracavidad
^{113m} In	1.65 horas	γ	Metal, sal, orgánico	iv
¹⁸ F	1.82 horas	β ⁺	Orgánico (sal)	iv
^{87m} Sr	2.80 horas	γ	Sal	iv
^{99m}Tc	6.01 horas	γ	Orgánico (sal)	iv, oral, in vitro, inhalación
⁴² K	12.36 horas	β ⁻ , γ	Sal	iv, oral
⁶⁴ Cu	12.70 horas	β ⁻ , β ⁺ , γ	Orgánico	iv, oral
¹²³ I	13.20 horas	γ	Orgánico (sal)	iv, oral
²⁴ Na	14.66 horas	β ⁻ , γ	Sal	iv
⁴³ K	22.30 horas	β ⁻ , γ	Sal	iv
¹⁵³ Sm	1.95 días	β ⁻	Orgánico	iv
⁹⁰ Y	2.67 días	β ⁻ , γ	Sólido	Externa

iv: intravenoso; ia: intraarterial; im: intramuscular

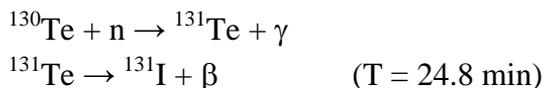
El ^{99m}Tc (T=6.04 h), uno de los radionucleidos no encapsulados más empleados en el medio ambiente sanitario, se obtiene por decaimiento radiactivo del ⁹⁹Mo (T= 65.94 h). Éste se coloca en un dispositivo denominado “*generador de tecnecio*”, que básicamente es una columna de alúmina donde se adsorbe el molibdato. La reacción nuclear que se da en el generador, sigue este esquema:



El ^{99m}TcO₄⁻ se eluye del generador y es rápidamente utilizado. El residuo originado en el proceso es el propio generador de tecnecio una vez éste ha sido agotado. El ^{99m}Tc es administrado a los pacientes habitualmente como ^{99m}TcO₄⁻ o bien en estados de oxidación más bajos, formando parte de moléculas orgánicas, siendo las principales vías de administración la intravenosa y la oral.

En el cuerpo tiene una biodistribución rápida y se elimina principalmente por orina y de heces.

En cuanto al ^{131}I , su origen más común es como producto de fisión nuclear del ^{235}U . Nazari y col., (2001) muestran dos tipos de reacciones nucleares para la producción de ^{131}I ,. consistes en la irradiación de uranio natural y recolección del producto de fisión. Otra posibilidad de producción a gran escala de ^{131}I es su obtención como coproducto en la producción de ^{99}Mo (Siri S. y Mondino A.V., 2005). En ellos, el uranio es irradiado en forma uranio enriquecido como UO_3 – aleación de aluminio para producir la fisión nuclear. El producto de fisión de interés para la síntesis del ^{131}I es el ^{130}Te . Este radionucleido se obtiene como TeO_2 , H_6TeO_6 , H_2TeO_4 . El ^{130}Te reacciona para obtener el ^{131}I tras ser irradiado con un flujo de neutrones, y el decaimiento del producto obtenido, tal y como se esquematiza en las siguientes reacciones nucleares de desintegración:



Entonces el ^{131}I es separado y purificado siguiendo distintas técnicas en función de la forma en la que se encuentra el Te (Kahn y Kleinberg, 1977; Nazari y col. 2001). El ^{131}I obtenido se purifica y se presenta como $^{131}\text{I} - \text{NaI}$, preparado para su administración directa, o como reactivo para la síntesis de otros radiofármacos. La administración del ^{131}I en el paciente suele ser oral o i.v. con actividades desde unos pocos mCi (MBq), en actividades de diagnóstico, hasta más de 200 mCi (7.4 GBq) en algunos tratamientos. La vía de eliminación principal es por la orina y en menor medida a través de las heces.

Como consecuencia del uso de radionucleidos en las actividades hospitalarias, existe un cierto riesgo por exposición no intencionada a las radiaciones ionizantes. Chapel y col. 2002 describieron las situaciones en las que se puede producir una exposición al ^{131}I , entre las que se incluyó la posibilidad de contaminación interna por inhalación de material suspendido en el ambiente hospitalario, la exposición de los trabajadores de las plantas de tratamiento de aguas residuales (hasta donde llega el ^{131}I a través de la red de alcantarillado) y la de los agricultores que utilicen los lodos de depuradora como fertilizantes en labores agrícolas.

La exposición al radioyodo puede ser externa (por irradiación o por contaminación) o interna (por contaminación), siendo la exposición total la suma de las dos contribuciones. La legislación en materia de protección frente a este agente se recoge en el Real Decreto 783/2001, en el que se establecen también las medidas básicas de protección y niveles límite de dosis y en el Real Decreto 1836/1999, modificado por el Real Decreto 35/2008, en el que aprueba el reglamento sobre instalaciones nucleares y radiactivas.

Los hospitales en los que se emplean radionucleidos han de mantener un plan de gestión de residuos y unos protocolos adecuados de trabajo, con el fin de minimizar el impacto sobre el medio ambiente y reducir en la medida de lo posible la exposición de los trabajadores ante las radiaciones ionizantes. Como unas de las fuentes de emisión de radiactividad son las excretas de los pacientes, los hospitales han de disponer de unos sistemas especiales de recogida de estos residuos, y planificar unas estrategias de tratamiento o vertido de tal manera que la radiactividad que se emita fuera de la instalación no suponga un problema para la salud o para el medio ambiente.

1.2.4.2. EXPOSICIÓN A LA RADIACIÓN IONIZANTE DE ORIGEN NATURAL ASOCIADA A OTRAS ACTIVIDADES

La Unión Europea ha mostrado una creciente preocupación por la protección del medio ambiente y la salud de las personas expuestas a agentes peligrosos. Una de las consecuencias de ello, ha sido el desarrollo de políticas, reglamentos y planes de tratamiento de aguas residuales urbanas, que incluyen también la regulación del uso de los lodos originados en las plantas de tratamiento de aguas residuales – EDAR. (Directiva Europea 1986/50933; Real Decreto 1310/1990).

De la misma manera, se han desarrollado estrategias en materia de prevención y protección de los trabajadores y del público ante la exposición a las radiaciones ionizantes, basadas en la obligación de evaluar la exposición, en la vigilancia radiológica y en el cumplimiento de unas normas relativas a la protección y prevención de la exposición a las radiaciones ionizantes (Real Decreto 783/2001). Entre las actividades regidas por el Real Decreto se incluyen, por primera vez, las relacionadas con fuentes de radiación natural, en particular:

- Actividades laborales en que los trabajadores y, en su caso, los miembros del público estén expuestos a la inhalación de descendientes de torón o de radón o a la radiación gamma o a cualquier otra exposición en lugares de trabajo tales como establecimientos termales, cuevas, minas, lugares de trabajo subterráneos o no subterráneos en áreas identificadas.
- Actividades laborales que impliquen el almacenamiento o la manipulación de materiales que habitualmente no se consideran radiactivos pero que contengan radionucleidos naturales que provoquen un incremento significativo de la exposición de los trabajadores y, en su caso, de miembros del público.
- Actividades laborales que generen residuos que habitualmente no se consideran radiactivos pero que contengan radionucleidos naturales que provoquen un incremento significativo en la exposición de los miembros del público y, en su caso, de los trabajadores.
- Actividades laborales que impliquen exposición a la radiación cósmica durante la operación de aeronaves.

Las industrias en las que se procesan radionúclidos naturales se denominan industrias NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials).

La actividad de las EDAR puede conducir a una concentración de radionucleidos en los lodos, al ser separados del agua en el tratamiento. El tratamiento de aguas residuales, aunque no suele incluirse en la relación de industrias NORM (EPA, 1993), concentra radionucleidos, con la particularidad de que éstos no son únicamente naturales, sino también artificiales. Debido al uso médico de las radiaciones, es fácil pensar que las principales contribuciones al contenido radiactivo artificial serán debidas al ^{99m}Tc y al ^{131}I .

Dadas las características de los vertidos hospitalarios, y los tiempos de procesamiento de las aguas residuales en las EDAR, es muy probable que los radionucleidos de vida media más corta, como el ^{99m}Tc , hayan decaído lo suficiente como para ser indetectables en los lodos finales. Sin embargo, el ^{131}I , de vida media más larga, sí que puede haber sido concentrado en estos lodos, y ser fácilmente detectable.

Los lodos originados en las EDAR pueden tener usos distintos a la propia disposición en vertederos municipales, tales como son la incineración o la utilización como fertilizante agrícola. Esto implica la posibilidad de encontrar pequeñas cantidades de ^{131}I en la atmósfera y en los suelos tratados con este tipo de abonos. Por lo tanto, es importante mejorar el conocimiento del contenido en ^{131}I en las aguas residuales y en los lodos que se generan en las actividades del tratamiento de las mismas (Martin y Fenner, 1997).

Los fertilizantes habitualmente empleados en agricultura son, fundamentalmente, una fuente de nitrógeno, potasio y fósforo. La materia prima empleada en la industria del fertilizante es el apatito, extraído desde minas de fostatos. El calcio contenido en la apatita se encuentra a veces sustituido por el uranio en forma de U^{+4} , también absorbido como U^{+6} y $(\text{UO}_2)^{+2}$ (Rutherford y col., 1994). Estas mismas apreciaciones son válidas para el Th^{+4} , que presenta un radio iónico (0.99 nm) muy parecido al del calcio (1.00 nm). Como consecuencia, los radionucleidos de las series naturales radiactivas se van a encontrar frecuentemente tanto en los fertilizantes como en los fosfoyesos generados como residuo en la síntesis

de abonos (El Mrabet y col., 2003; Bolivar y col. 2009). Esta presencia de radionucleidos puede ser un riesgo para los mineros, fabricantes de fertilizantes y usuarios finales, de ahí la importancia de la identificación y cuantificación del contenido en radionucleidos (Saueia y Mazzilli, 2006; Casacuberta y col., 2009). En la tabla 1.3. se indican los principales radionucleidos encontrados en los los principales sectores industriales con NORM, entre los que se encuentra la industria de fertilizantes de fósforo y potasio, así como en la industria de los fosfoyesos.

Tabla 1.2. Principales sectores industriales NORM, y radionucleidos naturales más habituales presentes en ellos (Fuente: EPA 1993)

Actividad	Radionucleidos más habituales
Minería de uranio y otras explotaciones mineras	^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{231}Pa , ^{227}Ac
Industria de los fosfoyesos	^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{231}Pa , ^{227}Ac
Industria de los fertilizantes de fósforo y potasio	^{40}K , ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{231}Pa , ^{227}Ac
Centrales térmicas de carbón	^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{231}Pa , ^{227}Ac
Producción y tratamiento de residuos de petróleo y gas	^{228}Th , ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po
Minería de metales, procesamiento y residuos	Be, Pb, Mo, Th, Sn, Ni, Cu, Au, Ag, Zn, Fe, Ta, Ti, Zr, Hf
Procesamiento de tierras raras	Lantánidos
Gestión de residuos de producción de energía geotérmica	^{226}Ra
Tratamiento de aguas residuales	^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{231}Pa , ^{227}Ac

1.3. OBJETIVOS

El ^{131}I se ve implicado en distintas actividades humanas, inicialmente para uso hospitalario. Posteriormente, al ser eliminado a las aguas residuales urbanas, aparece este radionucleido en las estaciones de tratamiento de dichas aguas y, por lo tanto, en los lodos originados en la depuración, los cuales pueden ser usados en el medio agrícola como fertilizantes.

La presencia de ^{210}Po en fertilizantes de síntesis nos plantea su estudio y determinación con el fin de caracterizar diferentes prácticas de abonado en suelo agrícolas.

Dadas las bajas concentraciones de estos radionúclidos en el medio ambiente o en el entorno laboral, su determinación requiere la puesta a punto de técnicas de recuento de bajo nivel (Fig. 1.3).

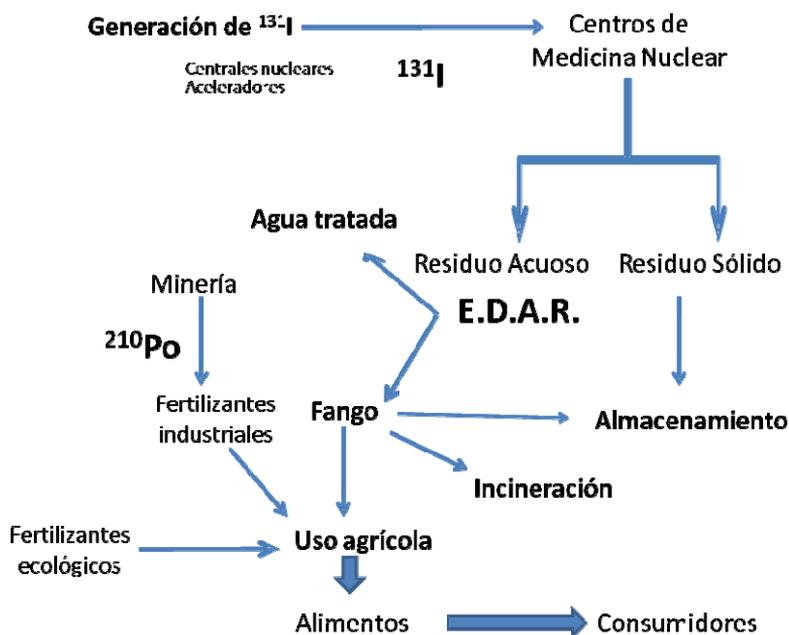


Fig. 1.3. Esquema de la incorporación del ^{131}I y ^{210}Po al ambiente

Objetivos específicos:

- Control del ^{131}I en el aire en distintos lugares del Servicio de Medicina Nuclear del Hospital Clínico Universitario de Salamanca con el fin de estimar en qué medida los trabajadores y el público pueden verse expuestos a este agente radiactivo. Para ello es necesario poner a punto un método para la determinación de ^{131}I en muestras de aire mediante espectrometría de centelleo líquido.
- Seguimiento de radionucleidos en aguas y lodos de la Estación Depuradora de Aguas Residuales - EDAR - instalada en la ciudad de Valladolid. Se estudiará la contaminación radiactiva en aguas y lodos, debida al vertido de centros hospitalarios y se determinará la exposición de los trabajadores de la EDAR a la radiación. Puesta a punto de un método para la determinación de ^{131}I en aguas residuales mediante centelleo líquido.
- Estudio de la posible aportación de radionucleidos por el uso de lodos de depuradora y fertilizantes de síntesis a tierras de cultivo. Puesta a punto de un método para la determinación de ^{210}Po por espectrometría alfa en suelos y muestras acuosas de las características de un lixiviado de origen agrícola.

1.4. REFERENCIAS

- Asu Bhan Tiku, Kale RK.** Adaptative Response and Split dose effect on Radiation on the Survival of Mice. *Journal of Bioscience* 29, 111-117, 2003
- BEIR V.** Health Effects of Exposure to Low Levels of Ionizing Radiation. National Academy Press, Washington, DC, 1990.
- Bolivar JP, Martin JE, Garcia – Tenorio R, Perez – Moreno JP, Mas JL.** Behaviour and fluxes of natural radionuclides in the production process of a phosphoric acid plant. *Applied Radiation and Isotopes* 67 (2) 345 – 356, 2009.
- Casacuberta N, Masqué P, Garcia-Orellana J, Bruach JM, Anguita M, Gasa J, Villa M, Hurtado S, Garcia-Tenorio R.** Radioactivity contents in dicalcium phosphate and the potential radiological risk to human populations. *Journal of Hazardous Materials*. En prensa. 2009.
- Chapel M., Ferrer N., Ramos L., Sánchez M.** Informe de Actividades del Grupo de Efluentes del Foro de Protección Radiológica en el Medio Hospitalario. Sociedad Española de Física Médica, agosto de 2002.
- Directiva Europea 1986/50933** relativa a la protección del medioambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de lodos de depuradora en agricultura. *Diario Oficial de la Comunidad Europea* L 181/1986 del 14 de julio de 1986.
- El – Mrabet R, Abril JM, Periañez R, Manjon G, Garcia – Tenorio R, Delgado A, Andreu L.** Phosphogypsum amendment effect on radionuclide content in drainage water and marsh soils from southwestern Spain. *Journal of Environmental Quality* 32 (4) 1262-1268, 2003.

- EPA. 1993.** Diffuse NORM Wastes - Waste Characterization and Preliminary Risk Assessment. Prepared by S. Cohen and Associates, Inc., and Rogers & Associates Engineering Corp., for the U.S. Environmental Protection Agency Office of Radiation and Indoor Air.
- ICRP, 1990.** Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. Oxford: Pergamon Press; ICRP Publication 60, Ann. ICRP 21(1-3); 1991.
- ICRU, 1993.** Quantities and Units in Radiation Protection Dosimetry, ICRU Report 51, International Commission on Radiation Units and Measurements, Bethesda, Maryland, 1993.
- Kahn M., Kleinberg J.** Radiochemistry of Iodine. Nuclear Science Series. ERDA Technical Information Center, Oak Ridge, Tennessee, 1977.
- Martin JE, Fenner FD.** Radioactivity in Municipal Sewage and Sludge. Public Health Reports 112 308 – 316, 1997.
- Mothersill C, Seymour C.** Radiation-Induced Bystander Effects and Adaptive Responses – the Yin and Yang of Low Dose Radiobiology? Mutation Research, 568, 121-128, 2004.
- Nazari K., Ghannadi-Maragheh M., Shamasii M., Khalafi H.** A New Method for Separation of ¹³¹I, Produced by Irradiation of Natural Uranium. Applied Radiation and Isotopes 55, 605-608, 2001.
- Real Decreto 783/2001**, de 6 de julio, por el que se aprueba el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes. BOE núm. 178, de 26 de julio.
- Real Decreto 1310/1990**, de 29 de octubre de 1990, por el que se regula la utilización de lodos de depuración en el sector agrario. Boletín Oficial del Estado 262, 1 de noviembre 1990.
- Real Decreto 1836/1999**, de 3 de diciembre, por el que se aprueba el reglamento sobre instalaciones nucleares y radioactivas. BOE núm 313, de 31 de diciembre de 1999.

- Real Decreto 35/2008**, de 18 de enero, por el que se modifica el reglamento sobre instalaciones nucleares y radioactivas, aprobado por real decreto 1836/1999, de 3 de diciembre. BOE núm 42, de 18 de febrero de 2008.
- Rutherford PM, Dudas MJ, Samek RA.** Environmental Impact of phosphogypsum. *Science of the Total Environment* 149, 1-38, 1994.
- Saueia CHR, Mazzilli BP.** Distribution of Natural Radionuclides in the Production and Use of Phosphate Fertilizers in Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity* 89, 229 – 239, 2006.
- Siri S, Mondino A.V.** Production of Fission ¹³¹I. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 266 (2) 317 – 324, 2005.
- UNSCEAR** Sources and Effects of Ionizing Radiation. Report to the General Assembly of the United Nations with scientific annexes. United Nations sales publication E.00.IX.3. NY. 2000
- Wolff S.** The Adaptative Response in Radiobiology: evolving insights and implications. *Environmental Health Perspectives* 106, 277-283, 1998

Capítulo 2

**^{131}I EN CENTROS DE MEDICINA
NUCLEAR**

2.1. INTRODUCCIÓN

2.1.1. INTRODUCCIÓN

Los avances en el campo de la medicina nuclear, como rama de la medicina que aprovecha las características de las radiaciones ionizantes para el diagnóstico y tratamiento de muy diversas patologías, hacen de ésta una actividad cada vez más indispensable en el entorno sanitario, como puede corroborarse por la existencia de más de 140 centros de Medicina Nuclear en funcionamiento actualmente en España. Esto hace suponer que la mayor parte de las capitales españolas poseen o van a poseer servicios sanitarios en los que se manipulan radionucleidos. Estos centros son considerados instalaciones radiactivas de segunda categoría y han de mantener y cumplir unos planes de control de estas sustancias, desde su adquisición hasta su eliminación final, incluyendo criterios de justificación de uso de radionucleidos y actividades aplicadas a los pacientes.

De entre los radionucleidos más utilizados en los centros de Medicina Nuclear, el ^{131}I es uno de los que genera más interés, debido a su frecuente aplicación médica y a su relativamente “largo” período de semidesintegración, 8.04 días, respecto a otros como el $^{99\text{m}}\text{Tc}$, de únicamente 6 horas. Un servicio de Medicina Nuclear como el del Hospital Clínico de Salamanca puede llegar a utilizar más de 400 mCi (14.8 GBq) semanales de ^{131}I .

El ^{131}I se suele administrar a los pacientes por vía oral, como solución de NaI. A pesar de las precauciones en su manipulación, a menudo pequeñas concentraciones de ^{131}I se encuentran presentes en el ambiente hospitalario. La cámara caliente, el laboratorio y la sala de administración de dosis son zonas en las que potencialmente puede medirse este isótopo. Por otro lado, los propios pacientes constituyen fuentes de emisión de ^{131}I .

Del yodo administrado a un paciente, aproximadamente un 30 % se retiene en el tiroides como yodo orgánico, mientras que el 70 % restante se elimina por la orina. El 10 % pasa a las heces, habitualmente en forma orgánica, y el resto pasa a distintos compartimentos del organismo como yodo inorgánico, parte de este yodo es exhalado por los pacientes al ambiente.

Teniendo esto en cuenta, es interesante mejorar el conocimiento de la cantidad de ¹³¹I presente en el ambiente dentro del propio Servicio de Medicina Nuclear y del centro hospitalario, con el fin de poder identificar la posibilidad de existencia de algún riesgo laboral por inhalación de este radionucleido, así como la exposición a la que pueden verse sometidas las personas que por motivos no directamente relacionados con el trabajo, van a encontrarse en estas instalaciones (trabajadores de otros servicios, personal de mantenimiento, visitantes y cuidadores de enfermos).

2.1.2. ANTECEDENTES

La problemática de los riesgos profesionales ha dado lugar al desarrollo de una serie de técnicas preventivas que tienen como fin último mantener y mejorar la calidad de vida de los trabajadores y de la sociedad en su conjunto. Dentro de las actuaciones encaminadas a la prevención técnica de enfermedades provocadas por o como consecuencia de la actividad laboral, se encuentran el reconocimiento, evaluación y control de los factores ambientales que pueden ocasionar enfermedades o deteriorar la salud de los trabajadores.

Al inicio del siglo XX se publicaron las primeras recomendaciones y regulaciones referentes a la protección contra el uso de las radiaciones y se crean las primeras organizaciones para la protección radiológica. En 1934 se redactó un convenio relativo a las enfermedades profesionales, en el que se incluyeron los trastornos patológicos debidos a la exposición a radionucleidos y rayos X (OIT, 1934). La Comisión Internacional de Protección Radiológica (ICRP), reconstituida con este nombre en 1950 sobre la base de una comisión análoga fundada en 1928, surgió con el objetivo de establecer la filosofía de la

protección radiológica fundamentada en los conocimientos científicos sobre los efectos biológicos de las radiaciones ionizantes. Sus conclusiones, que se dan a conocer a través de recomendaciones, proporcionan asesoramiento sobre los principios fundamentales que sirven de base al establecimiento de un sistema de protección radiológica adecuado, y han constituido una base sólida para las normas reguladoras de los distintos países de acuerdo con sus prácticas y políticas habituales. En 1960, la Organización Internacional del Trabajo – OIT – redactó otro convenio para adoptar por primera vez medidas relativas a la protección de los trabajadores ante radiaciones ionizantes siguiendo las recomendaciones de la ICRP (OIT, 1960).

En 1995, se incorporó a la legislación española la Ley de Prevención de Riesgos Laborales, con el objeto de promover medidas para mejorar la salud de los trabajadores no solo desde el punto de vista de la protección, sino también de la prevención (Ley 31/1995). Desde entonces se han desarrollado numerosas normativas en materia de prevención de todo tipo de riesgos laborales.

En el contexto de este trabajo, es de destacar que la normativa vigente en materia de protección radiológica en España, aplicable a los trabajadores y al público, se desarrolla en el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes (Real Decreto 783/2001).

Finalmente, las personas que puedan estar en contacto con pacientes que hayan sido sometidos a tratamiento o diagnóstico con radionucleidos también han de protegerse, y se han previsto algunas medidas al respecto (Real Decreto 815/2001).

2.1.3. FORMAS DE EXPOSICIÓN

En general, las vías más importantes de exposición ante cualquier agente radiactivo son la irradiación externa y la incorporación en el cuerpo por vía respiratoria o por ingestión.

En el caso del ^{131}I , la exposición externa se produce fundamentalmente por su principal emisión γ , de 364 keV (P = 81.2%) y en menor medida por la emisión β de $E_{\text{max}} = 606$ keV (P=89.3%).

La exposición interna tiene lugar principalmente por ingestión para los pacientes y por inhalación para el resto de individuos, bien como ^{131}I asociado a aerosoles, bien como material volatilizado. Los contaminantes sólidos, polvo, fibras y partículas grandes suspendidas en el aire, pueden ser fácilmente eliminados mediante los propios mecanismos de limpieza que dispone el sistema respiratorio. En ciertos casos estos mecanismos contribuyen a introducir el agente en el sistema digestivo, pero es menos probable. El tamaño y densidad de las partículas inhaladas es importante, ya que la probabilidad de que la partícula de polvo llegue a la zona alveolar disminuye con el tamaño, de tal manera que el 95 % del polvo encontrado en el pulmón tiene un tamaño inferior a 2 μm . (Manual de Higiene Industrial, 1996). Los gases y vapores penetrarán en el organismo con mayor facilidad ya que acompañan el flujo de aire inspirado y se mezclan con el aire de los pulmones. Además, la forma química en la que se encuentre el agente también puede facilitar su penetración, ya que si forma parte de una molécula liposoluble puede disolverse en las membranas tisulares.

También pueden producirse exposiciones del personal del servicio por inhalación o por ingestión accidental por una incorrecta manipulación de las fuentes o del material contaminado o por contacto con residuos de los pacientes..

2.1.4. USO DE ^{131}I EN CENTROS DE MEDICINA NUCLEAR.

Alrededor del 20% de la dosis recibida por las personas tiene como origen el uso médico de las radiaciones. De las áreas de trabajo en medicina que hacen uso de las radiaciones, en todas se puede identificar como riesgo el de exposición por irradiación externa, bien a un haz de rayos X o gamma, bien a la exposición ante una fuente radiactiva encapsulada. En el ámbito de la Medicina Nuclear (MN) se han de considerar otros riesgos, ya que esta disciplina hace uso exclusivamente de fuentes radiactivas no encapsuladas.

Las aplicaciones de la MN dependen del radionucleido, forma química en la que se encuentre el radiofármaco, vía de administración y técnica de detección de la radiación. Los radionucleidos con más aplicaciones son el ^{99m}Tc y el ¹³¹I. El uso de radionucleidos en MN es una práctica sometida a un estricto control. En España existe un limitado número de pruebas y radiofármacos autorizados. Para el ¹³¹I, los procedimientos empleados son los indicados en la tabla 2.1. (Serena, 2000; Cortes-Blanco, 2003):

Tabla 2.1. Pruebas y tratamientos clínicos más habituales con ¹³¹I

Fármaco	Indicaciones Diagnósticas	Dosis administradas
¹³¹ I -MIBG	- Feocromocitoma, paraganglioma, neuroblastoma, tumores gastroenteropancreáticos, carcinoma nodular de tiroides, tumores carcinoides.	0.5-1 mCi por cada 1.72 m ²
¹³¹ I -NaI	- Cálculo de dosis terapéuticas de ¹³¹ I. - Identificación de tiroides residual. - Identificación de metástasis y recidivas en pacientes con carcinoma de tiroides.	20 mCi 2-10 mCi
¹³¹ I Norcoesterol	- Evaluación de la función suprarrenal cortical. - Síndrome de Cushing: diagnóstico diferencial. - Hipertensión arterial por aldosteronismo primario: Diagnóstico diferencial.	0.02mCi/kg
Indicaciones Terapéuticas		
¹³¹ I -MIBG	- Feocromocitoma maligno, neuroblastoma y otros tumores neuroendocrinos.	200 mCi
¹³¹ I -NaI	- Hipertiroidismo (enfermedad de Graves-Basedow, bocio nodular tóxico). - Carcinoma diferenciado de tiroides, incluyendo metástasis. - Bocio eutiroideo compresivo.	3-30 mCi 10-25 mCi 30-300 mCi

MIBG: metayodobenzoguanidina

Los tratamientos del hipertiroidismo y cáncer diferenciado de tiroides son los más extendidos de las terapias realizadas en los Servicios de Medicina Nuclear. Las dosis de ^{131}I que se administran varían ampliamente en función de si es tratamiento o diagnóstico. Así, por ejemplo, en el rastreo de cuerpo entero con ^{131}I para la búsqueda de metástasis y recidivas funcionales de carcinoma tiroideo, las dosis más típicas son de 2 – 10 mCi (74 -370 MBq), y en el tratamiento de tumores neuroendocrinos la dosis habitual es de hasta 200mCi (7.4 GBq).

En el tratamiento de carcinoma diferenciado de tiroides las dosis recomendadas varían entre 15 – 25 mCi (0.55 – 0.92 GBq), aunque es práctica habitual aplicar dosis menores y en varias sesiones, de tal manera que no se alcance a administrar la actividad mínima de hospitalización, que varía dependiendo de la normativa autonómica correspondiente.

El caso especial del bocio eutiroideo compresivo es interesante desde el punto de vista de la protección radiológica, ya que esta patología implica una velocidad de aclaramiento del yodo muy reducida al mismo tiempo que una capacidad de asimilación del yodo también muy baja, lo que conduce a unos tiempos de hospitalización de más de una semana y a la necesidad de administrar las dosis más elevadas para alcanzar la concentración suficiente en la tiroides.

Los diagnósticos y tratamientos con ^{131}I – MIBG se siguen utilizando, aunque cada vez en menor medida, debido a la sustitución del ^{131}I por ^{123}I y la aparición de nuevos radiofármacos como el ^{111}In – octreotida.

2.1.5. PRESENCIA DEL ^{131}I EN AMBIENTE DE TRABAJO

La mayor parte de la bibliografía existente respecto a la determinación de ^{131}I en aire, se encuentra relacionada con el accidente nuclear en Chernobyl de 1986, pudiéndose encontrar, por ejemplo, los trabajos de Noguchi y Murata (1988) sobre especiación de ^{131}I en partículas del aire tras el accidente, y el de Drovnikov y col. (1997) con resultados de la contaminación en aire en regiones cercanas al reactor. También es habitual la determinación de ^{131}I presente en el ambiente en el entorno de centrales nucleares (por ejemplo, Napier y col., 2001). Sin embargo, existen pocas referencias de la determinación de ^{131}I en aire fuera del ámbito de las centrales nucleares.

Kitto y col. (2005) ponen de manifiesto la necesidad de identificar las fuentes de emisiones radiactivas, y la importancia del emplazamiento de los muestreadores de aire en el análisis medio ambiental. En su trabajo consiguieron detectar ^{131}I en el entorno de plantas incineradoras de lodos de depuradora, pero en concentraciones cercanas a los límites de detección de la técnica de conteo empleada, espectrometría gamma ($1.1 \pm 0.9 \text{ mBq} \cdot \text{m}^{-3}$), mediante la aplicación de muestreo activo.

Los estudios dosimétricos habituales en el ámbito hospitalario para determinar cuándo es posible dar el alta a un paciente consisten en la medición de la tasa de dosis a un metro de distancia del paciente en varias ocasiones, y teniendo en cuenta que el periodo de eliminación del ^{131}I es de 7 días (Coover y col 2000, ICRP 53). También suelen medir la actividad excretada por el paciente, con el fin de obtener información de ciertos parámetros biocinéticos.

Krześniak y col. (1979) pusieron en evidencia la presencia de ^{131}I en ambiente hospitalario y, por lo tanto la existencia del riesgo de exposición por inhalación en laboratorios y zonas con presencia de pacientes tratados con este radionucleido. Diversos autores han puesto a punto métodos de monitorización *in vivo* utilizando detectores de NaI para estimar las dosis recibidas por el personal sanitario expuesto a este radionúclido (ver por ejemplo Hirota y col. 2004)). En la Publicación 94 de la ICRP (Valentine 2004) se reportan dosis de hasta $250 \mu\text{Sv}$ semanales.

Harvey y col. (2006) demostraron mediante aplicación de simulaciones y modelos teóricos, que la deposición de partículas en el tracto respiratorio, por un lado, y la inhalación del ^{131}I en estado gaseoso, por otro, pueden tener papeles significativos en el cálculo de la dosis recibida en la glándula tiroides. Recientemente, Fritsch (2007) ha reanalizado, las incertidumbres en el cálculo de la dosis recibida por el tiroides tras la ingestión de radioyodo, teniendo en cuenta las posibles rutas de contaminación con estos radionucleidos (aerosoles, gases). Para ello utilizó métodos de simulación como el método Monte Carlo.

Por otro lado, Mietelski y col. (2005) estudiaron la dosis inhalada debida a la presencia de ^{131}I en el aire en la sala del tanque séptico del sistema de recolección de un hospital, mediante dos tipos de muestreo, uno activo para determinar la fracción de aerosoles, y otro pasivo para determinar la fracción gaseosa. El sistema pasivo consistía en unos cartuchos de fabricación propia, que contenían carbón activo. Mediante la determinación por espectrometría gamma del contenido en ^{131}I en los filtros del muestreo activo y de los cartuchos de carbono activado, demostraron que la actividad de la fracción gaseosa es del orden de 300 veces superior que la fracción de aerosoles. Estos resultados evidencian la necesidad del muestreo de gases para mantener el control de la dosis por inhalación.

La norma ISO 2889 -1975 pone de manifiesto la importancia de controlar los niveles de materiales radiactivos en el ambiente de trabajo y establece los principios que se deben seguir para efectuar un muestreo adecuado de radionucleidos en muestras de aire y aerosoles. La representatividad de la muestra ha de ajustarse a dos criterios:

- *Localización espacial:* En una zona ocupada por trabajadores, la forma ideal de muestreo sería mediante el uso de un recolector personal y portátil de muestras. Sin embargo esto no es siempre posible, por lo que se procedería a recolectar las muestras de aire desde muestreadores fijos adecuadamente colocados.

- *Composición física y química:* Las muestras recolectadas deben ser idénticas a las que están en contacto con los trabajadores. Por ello, la norma no recomienda el uso de equipos muestreadores que discriminen tamaños de partículas, ya que distorsionarían las propiedades físico químicas de los constituyentes radiactivos del aire. Finalmente, compuestos como radioyodos, pueden interactuar y reaccionar con materiales que forman parte del muestreador, como plásticos, cobre o gomas.

Para el muestreo de aerosoles tradicionalmente se ha empleado el método de captación activa en filtros de carbón activo, con sistemas de muestreo ambiental. Estos equipos constan de un sistema de captación o boquilla, tras la cual se coloca un filtro de captación de partículas o radioyodo, y una bomba de aspiración. Una vez finalizado el muestreo, estos filtros se retiran del sistema y son medidos por espectrometría gamma. Para los radioyodos se utilizan, como sistema de captación, lechos de carbono activado. La eficiencia de la recolección, según Gavila (2002), es función de las características del filtro, tamaño y composición, condiciones ambientales del muestreo y de las condiciones experimentales del mismo, es decir, el caudal de aspiración; esta última componente es inversamente proporcional a la eficiencia, disminuyendo ésta cuando el caudal se eleva. Herranz y col. (2005) recomienda unos flujos de entre 20 y 50 l·min⁻¹. Finalmente, las características del filtro, principalmente el tamaño de poro, limitan la capacidad de captación de radioyodo mediante este tipo de muestreo.

En los Centros de Medicina Nuclear es previsible encontrar ^{131}I en el ambiente en distintas formas químicas que pueden ir desde yoduro adsorbido en partículas de polvo, hasta moléculas orgánicas complejas emitidas al ambiente por el paciente a través de cualquier mecanismo de eliminación, como el sudor, orina o aliento, y que forman parte del ambiente como gas, vapor, aerosol o adherido a partículas de polvo.

Adicionalmente a lo indicado anteriormente respecto a la actividad en la fracción gaseosa frente a la fracción aerosólica, Mietelski y col. 2005 indican que el muestreo pasivo tiene la ventaja de ser un método menos molesto para el paciente, ya que los muestreadores no requieren ser controlados durante el tiempo de captación, y sobre todo, son silenciosos, al contrario que las bombas de muestreo activo. Existen sencillos sistemas para la captación de radionucleidos, como el ²²²Rn, de fácil adquisición, baratos, y de eficiencia estable en condiciones ambientales cambiantes.

En la siguiente tabla 2.2. se muestra un resumen comparativo de las principales características del muestreo activo frente al pasivo.

Tabla. 2.2. Algunas diferencias entre los tipos de muestreo activo y pasivo para la determinación de radioyodo en muestras de aire en lugares de trabajo.

Muestreo Activo	Muestreo Pasivo
Ruidoso	Silencioso
Rápido	Lento
Necesita bombas de aspiración, filtros...	No necesita sistemas adicionales
Medidas de aerosoles y gases	Medida de fracción gaseosa

2.1.6. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LA ESPECTROMETRÍA DE CENTELLEO LÍQUIDO

2.1.6.1. FUNDAMENTO DE LA TÉCNICA

La espectrometría de centelleo líquido, también conocida como LSC (*liquid scintillation counting*), es una de las técnicas más sensibles para la detección de radiactividad. Esta técnica de medida es aplicable a todas las formas de decaimiento nuclear, siéndo válida para emisores alfa, beta o gamma

(Kessler, 1992). La técnica resulta especialmente adecuada cuando se requiere una alta sensibilidad, como es el caso de la cuantificación de ³H en muestras de agua de lluvia con el fin de estudiar ciclos estacionales (Sanchez-Cabeza y Pujol, 1999; Plastino y col., 2007; Pequeño, 2004; etc.).

La técnica del centelleo líquido se basa en un fenómeno bien conocido, que es la transferencia de energía del emisor radiactivo a un disolvente que contiene una o más sustancias luminiscentes, denominadas centelleadores, y la detección con tubos fotomultiplicadores de los fotones producidos por ésta.

La función del disolvente es doble, por un lado, debe disolver los solutos que forman parte del cóctel de centelleo y la propia muestra, por otro, es la sustancia que interacciona directamente con la radiación ionizante incidente, lo que causa la excitación de los estados orbitales moleculares, que al desexcitarse, transmiten la energía al soluto. El soluto primario tiene la finalidad de aceptar la energía de las moléculas excitadas del disolvente. Con ello las moléculas de este soluto pasan a estados de energía excitados y regresan a sus estados fundamentales emitiendo luz visible por el proceso llamado fluorescencia.

Para mejorar la respuesta luminiscente del disolvente, los solutos que contenga han de poseer muy pequeña probabilidad de reabsorción de los fotones emitidos, elevada probabilidad de emisión fluorescente, y acoplamiento entre el intervalo espectral de la emisión fotónica y la zona de máxima sensibilidad de los tubos fotomultiplicadores que se emplean como detectores. Además, debe existir una proporcionalidad entre la energía recibida en la mezcla centelleadora y su respuesta.

2.1.6.2. DISOLVENTES Y CENTELLEADORES

Los disolventes más habituales en las composiciones de estos cóctels de centelleo son el tolueno, xileno y actualmente cada vez más, el disiopropilnaftaleno (DIN), debido a su alta eficiencia de conteo y baja toxicidad.

Las moléculas del centelleador primario aceptan la energía de las moléculas excitadas del disolvente, excitándose a su vez, y siendo su energía de emisión la detectada por el fotomultiplicador. Los centelleadores más habituales son el PPO, PBD, but-PBD y BBOT. El centelleador secundario recibe energía del primario, y emite a su vez fluorescencia a una longitud de onda superior a la anterior, esto se aprovecha para conseguir una relación entre la energía transferida por la partícula beta y el intervalo de detección del fotomultiplicador. Los centelleadores secundarios más empleados son el POPOP, M2-POPOP y el bis-MSB. Finalmente, el cóctel de centelleo contiene un emulsificador para conseguir una mezcla homogénea entre la muestra y el cóctel.

En esta técnica es muy importante la elección del cóctel de centelleo, pues es un factor importante en la calidad de las medidas. Los criterios de elección se basan en la compatibilidad con la muestra, la seguridad en su uso (toxicidad, inflamabilidad), coste y disponibilidad comercial. De la misma manera, se ha de seleccionar el volumen de cóctel idóneo que se emplee para el análisis.

2.1.6.3. INSTRUMENTACIÓN

Los contadores de centelleo, basan su funcionamiento en la detección de los fotones provenientes de la sustancia centelleadora, por unos tubos fotomultiplicadores (PMT). Las señales eléctricas detectadas son filtradas por circuitos de coincidencia y transformadas por convertidores analógicos – digitales (ADC), de tal manera que se obtienen señales cuya intensidad es proporcional a la energía transferida por la partícula radiactiva. Además, mediante un analizador de la forma del pulso (PSA) se posibilita distinguir si la señal proviene de una partícula alfa o beta, aún cuando la muestra sea emisora de ambas radiaciones, basándose en la diferente duración de los impulsos eléctricos para cada tipo de radiación. Con todo esto, se obtiene un espectro en el que en ordenadas se van contando los eventos detectados y en abscisas se indica el número de canal del ADC que le corresponde a la energía de la radiación.

En la Fig. 2.1. se muestra el esquema del proceso seguido para la generación del espectro de centelleo.

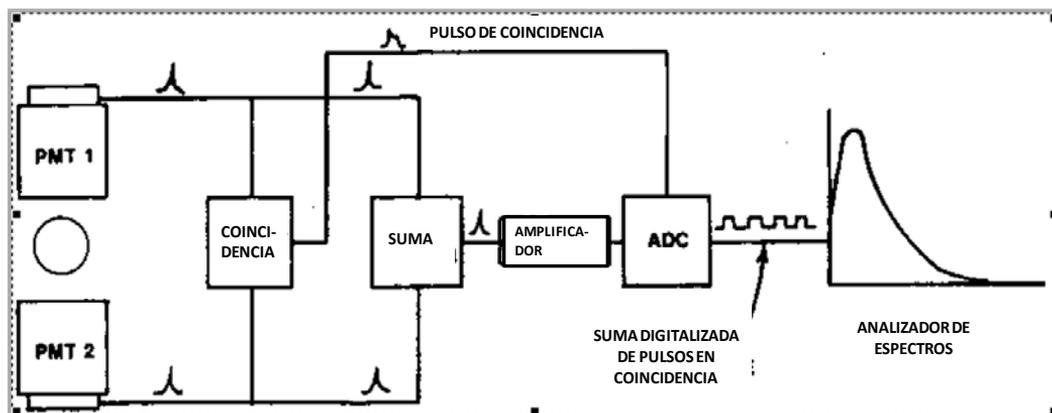


Fig. 2.1. Esquema del proceso de generación del espectro por LSC. PMT: Foto multiplicador. ADC: Conversor analógico – digital. Fotomultiplicadores (PMT), Conversor analógico – digital (ADC). (Kessler, 1992).

2.1.6.4. INTERFERENCIAS EN LA MEDIDA

Existen unos factores que se asocian directamente al proceso de centelleo líquido y que se pueden considerar como interferentes para la medida, sobre todo a niveles bajos de actividad. Entre los más importantes están los detallados por L'Annunziata y Kessler (2003):

2.1.6.4.1. Extinción o Quenching

Este efecto produce una reducción de la eficiencia de detección y una modificación de los espectros de centelleo líquido. Es importante conocer las causas que originan el quenching. Para cuantificar este fenómeno se suele utilizar una fuente o patrón externo emisor gamma, que la mayoría de los equipos llevan incorporado.

La presencia de color en la muestra (extinción por color), o de sustancias químicas, como oxígeno, cloruros, cetonas, etc., que afecten al proceso de transferencia de energía (extinción química) van a reducir la eficiencia de detección, al mismo tiempo que causan un desplazamiento de los espectros a regiones de menor energía, y pueden ensanchar las bandas espectrales.

2.1.6.4.2. Luminiscencia

Estas interferencias se originan cuando en el vial de centelleo se producen emisiones luminosas indeseadas que son detectadas por los fotomultiplicadores del equipo. Cuando se dan como resultado de reacciones químicas entre las sustancias presentes en el vial, se denomina quimioluminiscencia; cuando la solución centelleadora se activa por radiación UV externa se denomina fotoluminiscencia (fluorescencia y fosforescencia).

Tanto la fotoluminiscencia como la quimioluminiscencia decaen rápidamente, en tiempos que van desde varios minutos hasta un día.

2.1.6.4.3. Fondo radiactivo

Especialmente importante en la medición de radiactividad a niveles ambientales. Se trata de señales que va a detectar el equipo y que tienen orígenes muy variados. Por ejemplo, la radiación cósmica puede interactuar con el cóctel de centelleo provocando aparición de señal; también puede actuar directamente sobre el vial u otros materiales o deberse a ruido de los propios tubos fotomultiplicadores.

2.2. OBJETIVOS

Los objetivos de este capítulo son los siguientes:

- Poner a punto un método de análisis por centelleo líquido, que sea capaz de detectar bajas concentraciones de ^{131}I en aire.
- Estudiar la distribución del ^{131}I ambiental (aire), en un centro de medicina nuclear, determinando la presencia de este radionucleido, tanto en entornos relacionados directamente con los tratamientos, preparación de muestras o almacenamiento de residuos, como otros donde no debe encontrarse ^{131}I , caso de servicios administrativos, pasillos, etc.
- Estudiar la influencia del uso del ^{131}I en la exposición por inhalación de este radionucleido, por parte de los trabajadores y demás personas en contacto directo con medicamentos y pacientes.

2.3. MATERIALES Y REACTIVOS

2.3.1. EQUIPOS

- Espectrómetro de centelleo líquido de ultrabajo-fondo, modelo Quantulus 1220, de Wallac – Perkin Elmer. La adquisición de datos se efectuó mediante el Software de adquisición de datos WinQ, versión 1.2, Perkin Elmer (Fig. 2.2.).



Fig. 2.2. Equipo LSC Quantulus 1220 utilizado

- Dosímetro ambiental Thermo Eberline ESM, detector de fotones entre 30 - 3000 keV, con un rango de medida entre 10 nSv h^{-1} y 100 mSv h^{-1} para el valor de la dosis equivalente profunda $H_p(10)$.
- Espectrofotómetro de UV-VIS con un array de detectores de diodo, HP 8453 de Agilent.
- Balanza analítica de precisión 10^{-4} g, modelo Ohaus Explorer.
- Equipo de desionización de agua, marca Millipore, con filtro de $0.22 \mu\text{m}$ Millipack 40

2.3.2. MATERIALES Y REACTIVOS

Viales de muestreo: recipientes de polietileno de alta densidad, de 60 mm de alto y 25 mm de diámetro (Fig 2.3). Tienen una capacidad de 22 ml, en su interior hay una pequeña canasta del mismo material, que contiene alrededor de 3 g de silica gel y carbono activo de grado farmacéutico, como materiales adsorbentes. La canasta tiene los dos extremos perforados, lo que permite circular aire y vapor del centelleador a través suyo, reteniendo componentes del ambiente. El nombre comercial por el que se conocen estos viales es PicoRad®, y es comercializado por AccuStar Labs.

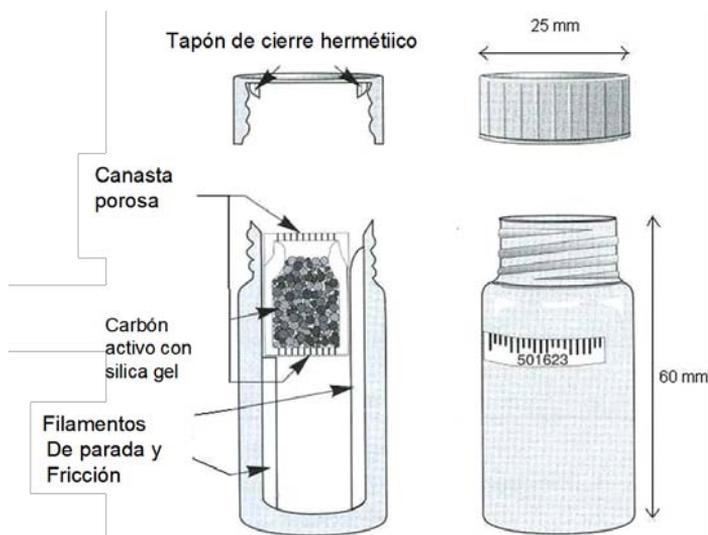


Fig. 2.3. Estructura y dimensiones de los viales muestreadores utilizados (PicoRad®).

- Cóctel centelleador utilizado es InstaFluor Plus, comercializado por Perkin.
- Patrones de ^{131}I : fueron preparados en el Hospital Universitario de Salamanca, a partir de disoluciones de Na^{131}I adquiridas a IBA Molecular.
- Agua desionizada, de resistividad mayor a $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Todos los demás reactivos utilizados son de calidad “para análisis” o superior.

2.4. EXPERIMENTAL

2.4.1. TOMA Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las propiedades del carbono activo han sido utilizadas ampliamente para retener radioyodos presentes en el ambiente, mediante circulación forzada de aire a través de cartuchos con este material. Estas mismas propiedades pueden aprovecharse en el muestreo pasivo. En este caso la captación se basa en procesos de difusión y permeabilización en los muestreadores donde se encuentra el carbono activado. El carbono activo, además adsorbe y retiene el yodo con una alta eficiencia hasta una temperatura de 250 °C.

Para preparar la muestra para la medida del ^{131}I en muestras de gases por muestreo pasivo, el vial PicoRad[®] se abre en el lugar de muestreo. Se expone durante tres días y se cierra en el mismo lugar de muestreo. Se trasladan los viales inmediatamente al laboratorio, donde se les añade el líquido centelleador, sin agitar y se guardan a la temperatura a la que serán medidos por centelleo líquido.

Estos viales normalmente se utilizan en el muestreo de radón en condiciones de temperatura entre 5 °C y 60 °C y entre 5% y 95% de humedad relativa. Las condiciones ambientales en un centro de trabajo del sector sanitario deberían encontrarse entre 20 – 25 °C de temperatura y 30 – 50% de humedad relativa. Se han realizado controles periódicos de estos parámetros en distintas áreas sanitarias de diversas localidades de Castilla y León en diferentes épocas del año. Los valores de temperatura y humedad encontrados oscilan entre 19 – 25 °C y 25 – 45% HR. La calibración se ha realizado en las condiciones convencionales del laboratorio en el momento de la experiencia, las cuales variaban entre 19 – 22 °C y 30 – 35% HR a lo largo de cada uno de los experimentos realizados. La variación de la eficiencia en la captación de sustancias en función de las modificaciones de las condiciones ambientales consideradas es despreciable (www.accustarlabs.com).

2.4.2. ANÁLISIS POR CENTELLEO LÍQUIDO – LSC, PUESTA A PUNTO DEL MÉTODO DE MEDIDA

2.4.2.1. CENTELLEADOR

El cóctel centelleador elegido para realizar los ensayos fue el InstaFluor Plus (Perkin). Se añade un volumen de 12 ml de cóctel centelleador en cada PicoRad, volumen máximo que permite el vial. Se escoge este cóctel por su idoneidad probada para el análisis de otros radionucleidos gaseosos en ambiente por LSC, como el ^{222}Rn [otros centelleadores disponibles en el mercado, para muestras gaseosas, son de uso menos extendido y bastante más caros (UltimaGold F, Optifluor O)]. Dada la alta solubilidad en disolventes orgánicos del yodo, éste es desorbido del carbono activo quedando disuelto en el cóctel de centelleo. La medida de radón utilizando este tipo de viales se basa exactamente en el mismo principio.

2.4.2.2. QUIMIOLUMINISCENCIA

Para evitar las interferencias debidas a los fenómenos de quimioluminiscencia, que disminuyen con el tiempo, se mantiene el vial de la muestra dentro del equipo durante al menos 8 h antes de proceder a su medida, la cual se realiza a temperatura constante de 14.5 °C

2.4.2.3. TIEMPO DE CONTAJE

Se realiza un estudio sobre el efecto del decaimiento del ^{131}I durante la medida, se comprobó que para un protocolo de conteo de 20 ciclos de duración de 10 minutos cada uno no se existen variaciones apreciables (figura 2.4.). De hecho, la variación de la actividad de la muestra de $t=0$ a $t=200$ min es solo de un 1.2%, lo cual está dentro del error experimental.

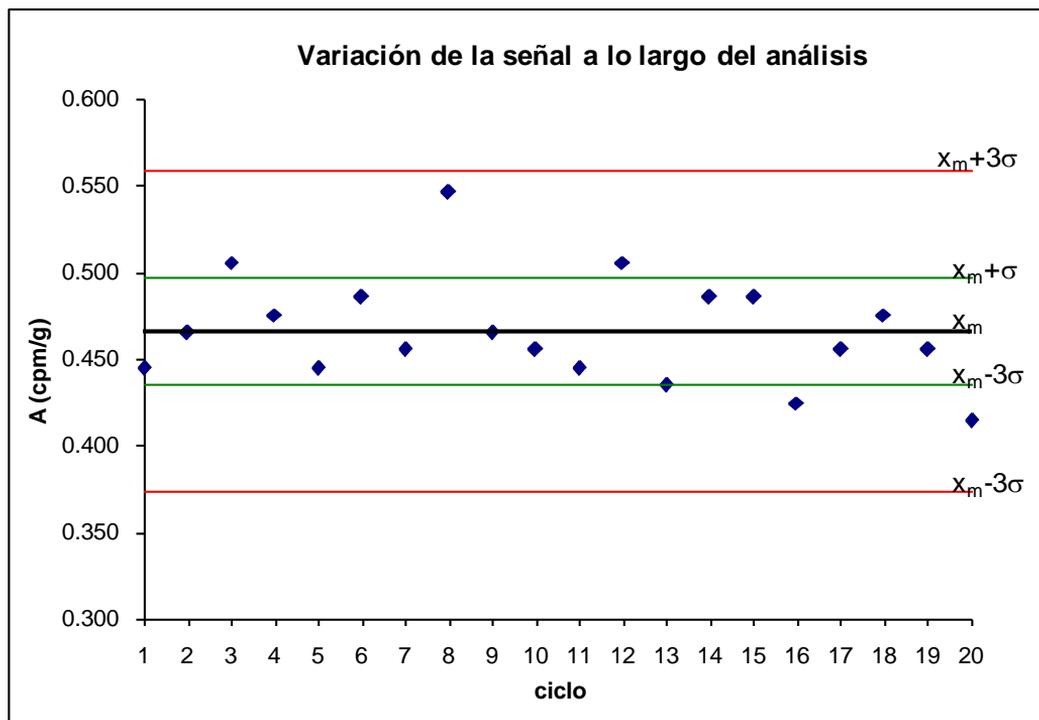


Fig. 2.4. Estudio del tiempo máximo de conteo LSC, para el ¹³¹I. La tendencia del conteo es decreciente, debido al decaimiento del ¹³¹I durante la medida.

2.4.2.4. SELECCIÓN DE LAS VENTANAS ENERGÉTICAS DE CONTAJE

El vial de muestreo no capta específicamente al ¹³¹I, es previsible la presencia de ²²²Rn y de otros posibles emisores alfa – beta que se depositen sobre el vial (Mnich et al. 2004), por lo tanto es importante seleccionar adecuadamente el intervalo de canales en el que se determinará el ¹³¹I, así como el PSA adecuado. La principal contribución a la señal será del ¹³¹I y del ²²²Rn. El ²²²Rn es un emisor alfa (E=5.5 MeV), que decae a ²¹⁸Po (6 MeV), de periodo muy corto, unos minutos, y éste a ²¹⁴Pb, emisor beta con unas energías medias de emisión de unos 210-220 keV (90% de probabilidad), con lo que es necesario tener en cuenta la contribución de este emisor a la señal del ¹³¹I.

La elección de las ventanas energéticas se realiza de manera visual sobre el espectro obtenido.

El PSA (Pulse Shape Analyzer), es un elemento del procesado de la señal, que permite discriminar adecuadamente los fotones originados a partir de radiación alfa y beta. En nuestros experimentos, para un PSA = 100, el valor de la señal beta detectada como alfa en las ventanas energéticas seleccionadas, es despreciable.

En la figura 2.5. y en el Anexo 4, se muestran unos espectros beta típicos obtenidos en la determinación de la concentración de ^{131}I en aire utilizando los PicoRad. Se observa que a unos 200 keV (canal 680) la cantidad de cuentas alcanza un máximo. Por encima de los 600 keV (canal 800), las cuentas detectadas pertenecen al fondo. En las condiciones experimentales en la que se obtiene el espectro no es de esperar quenching, por lo que no existe desplazamiento del espectro a energías menores.

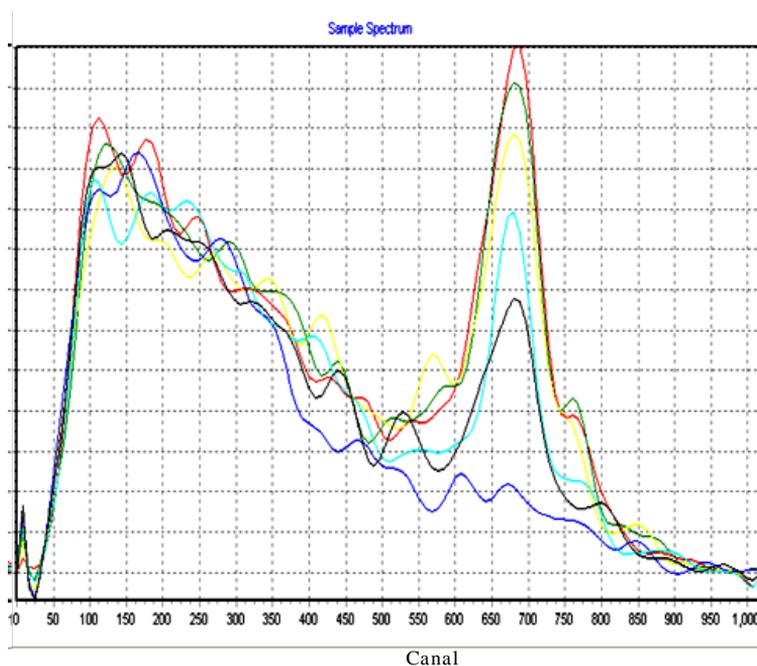


Fig. 2.5. Espectros LSC del ^{131}I . En azul, se muestra la medida de un blanco.

2.4.2.5. EFICIENCIA EN LA DETECCIÓN DEL ^{131}I POR CENTELLEO LÍQUIDO

Se introducen en distintos viales PicoRad, de concentraciones de ^{131}I entre 0 Bq y 0.2 Bq, se añaden 10 ml de centelleador, y se cierran. Se permite decaer la quimioluminiscencia en oscuridad durante al menos 8 horas, a $14.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se miden por centelleo en las condiciones descritas anteriormente. Una vez construida la curva de calibrado (Fig. 2.6), se determina el intervalo recto, de pendiente 0.41 (Fig. 2.7.), valor de la eficiencia de la detección para el tramo recto (41%) en las condiciones experimentales descritas anteriormente. La eficiencia de la respuesta instrumental en todo el intervalo estudiado se refleja en la figura 2.8, y varía entre el su valor mínimo, aproximadamente y 18% para una actividad de 0.08 Bq y un 41% entre 0.01 y 0.19 Bq.

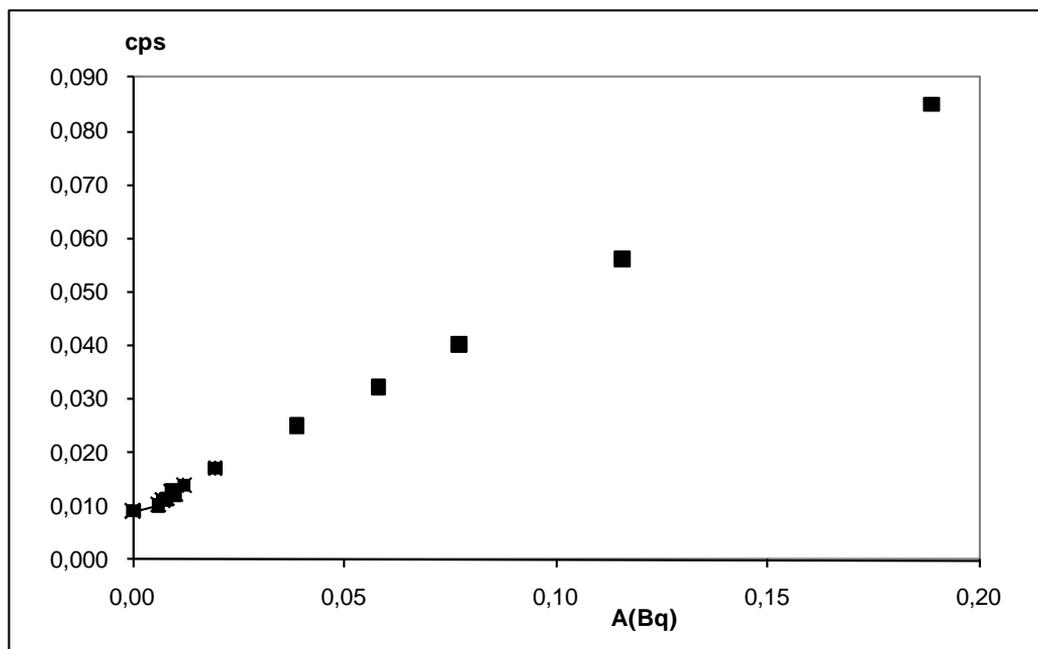


Fig. 2.6. Línea de Calibrado para el cálculo de la eficiencia del conteo con PicoRad.

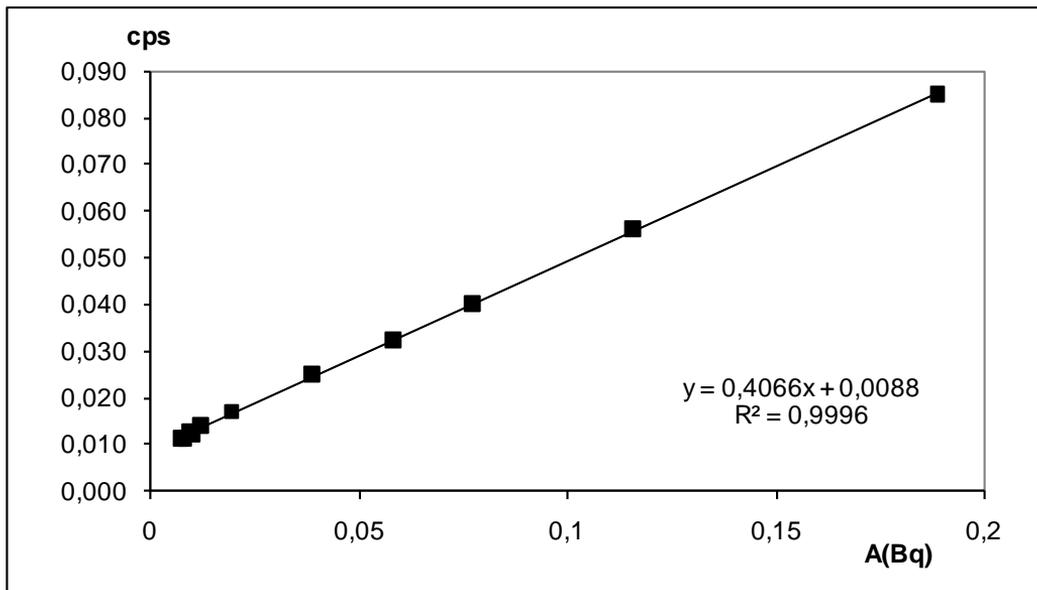


Fig. 2.7. Intervalo recto de la línea de calibrado de la Fig. 2.6.

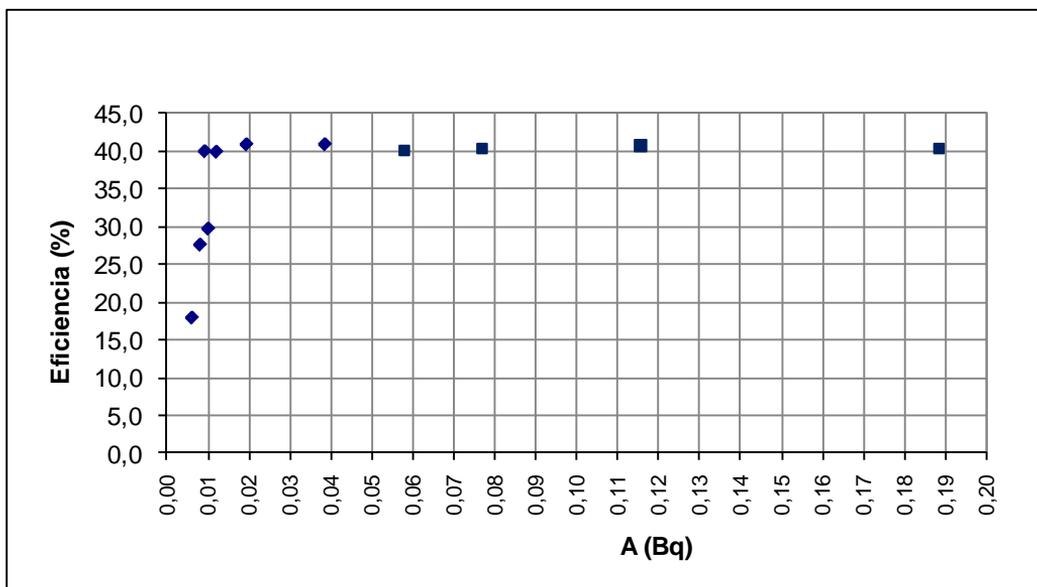


Fig. 2.8. Eficiencia de la detección de ¹³¹I por LSC en función de la actividad teórica en el vial (Bq).

2.4.2.6. DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE CAPTACIÓN DE ^{131}I

Para determinar la eficiencia de la captación de ^{131}I por los viales PicoRad, en las condiciones de muestreo experimentales, se construyó una cámara de volumen conocido, donde se expusieron viales a distintas concentraciones conocidas de ^{131}I .

La concentración media en la cámara depende del volumen de la misma, pero, además, hay que tener en cuenta que debido a la corta vida media del radionucleido, la concentración en el recipiente va a variar durante el tiempo de recolección de la muestra.

Estos viales fueron posteriormente medidos por centelleo líquido, teniendo en cuenta que ya se ha calculado la eficiencia de medida en este tipo de geometrías. Por lo tanto, una vez conocida la concentración media en la cámara y la eficiencia de detección, se puede obtener la eficiencia de la captación de este radionucleido en las condiciones ambientales fijadas y en el rango de concentraciones considerado.

2.4.2.6.1. Generación de concentraciones conocidas de ^{131}I en aire

Para la determinación de la eficiencia de captación de ^{131}I por los PicoRad, se construyó una cámara cilíndrica hermética de acero inoxidable de 32 cm de altura y 34.64 cm de diámetro, donde se alojaron distintos viales de muestreo durante 72 horas, expuestos a distintas concentraciones de ^{131}I en aire. Se controlaron las condiciones ambientales de temperatura y humedad dentro de dicha cámara. Las dimensiones y geometría de la cámara quedan ilustradas en la fig. 2.9.

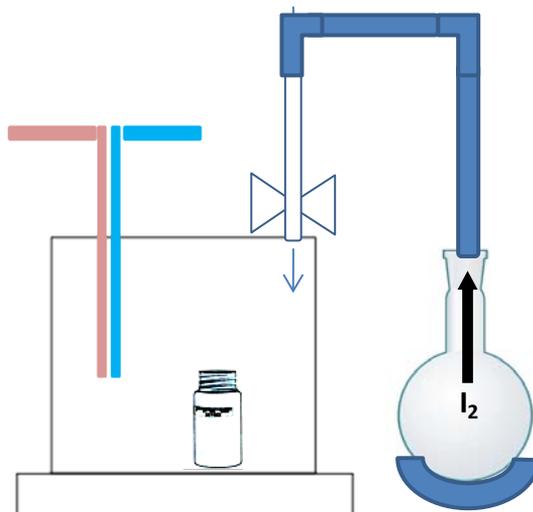


Fig. 2.9. Esquema de la cámara construida para la calibración de los viales Picorad®.

Procedimiento

A un matraz de fondo redondo de 100 ml se añaden 1 ml de disolución patrón de Na^{131}I , 5 ml de disolución saturada de NaI y 20 ml de disolución concentrada de KMnO_4 2 M en medio fuertemente ácido; se calienta en una manta eléctrica hasta ebullición y los gases desprendidos se recogen en la cámara durante 5 minutos.

Como referencia en el procedimiento de obtención de I_2 por este método, se realizó el mismo procedimiento sin la adición del ^{131}I . La cantidad desprendida se recoge sobre un matraz de 25 ml que contiene éter etílico, se enrasa y se procede a medir por espectroscopía UV a $\lambda = 463$ nm. La línea de calibrado empleada para la cuantificación, se construyó con las medidas de disoluciones de distintas cantidades de I_2 patrón disueltas en éter (Fig. 2.10.).

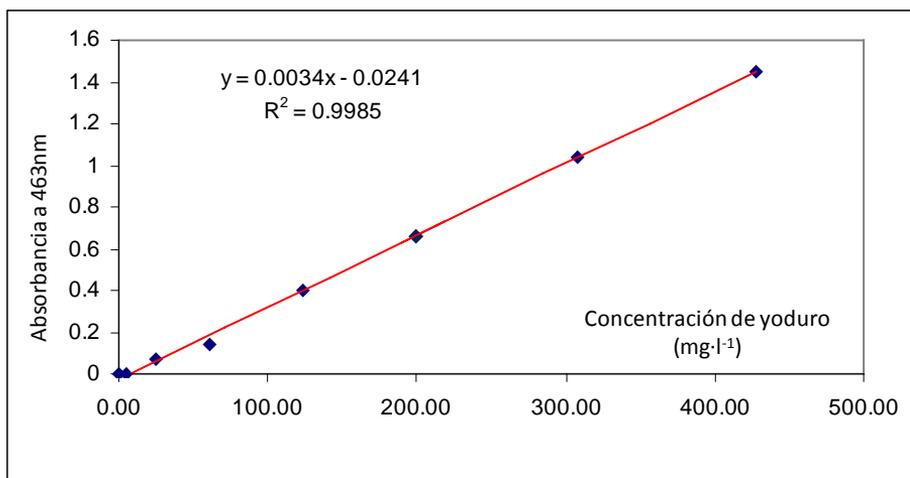


Fig. 2.10. Línea de calibrado para el I_2 por absorción UV

2.4.2.6.2. Cálculo del factor de eficiencia f

f es un factor relacionado con la eficiencia en la retención, debida a la adsorción en el cartucho por unidad de concentración de ^{131}I en aire, y con la eficiencia en la detección por centelleo líquido. Este factor podría depender de las condiciones ambientales. Nosotros hemos realizado únicamente el estudio en las condiciones de temperatura, humedad y presión de laboratorio, similares en cuanto a estos factores a las condiciones estables en las que se suele trabajar en un centro de Medicina Nuclear.

El procedimiento consiste en abrir un vial PicoRad e introducirlo en la cámara, generar una atmósfera dentro de ella con una concentración de ^{131}I en aire conocida (C_a). Se mantiene el sistema cerrado durante tres días para mantener la exposición del vial a la atmósfera generada. Una vez terminado el periodo de exposición, se abre la cámara para sacar el PicoRad y se trata como se ha descrito en el apartado 2.4.1 (toma y preparación de muestras) para la medida de la radiactividad por centelleo líquido.

Esta concentración de ^{131}I en la cámara, C_a (Bq m^{-3}) se relaciona con la tasa de recuento neta N (s^{-1}) en la región de interés del espectro obtenido por centelleo, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$C_a \cdot V = f \cdot \frac{N}{t} \cdot \frac{1}{k_c} \cdot \frac{1}{k_w} \quad (2.1)$$

Donde t es el tiempo de exposición del vial (s^{-1}), k_c es un factor de corrección por el decaimiento durante el tiempo de medida, k_w es otro factor de corrección por el decaimiento durante el tiempo transcurrido entre la recogida de la muestra y el comienzo de la medida y f el factor a determinar. Éste a su vez puede expresarse como $f = f_a \cdot f_{CL}$, siendo f_a la eficiencia de retención del cartucho (esto es, la absorción en el cartucho por unidad de concentración de ¹³¹I en aire) y f_{CL} la eficiencia de detección del centelleo líquido.

Además, para calcular la exposición de los viales al ¹³¹I en la cámara, debemos tener en cuenta que la retención en el detector hará disminuir la concentración de yodo en aire durante el experimento.

Para muestreadores tubulares, como el que empleamos, en una situación estacionaria, la incorporación de radioyodo al detector ΔQ_d (Bq) dependerá de la concentración de la sustancia en el ambiente $C_a = C_0$ ($Bq \cdot m^{-3}$) y del tiempo de exposición Δt (s):

$$\Delta Q_d = \frac{DA}{L} C_0 \Delta t \quad (2.2)$$

Siendo D el coeficiente de difusión del ¹³¹I en el aire; A , la sección transversal del tubo y L su longitud.

Teniendo en cuenta la disminución de la concentración (C_a) en la atmósfera debido a la adsorción de ¹³¹I en el detector:

$$\frac{dQ_a(t)}{dt} = \frac{DA}{L} [C_a(t) - C_d(t)] \quad (2.3)$$

Donde $C_d(t)$ representa la cantidad de radioyodo adsorbido $Q_d(t)$ con respecto al volumen de la cámara, V :

$$C_d(t) = \frac{Q_d(t)}{V} \quad (2.4)$$

Por otra parte, la cantidad de radioyodo adsorbido, $Q_d(t)$, depende del coeficiente de adsorción en el carbono activo, k , de la masa de carbono presente en el canister, m y de la concentración de radioyodo en un instante dado $C_a(t)$:

$$Q_d(t) = k \cdot m \cdot C_a(t) \quad (2.5)$$

La variación de la concentración de radioyodo en aire, debida a la adsorción en el carbono y al decaimiento, viene dada por:

$$\frac{dC_a(t)}{dt} = -\lambda C_a(t) - \frac{1}{V} dQ_d(t) \quad (2.6)$$

Donde λ es la constante de semidesintegración para el ¹³¹I.

Considerando que $Q_a(t) + Q_d(t) = Q_0 e^{-\lambda t}$ (donde Q_0 es la cantidad inicial de ¹³¹I insertada en la cámara) sustituyendo en la ecuación 6 y considerando como condiciones $C_a(t=0) = C_0$; $C_a(t=\infty) = 0$ se obtiene que la concentración de ¹³¹I en aire, en cualquier instante es:

$$C_a(t) = C_0 \left(\frac{km}{V+km} e^{-at} + \frac{V}{V+km} e^{-\lambda t} \right) \quad (2.7)$$

Donde el factor a :

$$a = \left(\frac{DA}{L} \right) \left(\frac{V+km}{Vkm} \right) \quad (2.8)$$

De esta manera, la concentración media de ¹³¹I en la cámara, \overline{C}_a , durante el tiempo de exposición t (3 días) puede ser calculada como:

$$\overline{C}_a = \frac{\int_0^3 C_a(t) dt}{t} \quad (2.9)$$

Una vez obtenida la concentración media de ¹³¹I en la cámara, \overline{C}_a , ésta se sustituye en la ecuación (2.1) como C_a , y a partir de ella se obtiene el valor de la eficiencia de la captación f_a . Para ello se mide la eficiencia de detección del centelleo líquido utilizando viales expuestos a unas concentraciones de ¹³¹I conocidas en función de la actividad media presente en la cámara. La pendiente de la recta es función de la eficiencia de detección y de la eficiencia de la captación. La eficiencia de detección es conocida (apartado 2.4.2.5), luego la eficiencia de la captación de ¹³¹I presente en el ambiente, por parte del PicoRad, en las condiciones ambientales fijadas, es $f_a = 0.52$

2.4.2.7. CÁLCULO DE LA ACTIVIDAD MÍNIMA DETECTABLE

La actividad mínima detectable (AMD) se define como la actividad que, en presencia de una muestra radiactiva, puede detectar una técnica de medida para un determinado nivel de confianza y un tiempo de medida dado. Normalmente ese nivel de confianza se fija en 95%. En nuestro caso, para su cálculo, se procede a generar distintas concentraciones de ¹³¹I en la cámara, teniendo en cuenta que la eficiencia del proceso global de medida, según el procedimiento descrito anteriormente, es $f = 0.52 \times 0.41 = 0.21$. Su cálculo fue realizado según la norma ISO 11929:7 (2005) para la determinación de límites de detección en medidas de radiaciones ionizantes. El límite de detección de ¹³¹I en aire resultó ser de **6 mBq m⁻³**.

2.4.3. DETERMINACIÓN EN MUESTRAS REALES HOSPITALARIAS

Una vez puesto a punto el método, éste se aplicó a la medida de muestras recogidas en distintas zonas del Servicio de Medicina Nuclear del Hospital Clínico Universitario de Salamanca, en las que se determinó la concentración de ^{131}I en aire y se hizo una estimación dosimétrica con los datos obtenidos. También se recogieron muestras en dos centros médicos donde no existe exposición a ^{131}I , como muestras de control.

En un centro de medicina nuclear como el del Hospital Universitario de Salamanca, se realizan pruebas y tratamientos con ^{131}I , tanto de manera ambulatoria como con ingreso del paciente. Se ha de tener en cuenta que los pacientes ingresados han recibido distintas dosis de ^{131}I , según el protocolo correspondiente. En todo caso van a existir tres fuentes de variabilidad: la actividad administrada al paciente, la metabolización del ^{131}I en su organismo y el entorno donde éste se encuentra (temperatura, humedad, ventilación).

Para averiguar en qué medida puede influir todo esto en los resultados del estudio, se ha procedido a medir a lo largo del año y con distintos pacientes tratados con una dosis similar – 100 mCi – la concentración de ^{131}I en los puntos de muestreo de la habitación que se indican a continuación (baño, A; cama, B; mesa (centro de la habitación), C).

A los resultados se les han realizado dos test de normalidad (rankit y χ^2) para comprobar si existen diferencias significativas en las medidas realizadas a lo largo del año con distintos pacientes, en la misma habitación del hospital.

A continuación se repitió la recogida de muestras para distintas dosis administradas a los pacientes ingresados en el Centro (15 mCi, 100 mCi, 150 mCi y 200 mCi), así como en ausencia de paciente (0 mCi).

Se ha realizado un muestreo de aire con los viales PicoRad, en los lugares que se detallan a continuación:

- **Habitación de ingreso para tratamiento del paciente**

Esta habitación especial tiene un volumen de 25 m^3 . Las paredes están blindadas para evitar la exposición por irradiación externa hacia el pasillo. En este lugar se han colocado tres PicoRad (Fig. 2.11):

- *Cuarto de baño (A).*

Al eliminarse la mayor parte por la orina, en este espacio es donde se prevé mayor concentración de ^{131}I . Se coloca el vial a una distancia de 1m del inodoro.

- *Habitación propiamente dicha*

- *Cama (B).* El vial se coloca encima del cabecero, a 1m del paciente
- *Centro de la habitación (C).* El vial se coloca sobre una mesa

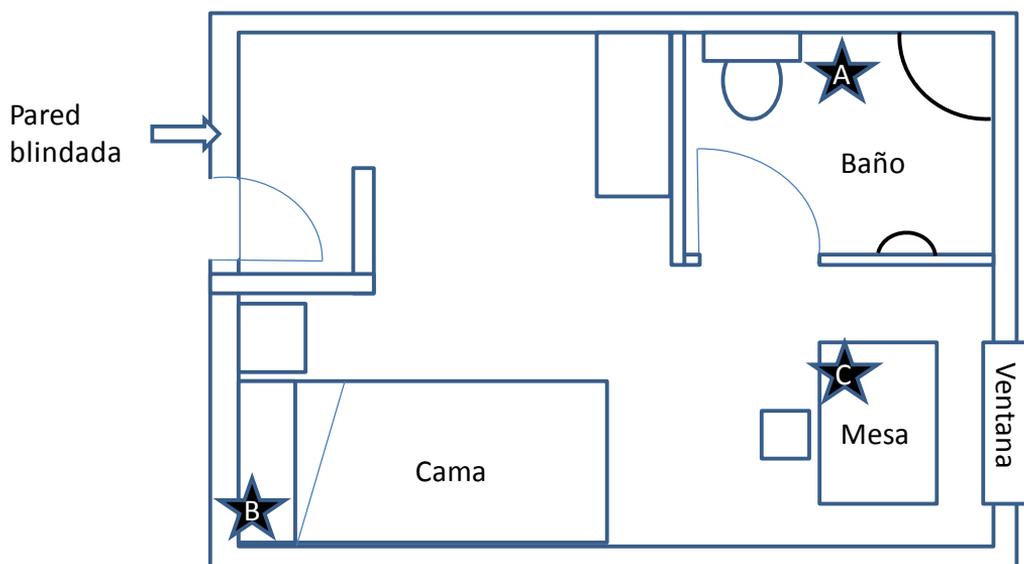


Fig. 2.11. Esquema de la habitación. Las estrellas indican los puntos de muestreo.

○ **Cámara Caliente.**

La zona de preparación de radiofármacos, almacenamiento de residuos y almacén de radiofármacos, está clasificada como zona de permanencia limitada. Consta de dos zonas separadas por una cámara fuertemente blindada:

- Almacén (D), cámara blindada donde se almacenan los radiofármacos; el acceso a los mismos se hace a través de unas esclusas con un tiempo de apertura mínimo, el necesario para la toma del radiofármaco.
- Zona de preparación y almacenamiento de residuos (E), se encuentran ubicadas en el mismo entorno (Fig. 2.12) El almacén de residuos radiactivos, contiene recipientes blindados.

Se colocó un vial en cada una de las dos zonas.

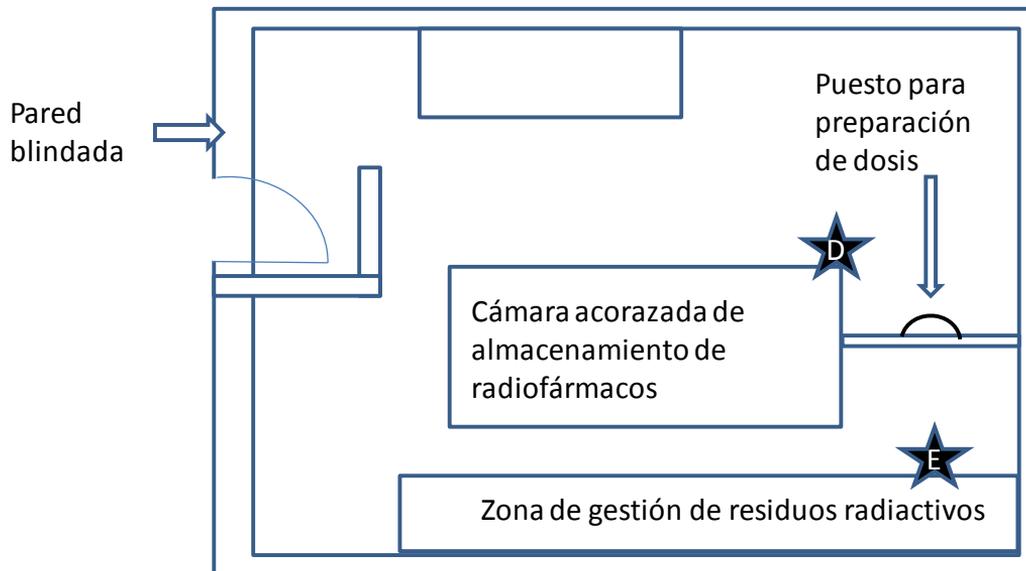


Fig. 2.12. Sala de la cámara Caliente

- **Sala de administración de dosis.**

En esta sala se administran las dosis a los pacientes.

- **Sala de espera.**

Los pacientes sometidos a las pruebas o tratamientos ambulatorios permanecen en esta sala el tiempo que se les indica. Existe un cuarto de baño en esta sala, para uso de los pacientes. Se coloca un vial en dicho cuarto.

- **Pasillo.**

Es una zona de paso común para el personal, pacientes ambulatorios y acompañantes.

- **Otros lugares.**

Se han recogido muestras de control en sitios donde no es previsible encontrar ^{131}I , como oficinas y dependencias administrativas.

2.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.5.1. ^{131}I EN LA HABITACIÓN: DIFERENTE PACIENTE, IDÉNTICAS DOSIS

Se han tomado muestras de aire en los puntos de muestreo A, B, C, para distintos pacientes a los que se les había suministrado idéntica dosis de ^{131}I . Los resultados se muestran a continuación:

^{131}I en el cuarto de baño.

Se han tomado 12 muestras de aire en el punto de muestreo A (cuarto de baño). En la tabla 2.3 se muestran los resultados obtenidos para la concentración de ^{131}I en aire en este lugar. La concentración media es de $37 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ con una desviación de $16 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$.

Tabla 2.3. Concentración de ^{131}I en muestras obtenidas en el cuarto de baño (A).

Muestra n°	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12
A ^{131}I (mBq m^{-3})	26.1	22.5	60.8	48.5	49.0	40.9	28.3	65.9	42.4	15.3	23.9	25.6

En la figura 2.13 se muestra el histograma de distribución de los resultados obtenidos y el gráfico del test Rankit de normalidad, utilizando las unidades de actividad de ^{131}I en aire ($\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$) para hacer los intervalos de clases y representar las medidas en el eje de ordenadas en el Rankit. Con un $\alpha = 0.05$, se obtiene al realizar la prueba χ^2 un valor de 0.87, frente al $\chi^2_{\text{crit}}(0.05; 1) = 3.84$, por lo que se considera que la distribución de los resultados es gaussiana y aleatoria, es decir a pesar de la gran variabilidad, la concentración medida es independiente del paciente y del efecto ambiental.

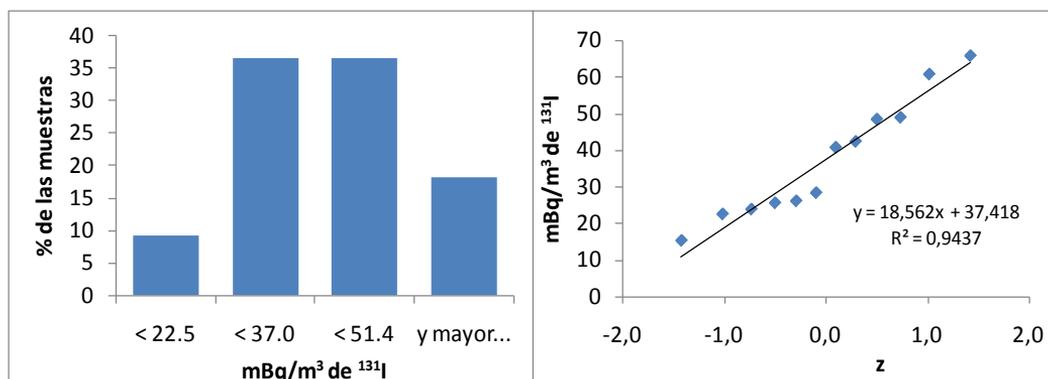


Fig.2.13. Histograma y prueba de normalidad Rankit para el punto de muestreo A (cuarto de baño)

Medidas de ¹³¹I junto a la cama.

Se han tomado 11 muestras del punto de muestreo B (cama), con una concentración media de ¹³¹I de 55 mBq·m⁻³ y una desviación de 40 mBq·m⁻³. En la tabla 2.4. se reflejan los resultados obtenidos.

Tabla 2.4. Concentración de ¹³¹I en muestras obtenidas junto a la cama (B).

Muestra n°	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11
A ¹³¹ I (mBq m ⁻³)	80.9	36.2	58.3	60.2	159.8	52.9	32.5	57.7	15.2	17.0	37.1

En la figura 2.14 se muestran el histograma de los resultados obtenidos y el gráfico del test Rankit de normalidad, utilizando las unidades de actividad de ¹³¹I en aire (Bq·m⁻³) para hacer los intervalos de clases y representar las medidas en el eje de ordenadas en el Rankit. Con un $\alpha = 0.05$, se obtiene al realizar la prueba χ^2 un valor de 3.38, frente al $\chi^2_{crit}(0.05; 1) = 3.84$, por lo que se considera que la distribución de los datos es gaussiana, de forma análoga al caso anterior.

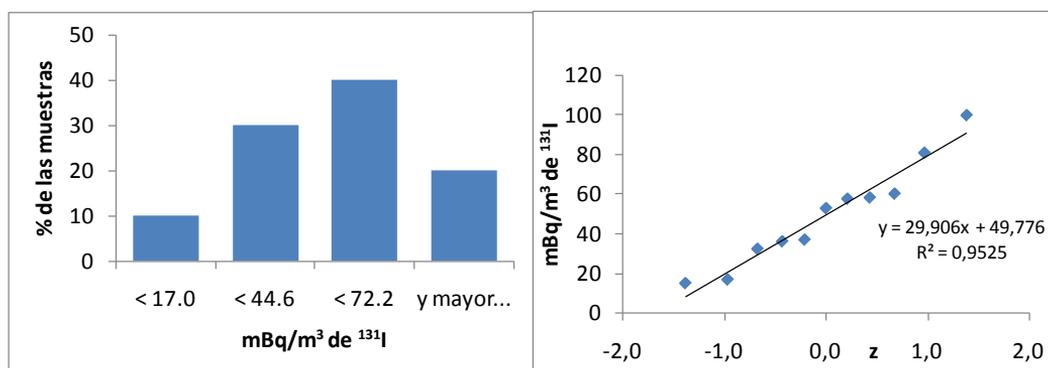


Fig.2.14. Histograma y prueba de normalidad Rankit para el punto de muestreo B, en la cama, a un metro del paciente.

Medidas de ¹³¹I en el centro de la habitación.

Se han tomado 11 muestras en el centro de la habitación (punto de muestreo C), con una media de las medidas de 61 mBq·m⁻³ y una desviación de 35 mBq·m⁻³. En la tabla 2.5. se muestran los resultados obtenidos en el análisis de su contenido en ¹³¹I.

Tabla 2.4. Concentración de ¹³¹I en el centro de la habitación (C).

Muestra n°	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11
A ¹³¹ I (mBq m ⁻³)	92.5	30.2	66.5	43.8	142.2	38.0	49.3	43.8	90.7	48.9	27.5

En la figura 2.15 se muestra el histograma de los resultados obtenidos y el gráfico del test Rankit de normalidad, utilizando las unidades de actividad de ¹³¹I en aire (Bq m⁻³) para hacer los intervalos de clases y representar las medidas en el eje de ordenadas en el Rankit. Con un $\alpha = 0.05$, se obtiene al realizar la prueba χ^2 un valor de 1.23, frente al $\chi^2_{crit}(0.05; 1) = 3.84$, por lo que se considera que la distribución de los datos es normal, lo mismo que en los casos anteriores respecto al efecto del paciente y las condiciones de la habitación.

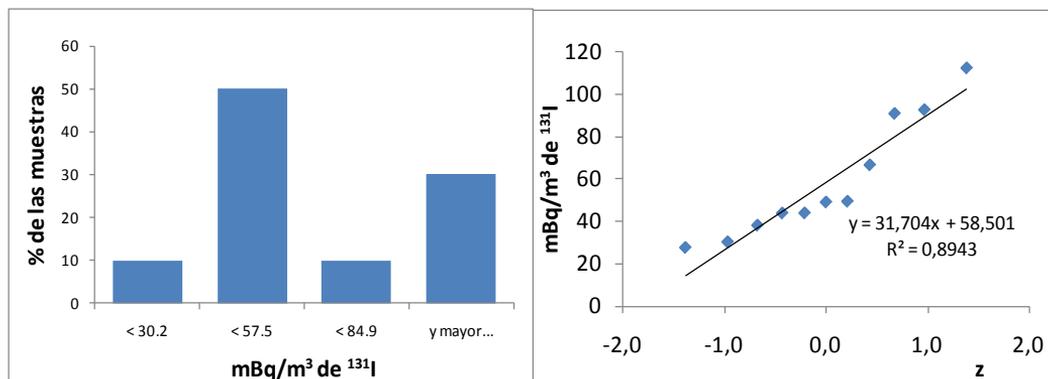


Fig.2.15. Histograma y prueba de normalidad Rankit para el punto de muestreo C, correspondiente a la mesa del centro de la habitación.

A la vista de los resultados obtenidos se realiza un estudio para comprobar si hay diferencias significativas entre las concentraciones de ¹³¹I encontradas en los diferentes puntos de la habitación. Para ello, se han elegido 11 muestras en cada uno de los tres puntos. Se aplicó un Análisis de Varianza de una vía a los resultados obtenidos. El valor calculado de $F = 1.50$ es menor que el F crítico ($F_{crit(0.05;2;30)} = 3.32$), por lo que no se puede asegurar que existan diferencias significativas entre los tres puntos de muestreo, es decir, no se observan valores diferentes entre los puntos de muestreo del centro de la habitación y en la cama debido a las propias condiciones del muestreo. Esto significa que la concentración de ¹³¹I en el conjunto de la habitación es prácticamente homogénea.

En la representación de los resultados mediante diagramas boxplot (figura 2.16) podemos observar como los valores obtenidos en el punto de muestreo “A - baño” tienden a ser inferiores a los valores medios de la habitación, dándose los valores más altos en la zona “C - centro” de la misma. Posiblemente el hecho de que en el cuarto de baño se obtengan las concentraciones menores sea debido a que el paciente permanece poco tiempo en esta zona y que una vez producidas las evacuaciones los procedimientos de protección radiológica requieren que los residuos se eliminen con vertidos de agua dos veces cada vez que el baño es usado. Además, el ^{131}I excretado por la orina se encuentra en forma de yoduro, que no es volátil a temperatura ambiente.

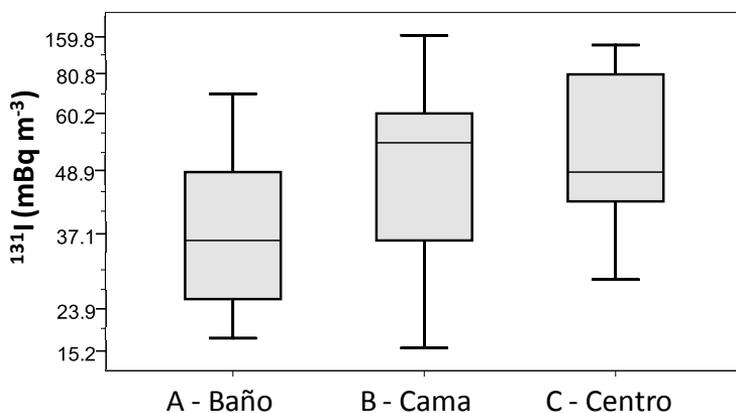


Fig. 2.16. Box Plot para comparar las medidas en distintos puntos de muestreo.

2.5.2. ^{131}I EN LA HABITACIÓN EN FUNCIÓN DE LA DOSIS ADMINISTRADA AL PACIENTE

Se han tomado 12 muestras, distribuidas en las mismas ubicaciones que en el apartado anterior, en la habitación donde se encontraba el paciente que había recibido el radiofármaco en alguna de las dosis indicadas en el apartado 2.4.3. (15 mCi, 100 mCi, 150 mCi y 200 mCi). Como blanco, se tomaron seis muestras en lugares en los que no existe exposición a ^{131}I . Se tomaron otras 18 muestras (seis por ubicación) en las mismas zonas en habitaciones vacías, durante 72 h, en las que antes hubo pacientes ingresados, con el fin de controlar el fondo radiactivo residual.

Como se observa en la figura 2.17, existe una proporcionalidad entre la actividad de la dosis de fármaco administrada al paciente y la concentración media de ¹³¹I encontrada en la habitación. Las pendientes similares en los tres casos indican, como ya habíamos comprobado en el apartado anterior, que no existen diferencias entre los tres puntos de muestreo. Las medidas de los blancos (muestras de los otros centros médicos) proporcionan una señal media de fondo de 2.6 ± 0.9 mBq·m⁻³. En las habitaciones vacías donde se habían alojado pacientes en otras ocasiones la concentración medida de ¹³¹I fue de 8 mBq·m⁻³. Este hecho indica que pequeñas concentraciones de ¹³¹I pueden permanecer en el entorno aún en ausencia de paciente ingresado.

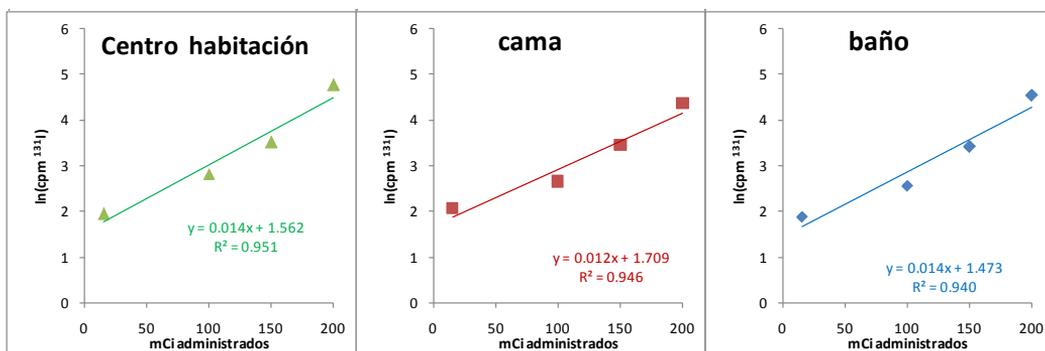


Fig. 2.17. Influencia de la actividad administrada al paciente y las cpm debidas a ¹³¹I detectadas en el vial.

2.5.3. APLICACIÓN DEL MÉTODO EN UN SERVICIO DE MEDICINA NUCLEAR

2.5.3.1. RESULTADOS EN DIFERENTES AMBIENTES

Durante dos años, se recogieron 68 muestras de aire en dependencias del servicio de medicina nuclear en las que los trabajadores permanecen habitualmente: sala de dosis, , sala de la cámara caliente (lugar donde se almacenan los productos y residuos radiactivos), despachos de uso administrativo y sala de espera, elegida por ser un lugar de permanencia tanto de visitas como de pacientes. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.5.

Tabla 2.5. Concentración de ¹³¹I (mBqm⁻³) en aire en distintas dependencias del servicio.

Sala de espera		Sala de Dosis				Sala Cámara Caliente						Oficinas no expuestas	
						Preparación del fármaco				Almacén de Residuos			
n°	C (¹³¹ I)	n°	C (¹³¹ I)	n°	C (¹³¹ I)	n°	C (¹³¹ I)	n°	C (¹³¹ I)	n°	C (¹³¹ I)	n°	C (¹³¹ I)
1	349	10	1133	21	489	32	233	43	267	54	550	64	< 6
2	378	11	1203	22	683	33	153	44	200	55	763	65	< 6
3	224	12	574	23	486	34	173	45	107	56	513	66	< 6
4	289	13	504	24	870	35	387	46	153	57	488	67	< 6
5	502	14	569	25	835	36	227	47	153	58	463	68	< 6
6	220	15	596	26	1009	37	153	48	247	59	350		
7	276	16	1087	27	914	38	213	49	247	60	413		
8	331	17	1066	28	1263	39	220	50	187	61	813		
9	221	18	1017	29	1180	40	133	51	233	62	325		
		19	905	30	1179	41	187	52	127	63	588		
		20	509	31	1870	42	240	53	200				

RESUMEN

Localización	¹³¹ I media (mBq m ⁻³)	Desviación estándar (mBq m ⁻³)	Rango (mBq m ⁻³)	n
-Sala de Dosis	906	343	486 – 1870	22
- Preparación Fármaco	202	61	107 – 387	22
-Almacén de Residuos	526	161	325 – 813	10
-Sala de Espera	310	92	220 – 502	9
-Lugares no expuestos	< 6	-	-	5

Se tomaron 22 muestras en la sala donde se administran las dosis de radiofármacos. Los valores encontrados varían entre 0.49 y 1.87 Bq·m⁻³, con 72 h de muestreo, obteniéndose un valor medio de 0.91 Bq·m⁻³ y una desviación estándar de 0.34 Bq·m⁻³.

Se han recogido 32 muestras en la cámara caliente, 22 en la zona de preparación de fármacos y almacenamiento de residuos y 10 en la cámara blindada correspondiente al almacén. En la primera zona las concentraciones encontradas oscilan entre $107 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ y $387 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$, con un promedio de $202 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ y una desviación estándar de $61 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$. En la zona blindada el rango de concentración de ^{131}I en el interior es de entre $325 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ y $813 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$, con una media $526 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ y una desviación de $161 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$.

En el cuarto de baño de la sala de espera de pacientes se han tomado 9 muestras en las que se detectaron concentraciones de ^{131}I entre $220 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ y $502 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ (media igual a $310 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ con desviación estándar de $92 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$).

Las 10 medidas en los pasillos del Servicio de Medicina Nuclear condujeron a tasas de conteo inferiores a 2 cpm ($0.02 \pm 0.006 \text{ Bq}$), por lo que la actividad encontrada en los pasillos es próxima a los de las muestras de control. Se obtuvieron los mismos resultados tanto en las muestras recogidas junto a la puerta de las habitaciones de ingreso de paciente como en el resto del pasillo.

En dependencias de carácter administrativo se tomaron cinco muestras. Los valores se encontraron siempre por debajo del límite de detección.

En el mismo periodo se recogieron 61 muestras de aire de las habitaciones de pacientes ingresados para su tratamiento o diagnóstico. En 41 casos, al paciente ingresado se le administró ^{131}I . Estos pacientes recibieron distintas dosis de: 555, 3700, 5550 y 7400 MBq de ^{131}I (15, 100, 150 y 200 mCi). Las concentraciones de ^{131}I detectadas, son las indicadas en la tabla 2.6.

La dosis más utilizada corresponde a la de 3700 MBq (80% de los casos en los que se administraba el yodo). Las concentraciones medias de ^{131}I en cada uno de los casos estudiados, fueron: $8 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ cuando no se administraba ^{131}I , $37 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ para las administraciones de 555 MBq, $87 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ para las de 3700 MBq, $142 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ para 7400MBq y $498 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ para 7400 MBq administrados.

Tabla 2.6. Concentración de ^{131}I en aire en las habitaciones, en función de la actividad administrada a los pacientes.

Muestra	^{131}I admin. (MBq)	^{131}I en aire (mBq·m ⁻³)	Muestra	^{131}I recibida (MBq)	^{131}I en aire (mBq·m ⁻³)
1	0	<6	32	3700	50
2	0	<6	33	3700	53
3	0	<6	34	3700	60
4	0	<6	35	3700	61
5	0	<6	36	3700	63
6	0	<6	37	3700	67
7	0	<6	38	3700	70
8	0	<6	39	3700	72
9	0	<6	40	3700	72
10	0	7	41	3700	80
11	0	7	42	3700	81
12	0	7	43	3700	81
13	0	11	44	3700	81
14	0	11	45	3700	87
15	0	11	46	3700	95
16	0	12	47	3700	96
17	0	12	48	3700	99
18	0	12	49	3700	100
19	0	12	50	3700	108
20	555	34	51	3700	110
21	555	36	52	3700	133
22	555	41	53	3700	149
23	3700	25	54	3700	152
24	3700	25	55	3700	234
25	3700	28	56	3700	263
26	3700	37	57	5550	122
27	3700	39	58	5550	162
28	3700	42	59	7400	404
29	3700	43	60	7400	479
30	3700	45	61	7400	610
31	3700	47			

Tabla 2.6. continuación.

RESUMEN		
Número de pacientes	C_a media ($\text{mBq}\cdot\text{m}^{-3}$)	Cantidad administrada al paciente (mCi , MBq)
19	8	0 / 0
3	37	(15) / 555
34	87	100 / 3700
2	142	150 / 5550
3	498	200 / 7400

2.5.3.2. ESTIMACIÓN DE LAS DOSIS RECIBIDAS POR LOS TRABAJADORES DEBIDA A LA INHALACIÓN DE ^{131}I

En los Centros de Medicina Nuclear y Radioterapia, el control de la exposición a las radiaciones es muy importante. En estos lugares el control individual ha de ser especialmente cuidadoso, siendo necesario que el sistema de protección de los trabajadores mantenga la exposición en el nivel más bajo que razonablemente sea posible, pero evitando el aislamiento del paciente (ICRP 105).

De acuerdo a la teoría general de evaluación de riesgos laborales, la protección de las personas y la prevención de los riesgos comienzan con la evaluación de las condiciones laborales. En nuestro caso, se identifican y cuantifican los factores de riesgo: incorporación de radionucleidos dentro el cuerpo por inhalación y exposición a radiación gamma.

Para estudiar la exposición radiactiva causada por la inhalación de ^{131}I , hay que tener en cuenta que este radionucleido se va a encontrar en el ambiente en distintas formas: en estado gaseoso o adherido a partículas, en forma inorgánica, como yoduro, o asociado a distintas moléculas orgánicas.

La dosis efectiva recibida por inhalación (E) se calcula a partir de la concentración de actividad en aire de ¹³¹I (C_I) utilizando la siguiente fórmula:

$$E = T_R \cdot T_E \cdot \sum C_D \cdot C_I \quad (2.10)$$

siendo:

T_R la tasa de respiración (m³·h⁻¹), T_E el tiempo de exposición (horas), C_D el coeficiente de dosis efectiva (Sv·Bq⁻¹).

Teniendo en cuenta que el ¹³¹I exhalado por los pacientes al ambiente va a estar unido a compuestos orgánicos en más de un 90% (Gründel y col., 2008), para estudiar el efecto de su presencia en el ambiente en las habitaciones donde se encuentran ingresados, así como en las zonas adyacentes, se ha utilizado el coeficiente de conversión de dosis para el metil-yoduro, que es de 1.5·10⁻⁸ Sv·Bq⁻¹ (ICRP 71), mientras que para las habitaciones donde se preparan administran y almacenan los radiofármacos y los residuos, se tuvieron en consideración los coeficientes recomendados por ICRP para las formas inorgánicas de yodo (2.0·10⁻⁸ Sv·Bq⁻¹).

La tasa de respiración de las personas varía según la actividad física realizada, en un rango entre 0.7 m³·h⁻¹ en estado de reposo hasta los 24 m³·h⁻¹ en máximo esfuerzo de atletas de pruebas de fondo. En nuestros cálculos hemos tomado para actividades típicas de atención médica y enfermería un valor de 1.2 m³·h⁻¹.

Se define el límite de incorporación anual por ingestión o inhalación de radionucleidos (LIA), como el cociente entre el límite de dosis efectiva anual comprometida (20 mSv) y la dosis efectiva comprometida por unidad de incorporación para el radionúclido de interés:

$$LIA = \frac{20 \text{ (mSv)}}{e_{50}} \quad (2.11)$$

En el caso de exposición a ¹³¹I, el valor del LIA por inhalación se encuentra entre 1.0 – 1.8 MBq según su especie química.

A partir de este valor se calcula otro indicador límite, denominado límite derivado de concentración en aire (LDCA), que es la concentración máxima permisible del radionucleido en el aire respirado por un trabajador tipo, y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$LDCA = \frac{LIA(Bq)}{2000 h \cdot 1.2 m^3 \cdot h^{-1}} \tag{2.12}$$

Siendo LIA (Bq) el valor límite de incorporación de radionucleidos, 2000h, las horas anuales de trabajo y 1.2 m³·h⁻¹ la tasa normal de inhalación de aire. El valor del LCDA para nuestro caso es de entre 417 Bq·m⁻³ y 749 Bq·m⁻³.

Principalmente se consideran dos tipos de puestos de trabajo que pueden verse expuestos al ¹³¹I dentro del centro de Medicina Nuclear: El personal sanitario no facultativo (enfermería) y el personal sanitario facultativo (médicos). En ambos casos, aplicando criterios conservadores, se consideran los siguientes tiempos de permanencia (tabla 2.7):

Tabla 2.7. Tiempos de exposición a ¹³¹I por localización y puesto de trabajo

Puesto de trabajo	Localización de la exposición	Tiempo de exposición
P.S.N.F.	Junto al paciente	1 h/semana
P.S.N.F.	Otras estancias donde se manipula ¹³¹ I	3 h/semana
P.S.F.	Junto al paciente	0.5 h/semana
P.S.F.	Otras estancias donde se manipula ¹³¹ I	1 h/semana

P.S.N.F.: Personal Sanitario No Facultativo

P.S.F.: Personal Sanitario Facultativo

Para el resto del tiempo de trabajo se ha asumido la concentración de ^{131}I encontrada en pasillos, y oficinas, para ambos puestos de trabajo.

En la estimación de dosis por parte del personal médico y de enfermería expuestos a ^{131}I , se han considerado los anteriores parámetros del cálculo de dosis y los resultados medios de la concentración de ^{131}I en ambiente, se ha asumido una concentración media de ^{131}I en la habitación del paciente de $0.1 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ (tabla 2.6), debido a que durante el periodo de muestreo a la mayor parte de los pacientes ingresados se les administró 100 mCi (3.7 GBq) de ^{131}I . Los resultados obtenidos en la estimación de dosis se resumen en la siguiente tabla 2.8.

Tabla 2.8. Estimación de dosis por exposición a ^{131}I vía inhalación para médicos y enfermeros.

Localización	P.S.N.F. ($\text{mSv}\cdot\text{año}^{-1}$)	P.S.F. ($\text{mSv}\cdot\text{año}^{-1}$)
Habitación del paciente	0.001	0.000
Sala de dosis	0.014	0.003
Total	0.015	0.003

En cuanto a las dosis recibidas por irradiación externa, el personal clasificado como expuesto en el Centro de Medicina Nuclear ha de ser monitorizado mediante dosimetría personal. Esto se hace mediante dosímetros de termoluminiscencia (TLD). Los resultados de las lecturas de las dosis equivalentes para el personal de enfermería son de promedio $3.8\pm 2.9 \text{ mSv}\cdot\text{año}^{-1}$ y para la plantilla de médicos expuestos a radiaciones el valor promedio de la dosis equivalente es $0.8\pm 0.4 \text{ mSv}\cdot\text{año}^{-1}$. A la vista de esto se concluye que la exposición a ^{131}I por inhalación es despreciable respecto a la radiación externa a la que se encuentran expuestos los trabajadores.

2.6. CONCLUSIONES

Se ha puesto a punto un método para la determinación de la concentración media de ¹³¹I en aire, mediante la adsorción del radionucleido en un vial que contiene carbono activo, empleando técnicas de muestreo pasivo y medida por espectrometría de centelleo líquido. Se trata de un procedimiento de medida rápido (200 minutos por muestra) y sensible; el límite de detección alcanzado fue de 6 mBq·m⁻³ de ¹³¹I en aire.

Por otra parte, se han estudiado distintos factores que pueden tener influencia en la presencia y concentración de ¹³¹I gaseoso en el ambiente. De los resultados obtenidos se puede concluir que:

- La concentración de ¹³¹I en los distintos puntos de muestreo de las habitaciones de los pacientes no depende de las condiciones ambientales, régimen de visitas o de las propias características del paciente (edad, sexo o si ha sido tratado previamente), dentro de los límites de variabilidad de las condiciones ambientales habituales en un hospital (temperatura, humedad).
- Existe una relación directa entre la cantidad de radiofármaco que es administrado al paciente y la concentración de ¹³¹I promedio en la habitación.

Se ha realizado una estimación de la dosis recibida por inhalación de ^{131}I por parte de los trabajadores de un Centro de Medicina Nuclear. Al comparar los resultados obtenidos con los de la dosimetría personal, que proporciona información acerca de la irradiación externa, se puede concluir que:

- La contribución a la dosis efectiva total recibida por los trabajadores debida a la inhalación de ^{131}I puede considerarse despreciable respecto a la dosis recibida por exposición externa a la radiación.

Por lo tanto, no es necesario adoptar ningún tipo de medidas adicionales de protección radiológica siempre que se mantengan los mismos protocolos de trabajo, en los que se limita la permanencia del trabajador en las zonas donde exista mayor riesgo de exposición.

2.7. REFERENCIAS

- Coover LR., Silberstein EB, Kuhn PJ, Graves MW.** Therapeutic ¹³¹I in outpatients: A simplified method conforming the code of federal regulations, title 10 part 35.75. *Journal of Nuclear Medicine* 41 (11) 2000
- Cortés-Blanco A, Esteban Gómez J.** Radiofármacos de uso humano: marco legal e indicaciones clínicas autorizadas en España. *Seguridad Nuclear* 26 5-15, 2003.
- Drovnikov VV, Egorov NY, Kovalenko VV, Serboulov YA, Zadorozhny YA.** Some results of the airborne high energy resolution gamma-spectrometry application for the research of the USSR European territory radioactive contamination in 1986 caused by the Chernobyl accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 37 (2) 223-234, 1997.
- Fritsch, P.** Uncertainties in Committed Equivalent Doses to the Thyroid after Ingestion or Inhalation of different Chemical forms of ¹²⁵⁻¹²⁹⁻¹³¹I. *Radiation Protection Dosimetry* 1-5. 2007.
- Gavila FM.** Radioiodine collection filter Efficiency Testing Program at F&J Specialty Products, Inc. 12th Annual RETS/REMP Workshop, 2002
- Gründel M, Kopka B, Schulz R.** ¹³¹I exhalation by patients undergoing therapy of thyroid diseases. *Radiation Protection Dosimetry* 129 (4) 435-438, 2008.
- Harvey RP, Hamby DM, Palmer TS.** Uncertainty of the thyroid dose conversion factor for inhalation intakes of ¹³¹I and its parametric uncertainty. *Radiation Protection Dosimetry*. 118 (3) 296-306, 2006.
- Herranz M, Navarro E, Payeras J, Pinilla JL.** Procedimiento de toma de muestras de aerosoles y radioyodos para la determinación de la radiactividad. Informe Técnico 1.7. Consejo de Seguridad Nuclear, 2005.
- Hirota M, Saze T, Nishizawa, K.** *Characterization* of an in vivo thyroid ¹³¹I monitoring system using an imaging plate. *Applied Radiation and Isotopes* 60, 733-740, 2004
- ICRP 53.** ICRP Publication 53: Radiation Dose to Patients from Radiopharmaceuticals. *Annals of the ICRP* 18 (1-4). Elsevier, 1988.

- ICRP 71.** ICRP Publication 71: Age-Dependent Doses to Members of the Public from Intake of Radionuclides: Part 4 Inhalation Dose Coefficients. Annals of the ICRP 25 (3-4). Pergamon 1995.
- ICRP 105.** ICRP Publication 105: Radiological Protection in Medicine. Annals of the ICRP 37 (6), Elsevier, 2008.
- ISO 2889:1975.** General Principles for Sampling Airborne Radioactive Materials. 1975.
- ISO 11929:7.** Determination of the detection limit and decision threshold for ionizing radiation measurements - Part 7: Fundamentals and general applications. 2005.
- Kessler MJ.** Liquid Scintillation Analysis. Packard, 1992.
- Kitto ME, Fielman EM, Fielman SE and Elizabeth A. Gillen.** Airborne ^{131}I at a background monitoring site. Journal of Environmental Radioactivity 83 (2) 129 – 136, 2005.
- Krześniak JW, Chomiccki OA, Czermińska M, Górowski T.** Airborne radioiodine contamination caused by ^{131}I treatment. Nuklearmedizin 18 (5) 246-251; 1979.
- L'Annunziata MF, Kessler MJ.** Liquid Scintillation Analysis: Principles and Practice, en Handbook of Radioactivity Analysis. Academic Press, Elsevier, 2ª ed. 2003.
- Ley 31/1995,** de 8 de noviembre, de Prevención de Riesgos Laborales. BOE 269, 10 de noviembre de 1995.
- Manual de Higiene Industrial.** Fundación Mapfre, 4ª Edición, 1996.
- Mietelski JW, Grabowska S, Nowak T, Bogacz J, Gaca P, Bartyzel M, Budzanowski M.** Inhalation Dose Due to Presence of ^{131}I in Air Above Septic Tank System of an Endocrinology Hospital. Radiation Protection Dosimetry 117 (4) 395-401, 2005.
- Mnich Z, Karpinska M, Kapala J, Kozak K, Mazur J, Birula A, Antonowicz K.** Radon concentration in hospital buildings erected during the last 40 years in Bialystok, Poland. Journal of Environmental Radioactivity. 75(2) 225-32, 2004.
- Napier BA, Eslinger PW, Nichols WE, Anderlini L.** Improvements in modeling sagebrush concentrations of radioiodine released from the Hanford site. Journal of Environmental Radioactivity 54 (3) 377-389, 2001.

- Noguchi H, Murata M.** Physicochemical Speciation of Airborne ¹³¹I in Japan from Chernobyl. *Journal of Environmental Radioactivity* 7 65-74, 1988.
- OIT.** Convenio sobre las enfermedades profesionales. Convenio 42, 18ª Reunión. Ginebra, 1934.
- OIT.** Convenio sobre la protección contra las radiaciones. Convenio 115, 44ª Reunión. Ginebra, 1960.
- Pequeño M.** Puesta a Punto de Métodos para la Evaluación de los Niveles de Tritio Ambiental. Tesis de Licenciatura. Universidad de Valladolid, marzo de 2004.
- Plastino W, Chereji I, Cuna S, Kaihola L, De Felice P, Lupsa N, Balas G, Mirel V, Berdea P, Baciú C.** Tritium in water electrolytic enrichment and liquid scintillation counting. *Radiation Measurements* 42 (1) 68-73, 2007.
- Real Decreto 783/2001**, de 6 de julio, por el que se aprueba el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes. BOE 178, de 26 de julio. 2001
- Real Decreto 815/2001**, de 13 de julio, sobre justificación del uso de las radiaciones ionizantes para la protección radiológica de las personas con ocasión de exposiciones médicas. BOE 168 de 14 de julio. 2001.
- Sanchez - Cabeza JA, Pujol L.** Study on the hydrodynamics of the Ebro river lower course using tritium as a radiotracer. *Water Research* 33 (10) 2345-2356, 1999
- Serena Puig A, Campos Villarino LM.** Procedimientos en Medicina Nuclear Clínica. Ed. Servicio de Medicina Nuclear do Meixoeiro – Vigo. 2000.
- Valentine J.** (Ed.) Magnitude and nature of risk from iodine-131 exposure for relatives, caregivers and the public. *ICPR Publication* 94, 34 (2) 29-52, 2004.
- www.accustarlabs.com** Página web de Laboratorios AccuStar, fabricante de muestreadores PicoRad. Último acceso, febrero 2010.

Capítulo 3

**^{131}I Y OTROS RADIONUCLEIDOS
EN UNA PLANTA DEPURADORA
DE AGUAS RESIDUALES**

3.1. INTRODUCCIÓN

3.1.1. INCORPORACIÓN DE ^{131}I AL MEDIO AMBIENTE A TRAVÉS DE VERTIDOS A LA RED PÚBLICA

Como ya se ha indicado en el capítulo anterior, una de las fuentes importantes de emisiones de radionucleidos son las instalaciones médicas, donde se utilizan con fines de diagnóstico y tratamiento, aunque también hay que tener presentes los residuos generados en algunos laboratorios. Es por lo tanto importante el control de los vertidos con el fin de proteger al público de la exposición a agentes radiactivos. Las autoridades han desarrollado y actualizado un marco legislativo en el que se proponen unos límites de dosis efectiva para la protección del público, y que implica la gestión adecuada de los residuos y vertidos que se generan en estas instalaciones radiactivas y nucleares – IIRR (Directiva 96/29/EURATOM, trasladada a la normativa española a través del Real Decreto 783/2001).

Se pueden considerar distintas posibilidades de incorporación de radionucleidos de origen médico, a los efluentes municipales:

1.- *Descargas no controladas en aplicaciones de diagnóstico.*

Los tratamientos ambulatorios incorporan a la red pública, vertidos de la orina de los pacientes, la cual puede llevar diferentes cantidades de actividad de radionucleidos, principalmente ^{67}Ga , $^{99\text{m}}\text{Tc}$ y ^{131}I .

2.- *Descargas controladas desde los tanques de control de vertido.*

Las excretas generadas por los pacientes hospitalizados durante sus tratamientos o procedimientos de diagnóstico, así como los residuos generados en laboratorios, deben ser recogidos en sistemas de control, generalmente tanques de almacenamiento, que se vierten de forma controlada a la red pública de alcantarillado después de un periodo de almacenamiento de tres meses.

Los principales radionucleidos utilizados en instalaciones hospitalarias son el ^{99m}Tc, ¹³¹I, ¹¹¹In, ⁶⁷Ga y ¹²³I. En la tabla 3.1 se muestra la estimación de la actividad usada y eliminada de los distintos radionucleidos por un centro hospitalario, en GBq·año⁻¹, a través del sistema de control de efluentes anteriormente mencionado (M. Chapel y col. 2002). En la figura 3.1. se representan las distribuciones de las actividades usadas y eliminadas, destacando el ^{99m}Tc y ¹³¹I.

Tabla 3.1. Actividad usada y eliminada de varios radionucleidos

Resumen total	Pruebas / año	Actividad usada GBq·año ⁻¹	Actividad eliminada GBq·año ⁻¹
¹³¹ I	375	854	676
^{99m} Tc	5000	2775	832
Otros yodos	5500	251	176
Resto	2439	188	85
Total	13314	4067	1769

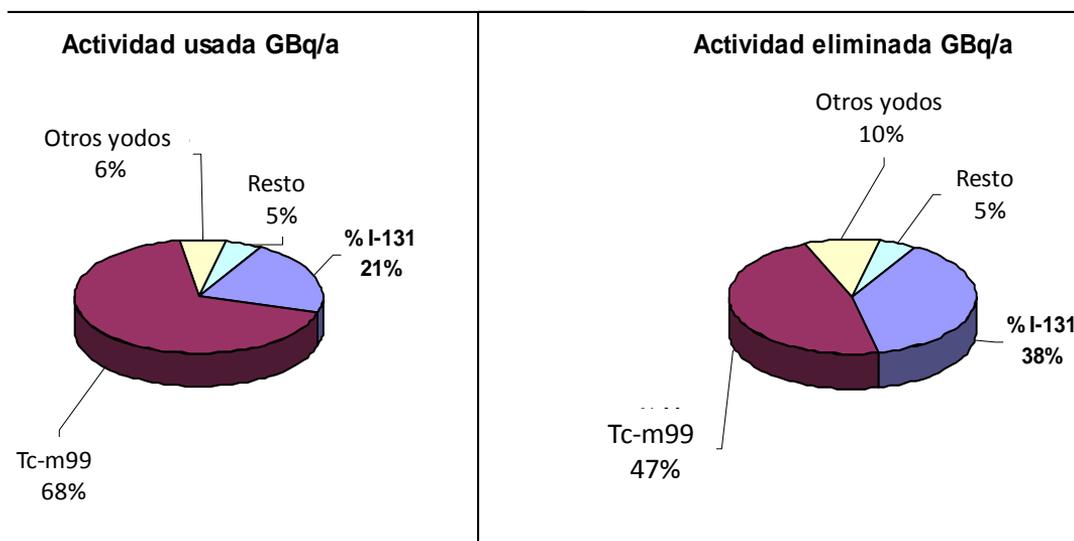


Fig. 3.1. Identificación del uso de radionucleidos no encapsulados de actividad significativa

Chapel y col. (2002) han realizado una estimación del vertido no controlado debido a las actividades ambulatorias de los radionucleidos identificados, el vertido de ^{131}I en su caso es de $3.53 \cdot 10^{10} \text{ Bq} \cdot \text{año}^{-1}$ (aproximadamente $840 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$), lo que supone cerca del 4% de la actividad vertida por diagnóstico. El 93% se debe al $^{99\text{m}}\text{Tc}$ y ^{123}I , dos radionucleidos de vida media del orden de algunas horas.

La terapia metabólica de tiroides con ^{131}I , es la actividad que representa la principal contribución potencial de radiactividad al volumen de efluentes generados. Estos efluentes radiactivos están constituidos fundamentalmente por las excretas de los pacientes sometidos a este tipo de tratamientos. Para controlar este tipo de vertidos de efluentes a la red pública de alcantarillado y evitar que se viertan a la misma cantidades o concentraciones de actividad superiores a las permitidas por la reglamentación, los hospitales con servicios de medicina nuclear en los que se realizan este tipo de terapias, deben disponer de un sistema de recogida de las excretas de los pacientes sometidos a tratamiento.

La recogida de las excretas (tanto orina como heces) puede realizarse mediante un sistema automático, que incluye desde los inodoros de las habitaciones hasta los depósitos de retención, pasando por una red de tuberías propias del sistema (van der Giessen y Bierhuizen, 1980, Wellner y Schicha, 1993, Leung y Nikolic, 1998, Goddard, 1999). En el caso de que el hospital no disponga de este sistema automático de recogida de excretas, éstas se deben recoger de forma manual. El objetivo fundamental de estos sistemas es la retención de las excretas para su decaimiento radiactivo, de manera que cuando se liberen a la red pública de alcantarillado, los efluentes tengan actividades y concentraciones de actividad inferiores a los límites establecidos. Los depósitos de almacenamiento constan de dos tanques blindados, que permiten el decaimiento de uno mientras el otro se llena. La capacidad de estos tanques varía según la instalación, pero han de ser tales que permitan una capacidad de almacenamiento de al menos tres meses. Estos depósitos tienen instalado un dosificador proporcional al caudal de agua, dispositivos de tomas de muestras y de control de actividad de salida. Existen otras opciones, basadas en el pretratamiento del residuo previamente al vertido al alcantarillado, como el uso

de columnas de intercambio iónico (Sugii y col., 1978), o separación con adsorbentes especiales como platino – carbono activo (Nazari y col. 2001), pero no es la práctica habitual.

Cuando las actividades suministradas a los pacientes son más bajas, como en pruebas diagnósticas, éstos son tratados de forma ambulatoria, con lo que sus excretas no son recogidas y pueden pasar directamente a la red de alcantarillado. Lo mismo ocurre con los pacientes ingresados en el hospital, cuando el ^{131}I retenido en el tiroides de los pacientes decae por debajo de un nivel determinado de actividad, éstos son enviados a su domicilio.

Las aguas que contienen estos radionucleidos, incluidos los de mayor vida media, ^{131}I , convergen en plantas de tratamientos de aguas residuales (EDAR), donde permanecerán un tiempo, del orden de días, antes de ser depuradas y emitidas al medio ambiente. Esto significa que puede ser necesario conocer la presencia y concentración de los radionucleidos en la depuradora, desde el punto de vista de la exposición del personal trabajador de la planta (Erlandsson y Mattsson 1978, Prichard y col. 1981, Ortiz y col. 2004). Los lodos de las depuradoras se pueden utilizar como indicadores de la contaminación radiactiva local (Barci-Funel y col. 1993).

El Departamento de Salud de Washington considera que la exposición de los trabajadores de las EDAR, en circunstancias normales, es muy baja, sin embargo recomienda realizar estudios dosimétricos (Brennan, 1997). Además, la legislación actual contempla el posible uso agrícola de los lodos que estas EDAR generan (Real Decreto 1310/1990). Es, por lo tanto, conveniente conocer y controlar la cantidad de radionucleidos que son retenidos en los lodos durante el proceso de depuración de las aguas. La presencia de radionucleidos en los lodos de depuradora dependen principalmente de las propiedades físico – químicas del radionucleido, la actividad presente en las aguas, la vida media del isótopo, y del tipo de tratamientos a los que las aguas residuales son sometidas dentro de la EDAR (Martin y Fenner 1997, Pempkrowiak y Obarska – Pempkrowiak, 2002, Ham y col. 2003).

Algunos autores han estudiado la eficiencia de la separación del ^{131}I en los procesos de depuración de aguas residuales, obteniendo valores que varían entre el 2 % y el 23 % (Gans y col. 2002, Ham y col. 2003), es lógica la amplitud de este rango, ya que las concentraciones en las que generalmente se encuentra presente el ^{131}I en las aguas residuales urbanas son bajas y las incertidumbres asociadas a los métodos habituales de medida pueden llegar a ser considerables. Además, las condiciones de depuración varían para cada EDAR. Finalmente, la forma química en la que se encuentre el ^{131}I en las aguas residuales puede influir apreciablemente en su concentración en los lodos. Por ejemplo, cuando el ^{131}I se descarga como NaI, únicamente el 1 % se incorpora al lodo, mientras que si se hace en forma orgánica, la separación del agua residual puede ser del 17 % (Fenner y Martin, 1997).

3.1.2. DESCRIPCIÓN DE LA EDAR DE VALLADOLID

Los procesos de depuración de aguas residuales provenientes de núcleos urbanos se realizan en estaciones depuradoras de aguas residuales – EDAR – donde las aguas son sometidas a una serie de tratamientos, tras los cuales se obtiene un agua depurada que se devuelve al medioambiente. Como consecuencia de este proceso se originan residuos sólidos, denominados lodos, que tradicionalmente han sido tratados como residuos sólidos urbanos. Actualmente estos lodos, en algunos casos, son utilizados como fertilizantes de uso agrícola (Resolución 14/06/2001), de hecho, en el año 2005, el 65% de los lodos de depuradora se destinaron a uso agrícola. En este mismo año se ha iniciado un programa para la caracterización de los lodos de depuradora, elaborado por el Ministerio de Medio Ambiente en colaboración con las Comunidades Autónomas, coordinado por el CEDEX, en el que se están analizando parámetros agronómicos tales como: metales pesados, compuestos orgánicos y microbiológicos. Sin embargo vuelve a quedar un vacío en lo relativo a la caracterización de radionucleidos a pesar de que éstos se acumulan en los lodos de las depuradoras (Plan Nacional Integrado de Residuos 2007-2015).

En la EDAR, se consideran dos líneas para el tratamiento de aguas y lodos (Fig. 3.2. y Fig. 3.3 respectivamente), además de una tercera línea destinada a obtener un aprovechamiento energético de algunos componentes resultantes en el proceso de depuración.

3.1.2.1. LÍNEA DE AGUA

El agua residual, al entrar en la EDAR, y antes de ser sometida a los procesos de depuración, pasa a una fosa de gruesos, tanque donde se depositan en el fondo objetos grandes y de tamaño mediano, que regularmente son extraídos de allí con una cuchara bivalva, siendo su destino final el vertedero municipal.

Posteriormente, el agua pasa por unas rejillas de desbaste que retienen objetos de tamaño superior a los 2.5cm y por una serie de tamices que retienen partículas de tamaño superior a 1 mm. Todos los materiales retenidos en estas rejillas van también al vertedero de Residuos Sólidos Urbanos. Estos residuos reciben el nombre de *basura*, se producen aproximadamente entre 3-6 m³ al día en Valladolid. Después el agua residual atraviesa unos canales donde, mediante inyección de aire, se provoca la desemeulsión de las grasas y se eliminan de la superficie. A continuación, el agua residual llega a unos decantadores dinámicos donde se separa la materia sedimentable, obteniéndose un residuo llamado Fango Primario. En esta depuradora, los fangos son arrastrados periódicamente mediante unas rasquetas situadas en los propios decantadores, hasta unas purgas. Este proceso permite eliminar del agua el 90% de la materia decantable y el 65% de las materias en suspensión. También se consigue una disminución de la DBO de aproximadamente el 35%.

Con el fin de reducir la materia orgánica presente en las aguas residuales, el agua resultante de la decantación primaria se somete a un proceso de depuración biológica. Existen numerosos procedimientos para la eliminación de la materia orgánica, fósforo y nitrógeno, mediante depuración biológica. La EDAR de Valladolid mantiene un proceso denominado A2/O, que se desarrolla en tres etapas – anaerobia, anóxica y óxica – seguido de un proceso de decantación. En esta fase de la depuración – Depuración Secundaria – el agua

se pone en contacto con microorganismos, en balsas donde se mantienen condiciones aerobias (etapa de activación). Durante la depuración secundaria se produce la reducción de la cantidad de fosfatos y nitrógeno en las aguas, por acción de las bacterias contenidas en los tanques.

Después de un tiempo suficiente de contacto, del orden de varias horas, y de haber sido sometido a las tres fases de la depuración, el licor de mezcla se envía a unos decantadores, donde se clarifica el agua separándose el agua depurada de un nuevo fango secundario. Este tratamiento constituye el último escalón en la consecución de un efluente bien clarificado y estable, alcanzando una disminución de la DBO de entre 75% y 90%, con bajo contenido en sólidos en suspensión (menos del 10% en comparación con el influente), en estas condiciones el agua ya es adecuada para ser devuelta al cauce del río. El proceso de depuración dura aproximadamente 15 horas.

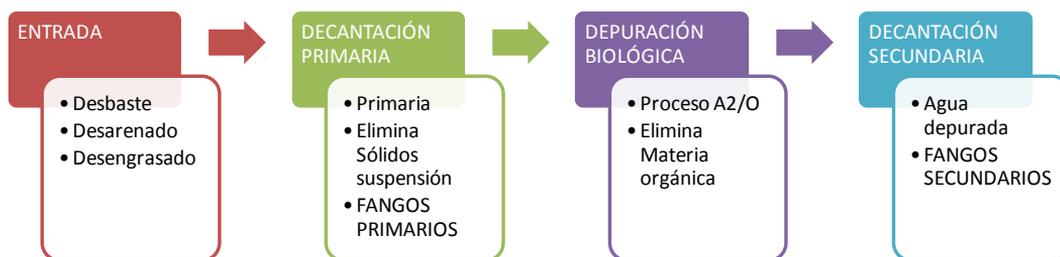


Fig. 3.2. Esquema de la Línea de agua de la EDAR de Valladolid

3.1.2.2. LÍNEA DE FANGOS

Está formada por el conjunto de procesos a los que se somete a los fangos (lodos) que se han producido en la línea de agua. Los fangos primarios (FP) y secundarios (FS) que no se recirculan a la línea de aguas se juntan y se someten a tratamientos de centrifugación, secados térmicos más o menos agresivos, agitaciones, incubaciones, en las que se obtiene como residuo generalmente metano, que se destina para su aprovechamiento energético (G).

El tratamiento de los fangos comienza con un espesamiento de los mismos, con el fin de aumentar su densidad, hacerlos más manejables y reducir el volumen global de lodos. Esto se hace en unos espesadores, donde se reduce la humedad de los fangos entre 5 y 10%. El fango espesado se introduce en unos digestores, donde se efectúa una digestión anaeróbica. En el proceso se produce un gas, denominado gas biológico (mezcla principalmente de CH₄ y CO₂) que se evacua del recinto. El fango introducido en el digestor se agita mediante un sistema mecánico, con el fin de mantener una homogeneidad. Para facilitar el proceso de digestión y reducir su duración, los fangos se calientan a temperaturas de entre 30°C y 37 °C. Este proceso se realiza en dos etapas para aumentar la eficiencia de la digestión.

Finalmente, el fango se seca poniéndolo en contacto con aire caliente y se centrifuga, obteniendo un lodo seco. Estos lodos son sometidos a tratamientos mecánicos para obtener distintas geometrías de grano y polvo, en función del uso al que pueda destinarse.

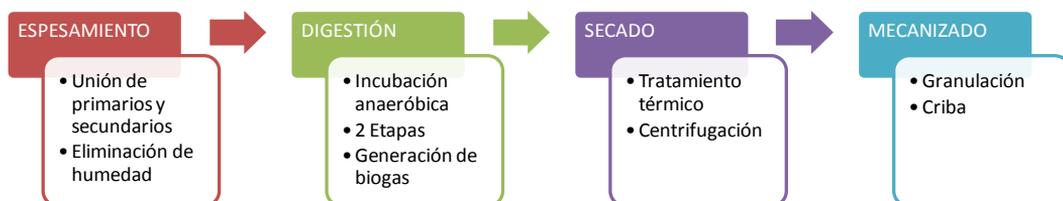


Fig. 3.3. Esquema de la Línea de Lodo de la EDAR de Valladolid.

3.1.2.3. LÍNEA ENERGÉTICA

La EDAR de Valladolid mantiene instalada una tercera línea destinada a obtener un aprovechamiento energético de los componentes gaseosos que se obtienen en las distintas etapas de depuración. Parte de la energía obtenida en esta línea sirve para calentar los fangos durante el proceso de digestión, y para calentar el aire con el que se secan los lodos finales.

3.1.3. ¹³¹I EN MUESTRAS MEDIOAMBIENTALES

La mayor parte de las referencias bibliográficas sobre el análisis del ¹³¹I en muestras sólidas y líquidas en el medio ambiente, se basan en el uso de la espectrometría gamma para detectar el ¹³¹I (Métodos de la APHA, 1992; ISO 10703:1997). Existen procedimientos normalizados para la determinación en aguas de radionucleidos emisores gamma presentes en bajas actividades. La norma ISO 10703:1997 detalla el procedimiento para la determinación simultánea de emisores gamma mediante el uso de detectores tipo HPGe. Esta norma ofrece dos posibilidades compatibles con la detección de radioyodos: la medida directa, válida sólo para elevadas concentraciones de ¹³¹I, y la medida del residuo obtenido tras la evaporación con retención del yodo por precipitación con nitrato de plata. Según Baeza y col. (2004), la recuperación del ¹³¹I siguiendo este método es de unos $94\% \pm 17\%$. Dichos autores presentan pequeñas modificaciones a esta norma, con lo que reducen la masa final de precipitado, y logran límites de detección inferiores. A diferencia de cómo indica la ISO 10703:1997, ajustan el pH con NaOH en lugar de con Na₂CO₃. En todos los casos se precipita el yodo como AgI, se filtra la muestra, se lava con NH₃, después con HNO₃ y se seca el precipitado con una lámpara de infrarrojos. Por último, se mide por espectrometría gamma.

La recuperación por estos métodos, en el caso de aguas potables, son de $96\% \pm 26\%$ y de $93\% \pm 6\%$ respectivamente. La actividad mínima detectable para la segunda variante es de $0.9 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$, si bien se necesitan volúmenes de muestra de hasta 20 litros.

Otros métodos normalizados (APHA 1992) de análisis de radioyodos en agua implican:

- a) Preconcentración por intercambio iónico o por destilación.
- b) Extracción con CCl₄.
- c) Separación como yoduro y precipitación previa a la medida.

Estos métodos, aunque precisos y sensibles, son muy laboriosos, además de necesitar varios litros de muestra. En algunos casos se alcanzan límites de detección del orden de $37 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$),

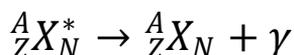
La espectrometría de centelleo líquido se presenta como una alternativa viable al uso de la espectrometría gamma para la determinación de radionucleidos emisores beta – gamma, como el ¹³¹I (Simpson, 2002) siendo además mucho más sensible que la espectrometría gamma. Por ello el centelleo líquido se muestra como una útil herramienta para el análisis de radionucleidos a niveles ambientales. Además, el centelleo líquido es más preciso que los métodos ISO para la determinación de la actividad alfa y beta en aguas, basados en el uso de contadores proporcionales (Kleinschmidt, 2004). El análisis por centelleo se encuentra consolidado para el control de numerosos radionucleidos presentes en aguas como el ²²²Rn, ²²⁶Ra, tritio, etc. (Sánchez – Cabeza y col. 1993, Schafer y col. 2000, López y col. 2004).

Flynn (1975) procede a la determinación de ¹³¹I mediante técnicas de centelleo líquido previa extracción del radionucleido del agua con tolueno después de ser oxidado a I₂, alcanzando límites de unos $0.19 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$. La aparición de nuevas tecnologías como el centelleo líquido de nivel ultrabajo puede hacer esta técnica atractiva para la determinación de este y otros radionucleidos en aguas, ya que por su sensibilidad permiten reducir los límites de detección de manera significativa (Rusconi y col. 2004).

3.1.4. ESPECTROMETRÍA GAMMA

Dentro del ámbito de la tecnología nuclear, el ¹³¹I en ambiente es controlado comúnmente mediante espectrometría gamma, a partir de su emisión de 364 keV, tanto a nivel de control de procesos como en el control ambiental (El-Azoni, 2004).

El proceso de desintegración gamma no implica variación ni de la masa ni del número atómico del elemento emisor, es el siguiente:



Se trata de radiación electromagnética proveniente del núcleo, y de una energía de entre 0.1 a 10 MeV, característico de las diferencias de energía entre los estados nucleares.

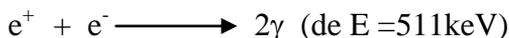
El tratamiento de estas radiaciones para su estudio se realiza desde la teoría cuántica, siendo necesaria para calcular la constante de desintegración λ de manera teórica las ecuaciones de onda de los estados inicial y final.

La espectrometría gamma se basa en la detección de la radiación electromagnética emitida por un radionucleido emisor, en la región correspondiente a la radiación gamma, por lo que además de los fotones gamma en los espectros se registran algunas emisiones de rayos X cuya energía se solapa con los rayos γ . Los métodos de detección y medición de radiaciones nucleares se basan en la interacción de éstas con la materia, especialmente con los electrones del medio detector. En espectrometría gamma, son cada vez más habituales los detectores de semiconductor por su excelente resolución energética. Cuando se expone un semiconductor tipo diodo a la radiación electromagnética de longitud de onda suficiente para crear un par electrón-hueco, las interacciones de los fotones con la red cristalina producen un aumento en el número de portadores minoritarios que atraviesan la unión. Estos portadores crean una corriente cuya intensidad es proporcional al número de pares electrón-hueco y por tanto a la energía depositada en el cristal por los fotones incidentes.

El germanio puede obtenerse actualmente con gran pureza (concentración de impurezas de menos de 10^{10} átomos por cm^3) - cristal hiperpuro (HP), pero la diferencia de los niveles energéticos entre las bandas de valencia y conducción (gap) son tan pequeñas, que la energía térmica produce corriente incluso sin radiación (Spieler, 1999). Para mejorarlos se emplean tres técnicas: trabajar con cristales puros, disminuir la temperatura y buscar una zona dentro del cristal desprovista de electrones y huecos, de gran resistividad. El medio refrigerante que se utiliza es nitrógeno líquido, a una temperatura de

77 K. El detector entonces se monta dentro de una cámara de vacío insertada dentro de un vaso *dewar* donde se aloja el N₂ (líquido). Aunque actualmente se han desarrollado cristales que no necesitan refrigeración.

Los fotones que entran en el detector con energías superiores a unos pocos keV interactúan con el detector por efecto fotoeléctrico. Al aumentar la energía de los fotones incidentes comienza a predominar el efecto Compton, y si su energía es suficientemente alta transfieren solo parte de su energía y escapan del detector con una energía remanente. Para los que tienen una energía superior a 1.022 MeV, puede tener lugar la producción de pares, combinándose posteriormente los positrones producidos con los electrones del medio, dando lugar a dos fotones de aniquilación, con la misma energía y sentido contrario, lo que origina el pico de 511 keV del espectro:



La energía depositada por un fotón en el cristal E_0 será la suma de las energías que producen ionizaciones ($N_i E_i$) y excitaciones ($N_x E_x$):

$$E_0 = E_i N_i + E_x N_x \quad (3.1)$$

Debido a las características de fabricación de cada detector (geometría, anchura de la ventana, volumen activo), y a sus propiedades intrínsecas (rango de energías, tipo de semiconductor, grosor de las superficies *n* o *p*), la respuesta de la eficiencia de detección con la energía de los fotones incidentes es única. Por tanto, para cada detector en concreto es necesario obtener experimentalmente la curva de eficiencia en función de la energía, siendo éste uno de los parámetros esenciales en la validación de los métodos de medida. En la Fig. 3.4. se representan las curvas típicas de eficiencia para distintos tipos de detectores de germanio.

En la realización de este trabajo se ha dispuesto de un detector coaxial de germanio hiperpuro tipo *n* (n-type HPGe), cuya curva de eficiencia tiene la forma 4 de la figura 3.4. Los otros tres ejemplos se refieren a otros tipos de geometrías de detectores de germanio (Canberra, 1997).

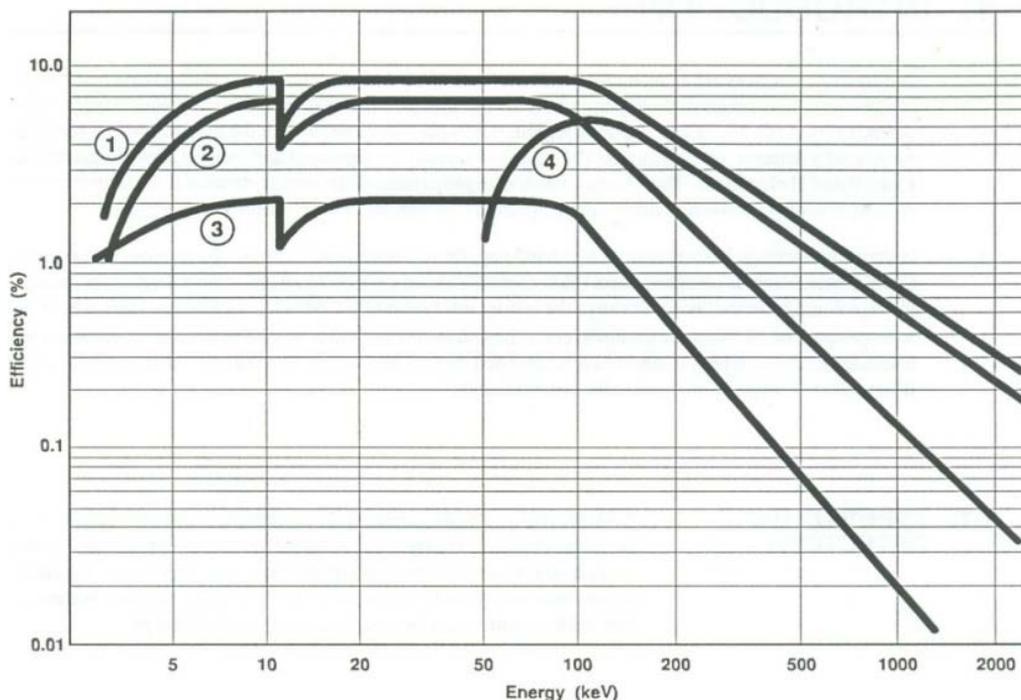


Fig. 3.4. Curvas de eficiencia típicas para varios detectores de germanio
 La curva 4 es la típica para el detector HPGe (tipo *n*) empleado en este trabajo.

3.2. OBJETIVOS

Un tipo de contaminantes que pueden estar presentes en las aguas residuales son los radionucleidos artificiales provenientes mayoritariamente de centros sanitarios y en algunos casos, centros de investigación.

Por lo tanto, es necesario conocer la concentración en la que estos radionucleidos se encuentran presentes en las aguas residuales y lodos generados en su tratamiento. De entre los más empleados, muestran especial interés los radioyodos, principalmente el ^{131}I , debido a su vida media.

Los objetivos de este capítulo son:

- Proponer un método sensible y rápido para la detección del ^{131}I en aguas residuales urbanas.
- Realizar un seguimiento del ^{131}I durante el proceso de depuración en plantas depuradoras, analizando los lodos y las aguas residuales tratadas y sin tratar.
- Comprobar en qué medida el seguimiento de la concentración de ^{131}I en los lodos secos puede ser empleada como indicador de la polución radiactiva local.
- Controlar la exposición radiactiva a la que se encuentran sometidos los trabajadores de la EDAR como consecuencia de la presencia de ^{131}I en las aguas residuales y durante el proceso de depuración.

3.3. MATERIALES Y REACTIVOS

3.3.1. EQUIPOS

Las medidas por espectrometría gamma se realizaron con un detector coaxial tipo n-HPGe, de germanio hiperpuro y geometría 4π , modelo GC 4019, de Canberra, con un vaso *dewar* para refrigerar el detector con nitrógeno líquido. El equipo (Fig. 3.5.) consta también de un preamplificador modelo Canberra 2002 y un analizador multicanal modelo InSpector 2000 DSP. El blindaje del detector es multicapas, con una estructura de hierro, una capa interior de plomo y una lámina externa de 2 mm de cobre. Los espectros fueron registrados y analizados con el programa de adquisición de datos Genie 2000, Software Acquisition & Analysis, versión 2.1. Todos los componentes y el software fueron adquiridos a la empresa Canberra.

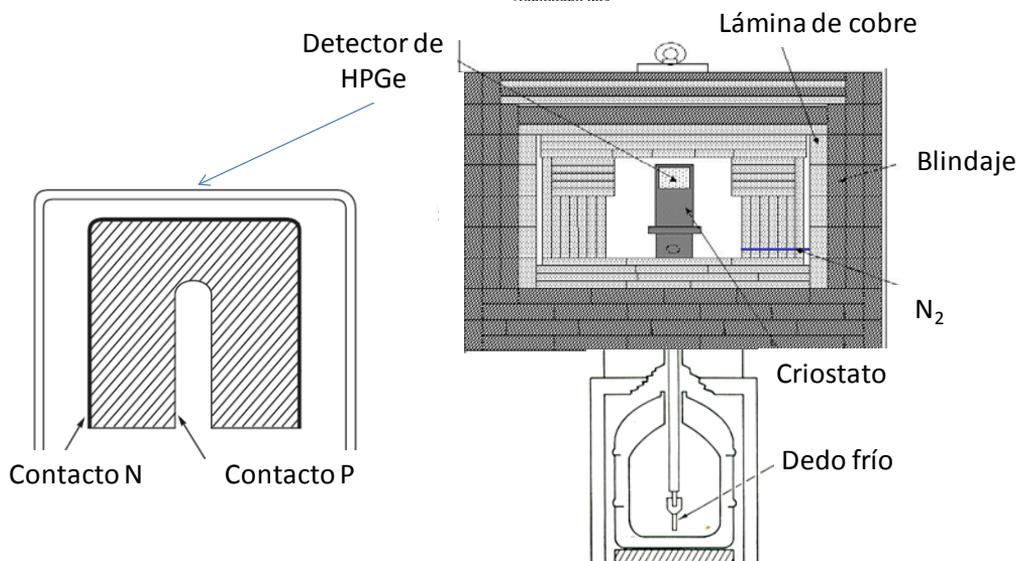


Fig. 3.5. Espectrómetro Gamma n-HPGe. A la izquierda se muestra un esquema de la configuración del semiconductor. A la derecha, la cámara del detector con los blindajes instalados.

Al igual que en el capítulo 2, para la espectrometría de centelleo líquido se utilizó un Espectrómetro de centelleo líquido de ultrabajo-fondo, Quantulus 1220, de Wallac – Perkin Elmer. La adquisición de datos se efectuó mediante el Software de adquisición de datos WinQ, versión 1.2, Perkin Elmer.

La determinación de los componentes iónicos mayoritarios se efectuó con un Cromatógrafo de Intercambio Iónico con detector de conductividad Waters 431, inyector Waters 717 plus autosampler y bomba Waters 590 programable HPLC. Las columnas utilizadas fueron IC Pack A (4.6 x 50 mm) de polimetacrilato con aminas cuaternarias para aniones e IC Pack C M/D (3.9 x 150mm) de sílice revestida de polibutadieno y ácido maleico, para cationes mono y divalentes.

Las pesadas fueron realizadas con una balanza analítica de precisión 10^{-4} g, modelo Ohaus Explorer.

La calefacción y agitación magnética, se efectuó con placas de la marca Selecta.

Otros equipos auxiliares utilizados fueron una centrífuga Jouan B4i, con capacidad para 4 vasos de 200 ml con velocidad máxima para estos vasos, de 4000 rpm; una bomba de vacío KNF Neuberger, modelo N035AN.38, de presión máxima 4.0 bar.

3.3.2. MATERIALES, PATRONES Y REACTIVOS

Los filtros utilizados en la cromatografía iónica fueron de Millex-LG, IC, Millipore de tamaño de poro de 0.20 μm . membrana de teflón (PTFE), con un diámetro de 13 mm y filtros de nylon, de tamaño de poro de 0.45 μm , un diámetro de 47 mm, hidrofílicos, aplicable a muestras acuosas y orgánicas, y utilizable en preparación de muestras para HPLC marca G.E. Osmonics. Para la preparación de las muestras en el laboratorio de radioquímica, los filtros utilizados fueron de nitrato de celulosa y polímeros de acetato de celulosa, de tamaño de poro de 0.8 μm , un diámetro de 47 mm, aplicable a muestras acuosas, también de Osmonics.

Las muestras sólidas se tamizaron con un mortero de ágata, hasta obtener un tamaño de partícula inferior a 200 μm , y una vez preparadas para ser medidas por espectrometría gamma, se colocaron en cajas Petri, de material plástico, de 60 mm de diámetro, 15 mm de altura, y fueron selladas con cinta de parafina para evitar pérdidas de muestra durante la manipulación y medida.

Los viales para realizar las mediciones por LSC son de polietileno de baja difusión, de la marca Packard.

Las disoluciones con los radionucleidos patrones de calibración para espectrometría gamma fueron un cóctel multigamma de CERCA-LEA FRAMATOME (²⁴¹Am, ¹⁰⁹Cd, ⁵⁷Co, ¹³⁹Ce, ⁵¹Cr, ¹¹³Sn, ⁸⁵Sr, ¹³⁷Cs, ⁸⁸Y, ⁶⁰Co, ⁸⁸Y) y un patrón de ²¹⁰Pb adquirido al Centro de Investigaciones Energéticas, Medio Ambientales y Tecnológicas (CIEMAT). Los patrones de ¹³¹I fueron preparados en el Hospital Universitario de Salamanca, a partir de disoluciones de Na¹³¹I suministradas por la empresa IBA Molecular.

Para preparar las disoluciones patrón utilizadas en la cromatografía iónica, se utilizaron las siguientes sustancias, de pureza superior al 99%, en todo caso de pureza para HPLC: amonio (NH₄Cl), calcio (Ca(NO₃)₂·4H₂O), magnesio (Mg(NO₃)₂·6H₂O), sodio (NaCl), nitrato (NaNO₃), nitrito (NaNO₂), sulfato (Na₂SO₄), bromuro (KBr), cloruro y potasio (KCl) y fosfato (KH₂PO₄). El agua utilizada para las disoluciones y diluciones fue desionizada por un equipo marca Millipore, hasta obtener un valor de resistividad mayor a 18 M Ω ·cm⁻¹ a 20 °C, y filtrada con un filtro de 0.22 μm Milipack 40, de Millipore.

La fase móvil para la determinación de cationes está formada por disolución tamponada de AEDT. La fase móvil para la determinación de aniones se prepara añadiendo en un matraz 90 mL de acetonitrilo, 15 ml de 1-butanol y 15 ml de disolución de gluconato/borato*, y enrasando a un litro, el pH es aproximadamente de 8.5.

* 250 ml de mezcla gluconato/borato se prepara disolviendo 4.0 g gluconato sódico, 4.5 g ácido bórico y 6.25 g de tetraborato sódico decahidratado, en agua desionizada, con ayuda de un baño de ultrasonidos. Posteriormente se añade 62.5 ml glicerina y se enrasa.

3.4. EXPERIMENTAL

3.4.1. ANÁLISIS DE LODOS DE DEPURADORA Y AGUAS RESIDUALES POR ESPECTROMETRÍA GAMMA

3.4.1.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

3.4.1.1.1. Lodos

La mayoría de los tratamientos previos para el análisis de sólidos, se basan en procesos físicos, en los que se incluye, en prácticamente todos los casos, un secado y procesado de la muestra para su homogeneización y disminución del tamaño de grano (triturado o tamizado).

Para preparar la muestra para la medida del ^{131}I en muestras sólidas, se toma la fracción seleccionada y se muele con el mortero de ágata, de forma manual, hasta obtener un tamaño de partícula no superior a 0.2 mm. Se seca la muestra en una estufa durante 1h a una temperatura de unos 100 °C y se deja enfriar en el desecador durante 15 min. A continuación se pesa la máxima cantidad posible de lodo, dependiendo del tamaño de la caja Petri, y se sella la tapa con cinta de Parafilm para evitar pérdidas.

El control de la actividad se realiza mediante espectrometría gamma con el detector HPGe anteriormente descrito. Se toma como criterio de aceptación que el tiempo de conteo sea tal que el equipo muestre un error de conteo inferior al 5%.

3.4.1.1.2. Aguas residuales

La preparación de las muestras de aguas residuales para su determinación por espectrometría gamma se realiza de acuerdo a uno de los procedimientos descritos por la norma ISO 10703:1997, basado en la evaporación del agua de la muestra con retención del yodo por precipitación previa mediante la adición de ion plata, y medida del residuo seco como se ha descrito para los sólidos.

3.4.1.2. ANÁLISIS ESPECTROMÉTRICO

El análisis del espectro registrado debe conducir a la identificación y obtención de las actividades de los radionucleidos de interés. Para ello se deben seguir los siguientes pasos:

3.4.1.2.1. Fondo radiactivo.

Para que el efecto de la matriz sea lo más similar posible, se realizan medidas sobre lodos provenientes de EDAR de más de un año de antigüedad, lo cual garantiza la ausencia de ¹³¹I. La geometría de la muestra es siempre la misma: cajas Petri de 60 mm de diámetro. Las respuestas obtenidas sirven como señal de fondo para este tipo de matriz y recipiente. Se observa un fondo estable, sin la presencia de picos en la región de interés.

3.4.1.2.2. Identificación del fotopico de interés y cálculo del área del pico.

La calibración en energía de los canales del detector del equipo consiste en calcular la relación existente entre el canal en el que se presentan los eventos de detección en el espectro, y la energía de la radiación gamma a la que se corresponde dicho evento. Para calcularla, han de identificarse los picos que se correspondan a energías bien definidas. Esto se realiza mediante la exposición de patrones consistentes en mezclas de radionucleidos emisores gamma al equipo, y la asignación de los números de canales a las energías de las emisiones de los radionucleidos presentes en la mezcla patrón.

Con las medidas de estas muestras, además, se ajustan otros parámetros instrumentales del espectrómetro, como el valor ACD y la amplificación, en función del rango de energías en el que se quiera trabajar.

Los radionucleidos presentes en la mezcla patrón fueron: ²⁴¹Am (59.54 keV), ¹⁰⁹Cd (88.03 keV), ⁵⁷Co (122.06 y 136.47 keV), ¹³⁹Ce (165.59 keV), ⁵¹Cr

(320.08 keV), ^{113}Sn (391.70 keV), ^{85}Sr (514.01 keV), ^{137}Cs (661.66 keV), ^{60}Co (1173.23 y 1332.49 keV), ^{88}Y (1836.05 keV). en la Fig. 3.6. se presenta el resultado del ajuste energía -canal.

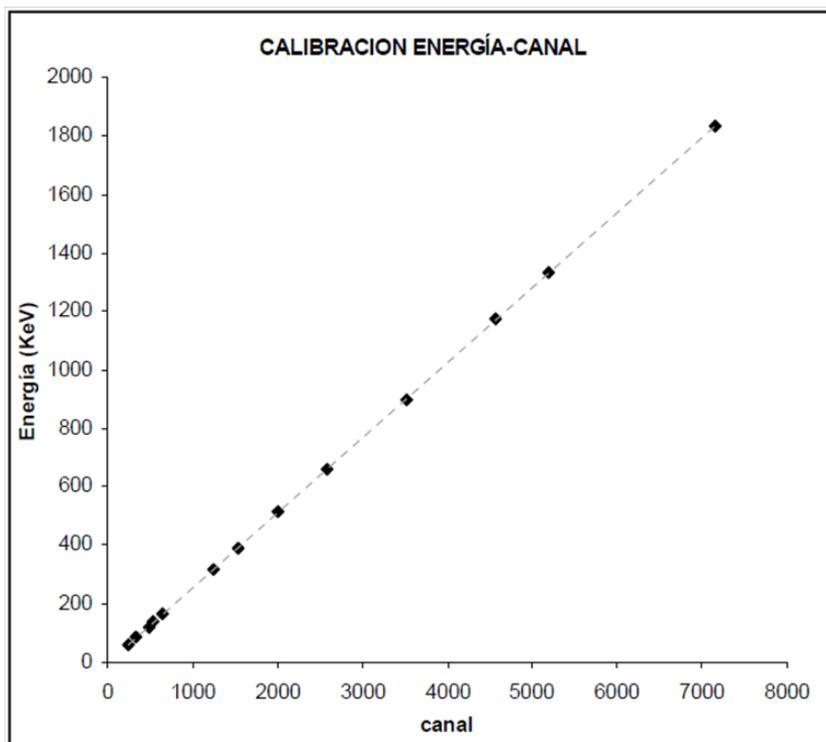


Fig.3.6. Ajuste energía - canal para el espectrómetro gamma utilizado

La medida del ^{131}I se realiza a través del fotopico que origina a 364 keV. Debido a que la resolución del equipo de medida es inferior a 5 keV, se descartan interferencias de la emisión a 352 keV debidas al ^{214}Pb . Así mismo, debido a la propia naturaleza de la emisión gamma, no resultan efectos debidos a la matriz, en la modificación de la energía de emisión gamma, y por lo tanto se considera que la medida de la actividad debida al ^{131}I a esta energía, es específica para este radionucleido.

El área del fotopico del ^{131}I se determina mediante la suma del número de cuentas que superan el valor del fondo en el intervalo de canales a los que se les ha asignado el valor de 364 keV. La figura 3.7. muestra un espectro de ejemplo, en el que se identifica al ^{131}I .

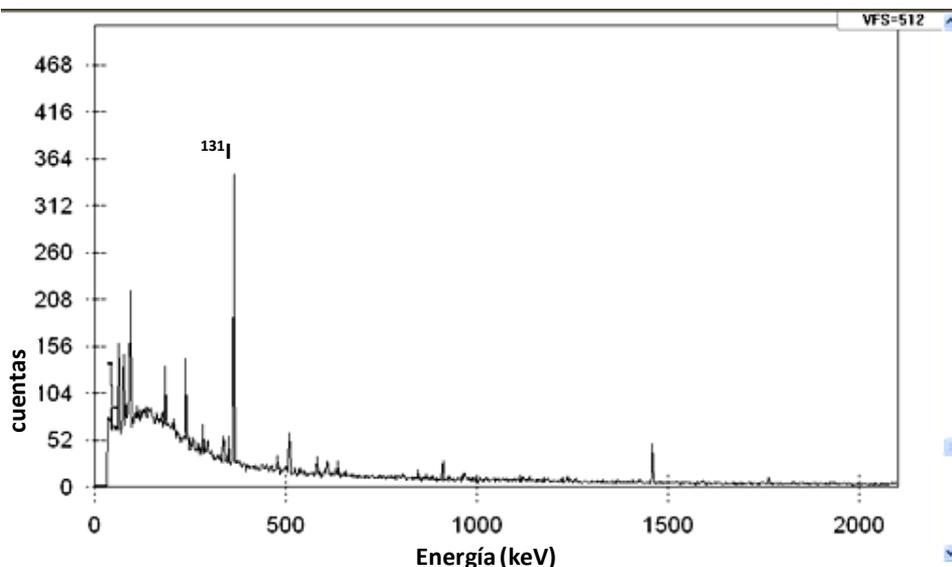


Fig. 3.7. Espectro gamma de un lodo, en el que se observa el fotopico del ^{131}I a 364 keV

3.4.1.2.3. Eficiencia de la detección.

Para el cálculo de la actividad es necesario conocer la eficiencia de la detección. La eficiencia se define como la relación entre el número de desintegraciones reales que se han producido en una muestra, en un tiempo determinado, y las cuentas detectadas por el equipo de medida. Esta magnitud depende tanto de la configuración del detector como de la disposición geométrica y de las características físico-químicas de la muestra medida. Por ello es necesario una curva de calibrado de la eficiencia del detector en el intervalo de energías que se desee medir y en las condiciones de medida establecidas, que en nuestro caso se corresponden con la geometría de una caja petri 60 mm de diámetro y muestras de lodo seco con tamaño de partícula inferior a 0.2 mm y densidad de aproximadamente $3.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

La curva de eficiencia se calcula experimentalmente a partir de la medida de fuentes de calibración preparadas marcando muestras de suelo de la misma densidad que los lodos con los patrones descritos en el apartado 3.3.2.

La eficiencia de detección a la energía E, ε_E , para las condiciones experimentales anteriormente fijadas, se calcula como:

$$\varepsilon_E = \frac{R_{n,E}}{A_i(t) \cdot P_{i,E}} \tag{3.2}$$

donde

$R_{n,E}$ son las cuentas netas por segundo bajo el fotopico correspondiente a los fotones de energía E emitidos con probabilidad $P_{i,E}$ por el radioúclido de actividad $A_i(t)$.

En la Fig. 3.8. se muestra la curva de calibración para la caja petri. La eficiencia de detección para la emisión de 364 keV del ¹³¹I puede obtenerse interpolando en dicha curva. A esta energía las diferencias en la auto-absorción por el efecto de la diferente composición química del lodo y de las muestras de calibración son despreciables.

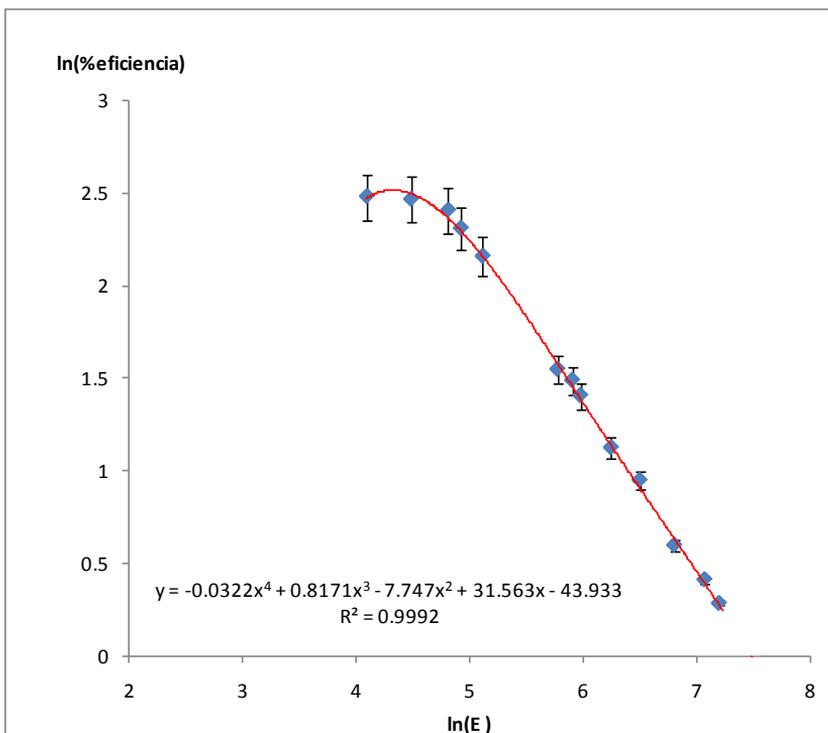


Fig.3.8. Curva de eficiencias obtenida con nuestro detector de HPGe

El valor de la eficiencia extrapolado de la curva de calibración se contrastó con el obtenido directamente a partir de un patrón de ¹³¹I. La determinación de la eficiencia de la medida gamma a la energía de máxima probabilidad de emisión del ¹³¹I (364.48 keV), fue realizada mediante la adición de una disolución de ¹³¹INa de actividad certificada por IBA Molecular, en un lodo que no contenía este radionucleido. Para la determinación de la eficiencia se tuvo en cuenta la geometría de la muestra, siguiendo las recomendaciones del Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) para ensayos mediante espectrometría gamma (Legarda y col., 2004).

3.4.1.2.4. Determinación de la actividad de la muestra medida

Una vez hallado el valor de la eficiencia ya se puede proceder a calcular la actividad de la muestra referida al tiempo de inicio de la medida $A(t=0)$. La fórmula del cálculo de la actividad en $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, es:

$$A_{(t=0)} = \frac{R_{n,E}}{P_{i,E} \cdot \varepsilon_E \cdot m} \cdot \frac{\lambda}{1 - e^{-\lambda t}} \quad (3.3)$$

donde,

- $R_{n,E}$ son las cuentas netas por segundo bajo el pico de energía E, teniendo en cuenta el fondo.
- $P_{i,E}$ es la probabilidad de emisión gamma del radionucleido i a la energía E.
- ε_E es la eficiencia de detección del radionucleido emisor, a la energía E.
- m es la masa (kg) de la muestra
- t es el tiempo (en segundos) de conteo de la muestra

3.4.1.3 VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE MEDIDA POR ESPECTROMETRÍA GAMMA

Para asegurar la validez del método, se han de determinar, como mínimo, los siguientes parámetros:

3.4.1.3.1. Actividad mínima detectable

Tradicionalmente ha existido una falta de unificación de criterios en la definición de los conceptos límite de detección y límite de cuantificación (Currie, 2004). Se encuentra una terminología contradictoria entre organismos internacionales como la ISO y la IUPAC, los cuales han iniciado, ya hace años, esfuerzos para armonizar sus planteamientos (Inczédy y col., 1997). Fruto de ello surge la serie de normas ISO-11929 sobre los límites de detección.

En este trabajo se considerarán los test de hipótesis de Currie para analizar los datos del espectro gamma en la determinación de los límites de detección (Currie, 2004, de Geer, 2004; Calmet y col. 2008). Estas hipótesis están basadas en asumir un proceso Gaussiano que proporciona un fondo de cuentas cuando el elemento emisor no está presente, y unas cuentas globales – señal más fondo – cuando la fuente emisora sí lo está. Se tendrán en cuenta los dos tipos de riesgos estadísticos, riesgos de tipo I y de tipo II. Así mismo se asume el mismo nivel de riesgo para los dos tipos I y II.

De acuerdo con la norma, que proporciona los valores más conservadores, para calcular el límite inferior de detección se utiliza la siguiente expresión:

$$L_D = \frac{k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}}{\varepsilon_E \cdot P_i \cdot m} \cdot \frac{\lambda}{1 - e^{-\lambda t}} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot R_{\Phi}}{t}} \quad (3.4)$$

Siendo:

$k_{1-\alpha}$ y $k_{1-\beta}$	Coefficientes de confianza asociados a los errores tipo I y II, para un nivel de confianza del 95% son igual a 1.64.
$P_{i,E}$	Probabilidad de emisión gamma del radionucleido i a la energía E.
K_f	una constante dependiente de los tiempos de medida en la muestra.
m	Masa (kg) de la muestra.
ε_E	Eficiencia de detección a la energía E de emisión considerada.
\overline{R}_Φ	la tasa media de contaje del fondo en la región del espectro donde se mide el pico.
t	Tiempo de medida, en segundos.

Para estudiar la variabilidad de la señal de fondo, se analizaron los espectros de 5 muestras de aguas residuales y 5 lodos de depuradora que no contenían ¹³¹I. Para la determinación de la actividad mínima detectable de ¹³¹I en lodos de depuradora se consideraron: tasa de contaje de 0.28 cuentas por minuto, valor de FWHM = 0.27 keV, eficiencia de contaje igual a 3.9 % y tiempo de medida del fondo de 41 horas. Igualmente se siguió el mismo procedimiento para las aguas residuales, con una tasa de contaje media de 0.12 cuentas por minuto y tiempo de medida de 66 horas.

Los actividades mínimas detectables obtenidas para la determinación del contenido en ¹³¹I en lodos de depuradora y aguas residuales, son de 0.8 Bq·kg⁻¹ y 155 mBq·kg⁻¹ respectivamente.

3.4.1.3.2. Repetitividad.

Se han realizado cinco medidas consecutivas de una muestra, obteniendo resultados sin diferencias significativas al aplicar la ecuación (3.3).

3.4.1.3.3. Reproducibilidad.

Se analizaron los espectros de 5 muestras de aguas residuales y de otros tantos lodos de depuradora. La reproducibilidad se determina a través del coeficiente de variación (%CV) utilizando las siguientes expresiones:

$$\%CV = \frac{s(R_n)}{R_n} \cdot 100 \quad (3.5)$$

Siendo

$$s(R_n) = \sqrt{\frac{R_n + 2b \times \overline{R_\Phi}}{t_m}} \quad (3.6)$$

Donde

- $\overline{R_\Phi}$ Tasa media de conteo del fondo en la región del espectro donde se mide el pico.
- b Anchura máxima del pico, calculado como $1.7 \cdot \text{FWHM}$ del fotopico considerado
- R_n Cuentas netas por segundo, teniendo en cuenta el fondo
- t_m Tiempo de medida, en segundos
- $s(R_n)$ Desviación estándar de la tasa de conteo por segundo (R_n), a la energía E

De acuerdo con todo esto, los coeficientes de variación obtenidos son los siguientes: para lodos de depuradora, $\%CV < 8\%$, para aguas residuales, $\%CV < 9.5\%$

3.4.2. ANÁLISIS DE LAS AGUAS RESIDUALES POR LSC

Como alternativa al método de determinación mediante espectrometría gamma, descrito por la norma ISO 10703:1997, se presenta un método basado en la precipitación del radioyodo como Ag^{131}I y posterior redisolución mediante la adición de NaCN . De esta manera se concentra la muestra unas 100 veces y permite usar la técnica de centelleo líquido (LSC), la cual proporciona unos fondos extremadamente bajos, esta técnica de medida ha sido aplicada al análisis radiactivo a nivel ambiental en otros campos: medida de tritio en agua, ^{14}C en alcoholes, etc. (Sanchez – Cabeza y col. 1993, Schafer y col. 2000, López y col. 2004...).

3.4.2.1. PUESTA A PUNTO DEL MÉTODO

3.4.2.1.1. Tipo y proporción de centelleador

Para encontrar la proporción y el tipo de centelleador que conduzcan a mejores resultados se han realizado pruebas mezclando distintas cantidades de una disolución patrón de ¹³¹I con volúmenes variables de distintos cócteles centelleadores.

Se trata de encontrar una mezcla centelleadora que muestre un bajo fondo a la vez que admita el máximo volumen de muestra acuosa. Además, debe formar un sistema de una sola fase entre la muestra y la mezcla centelleadora, para los niveles de fuerza iónica y pH de la alícuota a medir.

Se utiliza el centelleador Optiphase HiSafe 3, ya que es una mezcla que permite una relación de volumen muestra / centelleador elevada, además de ser útil para muestras acuosas con alto contenido salino. Además, proporciona mejores eficiencias en el contaje para la zona del espectro correspondiente a menores energías en el equipo Quantulus que se ha empleado respecto a otros centelleadores comerciales disponibles (Kaihola, 1990).

Se midieron viales con distintas proporciones en masa, de mezcla muestra / centelleador (6:14, 7:13, 8:12, 9:11 y 10:10), en ciclos de 10 minutos, totalizando un tiempo de contaje de 150 minutos. Se observó que las mejores respuestas se obtienen para las proporciones 8:12 entre muestra y centelleador (40% de carga de muestra).

3.4.2.1.2. Decaimiento de la quimioluminiscencia

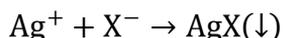
Para evitar las interferencias debidas a los fenómenos de quimioluminiscencia, de acuerdo con las indicaciones del manual del equipo, se la deja reposar dentro del equipo durante 8 horas antes de proceder a su medida. Durante este periodo las muestras permanecen dentro del equipo, acondicionándose a la temperatura constante de funcionamiento del equipo: 14.5° C.

3.4.2.1.3. Establecimiento del tiempo de contaje

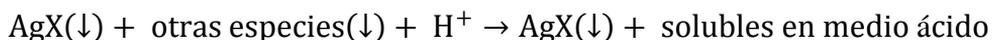
Se establece un tiempo de contaje de 150 min, manteniendo un criterio de máximos en cuanto a los tiempos de exposición, pero teniendo en cuenta el periodo de semidesintegración del ¹³¹I, para evitar el decaimiento durante la medida, ésta se realiza durante un tiempo de aproximadamente 1% del periodo de semidesintegración de este radionucleido.

3.4.2.1.4. Tratamiento de la muestra

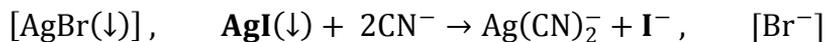
El procedimiento para preparar la muestra para la medida por centelleo líquido consta de varias etapas. El primera, similar al método descrito por la norma ISO 10703:1997, tiene como objetivo precipitar todo el ¹³¹I como yoduro de plata: Se toman entre 500 ml y 1000 ml de muestra de agua residual. Se añade HCl 0.1 M hasta que el pH de la muestra sea igual o menor a 2. Se agita y filtra, a la disolución resultante se añade 1 ml de disolución de NaI (1.8 g·l⁻¹) que servirá para facilitar la precipitación del ¹³¹I y 0.1 g de Na₂S₂O₃, que en medio ácido evita la presencia de yodo. Se adicionan 10 ml de disolución de AgNO₃ 3.2 g·l⁻¹ para disponer de un exceso de Ag⁺ y el yoduro precipita como AgI. También se añade 1 ml de H₂O₂ al 3% para eliminar el exceso de S₂O₃⁻².



El precipitado, se trata con HCl 0.1 M:



El precipitado se trata con NH₃ concentrado hasta pH = 9, se solubilizan los cloruros de plata presentes, dejando únicamente precipitado el AgI, y parcialmente el AgBr. A continuación, se centrifuga la muestra a 4000 rpm durante 30 min. y se filtra a vacío. El residuo resultante se lava y se trata con NaCN 0.8 M hasta disolución del AgI:



La disolución final se recoge en un vial, donde se realizará posteriormente el conteo por centelleo. La cantidad de muestra obtenida tras esta última etapa se ajusta a 8.0 g con exceso de cianuro y se añaden 12 g de mezcla centelleadora OptiPhase HiSafe 3. El vial se agita y se coloca en el equipo (14.5° C) durante un mínimo 8 horas antes de comenzar con la adquisición de datos.

En el esquema del procedimiento (Fig. 3.9.) se resumen los pasos anteriormente explicados.

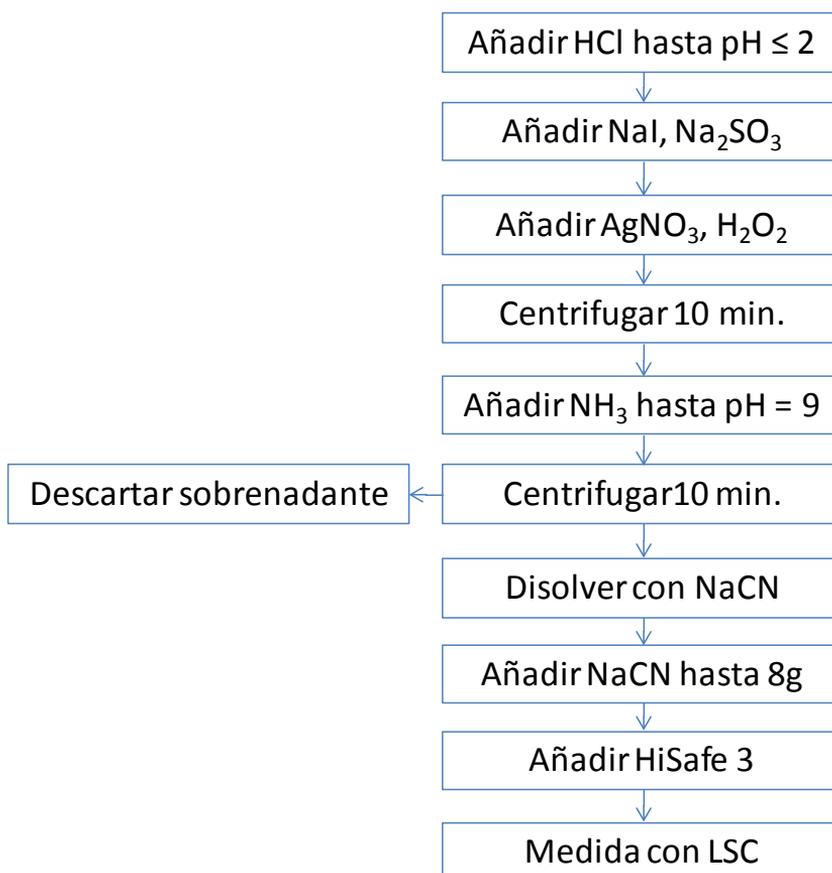


Fig. 3.9. Esquema resumen del procedimiento propuesto de medida de ¹³¹I en aguas residuales por LSC.

3.4.2.1.5. Determinación de la eficiencia de contaje

Para calcular la eficiencia del contaje en las condiciones experimentales fijadas (vial de PE de baja difusión, y proporción muestra / centelleador, 8:12 en masa), se realizaron medidas de muestras por triplicado, de distintas actividades de disoluciones patrón de ¹³¹I en agua a la que se había adicionado NH₃ concentrado hasta pH 9 y NaCN 0.8 M hasta 8 g. Se midió cada vial de disolución patrón durante 150 minutos, repartidos en 15 ciclos de 10 minutos. Los resultados se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Resultados del estudio para la elección del valor del PSA

PSA "Pulse Shape Analysis"	Cuentas detectadas entre los canales 1 -300	
	Cuentas alfa / cuentas totales	cuentas beta / cuentas totales
50	0.079	0.921
90	0.007	0.993
100	0.005	0.995
110	0.007	0.993
150	0.000	1.000

Se tomó, PSA = 100, ya que para ese valor el 99.5% de las cuentas detectadas para una radiación beta se asignan a los canales beta (Figura 3.10):

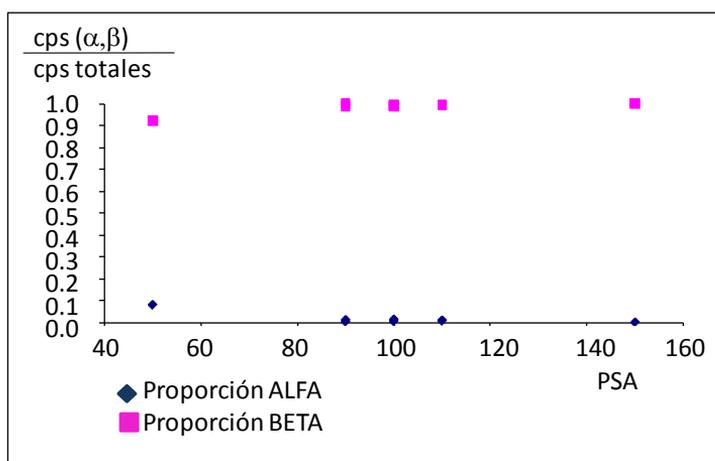


Fig. 3.10. Valor del PSA para la determinación de ¹³¹I en aguas: Proporción de partículas detectadas como alfa o beta.

Los resultados experimentales de las medidas realizadas sobre las muestras patrón de ¹³¹I se recogen en el siguiente cuadro (tabla 3.3.) y se reflejan en la Fig. 3.11. El valor de la eficiencia para unas actividades entre 1.3 dpm y 6.7 dpm fue de 79.7 ± 1.9 %. Los valores obtenidos para bajas actividades, entre 0.2 y 1.3 dpm, presentan una elevada dispersión, esto es debido a que se encuentran en torno a los límites de detección de este radionucleido.

Tabla 3.3. Eficiencia en la detección de ¹³¹I para distintas actividades de radionucleido

A(¹³¹ I) dpm	0.2	0.5	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	0.8	1.3	1.7	3.3	3.7	4.0	4.2	5.5	5.9	6.7
%ef.	32	24	23	36	27	29	50	52	77	78	79	78	83	82	83	79	77

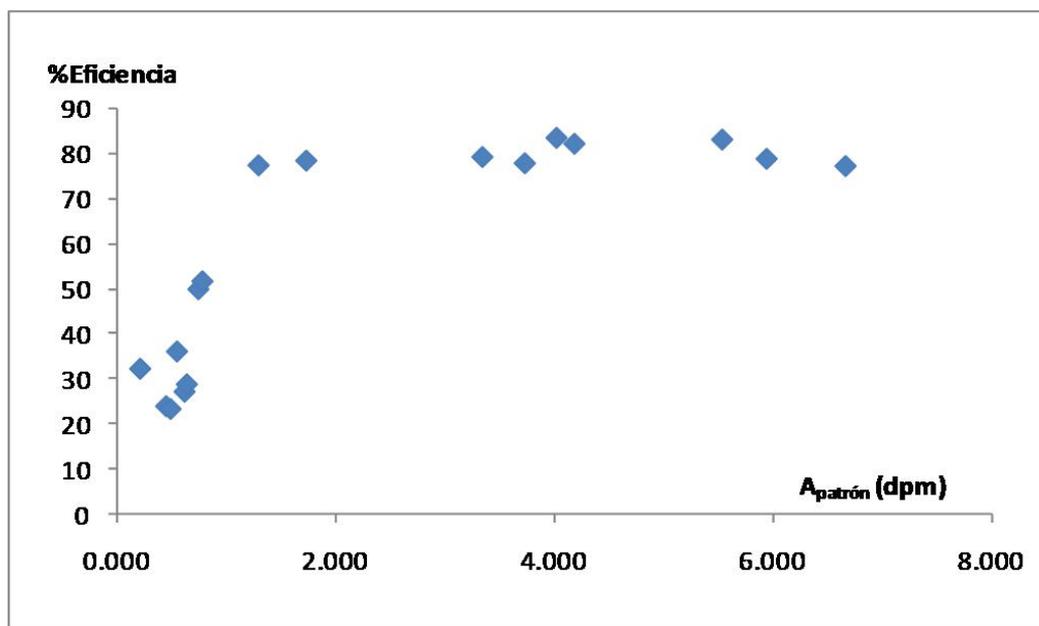


Fig. 3.11. Curva de eficiencia del conteo LSC en función de la actividad. Representación del % de eficiencia frente a la actividad del patrón, medida en descomposiciones por minuto (dpm)

3.4.2.1.6. *Cálculo del factor de recuperación y mínima cantidad detectable*

Se realizó mediante la de adición de cantidades crecientes de ¹³¹I en nueve muestras de agua exentas de este radionucleido. A estas muestras se las somete al tratamiento descrito anteriormente (apartado 3.5.2.2.4). La pendiente de la línea obtenida al representar, para cada una de las muestras, la actividad frente a las cuentas por segundo (cps) es $m= 0.706$ (Fig. 3.12), que se corresponde con el 79.7% de eficacia calculado anteriormente.

A partir de la línea de calibrado (Fig. 3.12) se obtiene el valor de la actividad mínima detectable: **98 mBq·kg⁻¹**, es decir, este método es del orden de 1.5 veces más sensible que el procedimiento normalizado utilizando espectrometría gamma (apartado 3.4.1.3.1.).

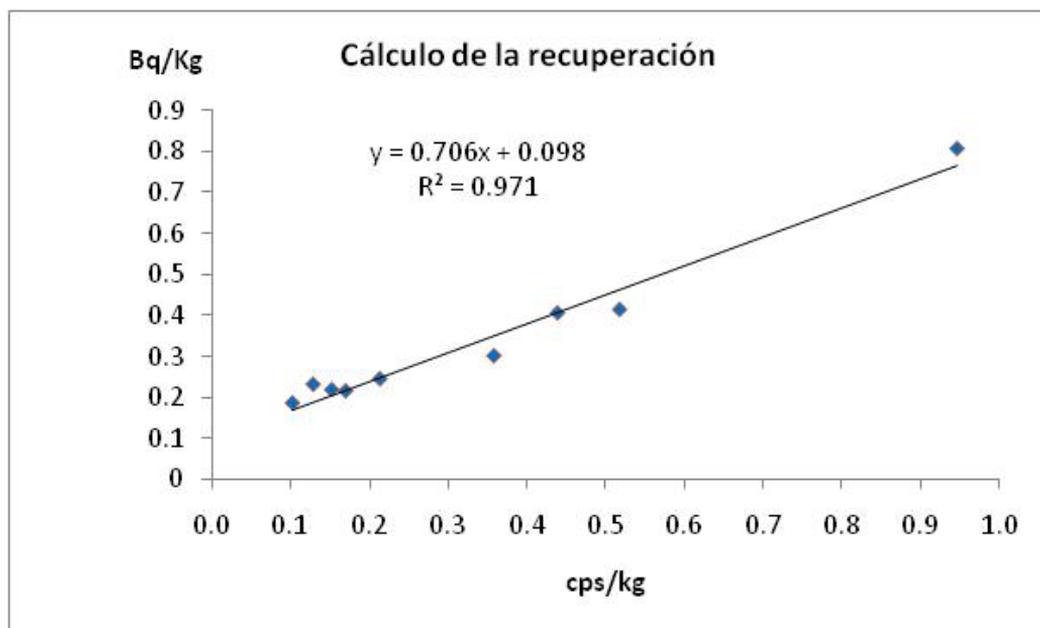


Fig. 3.12. Cálculo del factor de recuperación de ¹³¹I en muestras de aguas residuales.

3.4.2.2. DETERMINACIÓN EN MUESTRAS REALES. COMPARACIÓN DE MÉTODOS

Los resultados obtenidos por el método propuesto se evaluaron mediante comparación con los obtenidos aplicando el método normalizado. Para ello, se realizaron análisis de 25 muestras reales por ambos métodos (para contenidos de muestra por encima del límite de detección de la espectrometría gamma). En los anexos 3 y 4 se muestran espectros gamma y LSC, respectivamente, de algunas de las muestras analizadas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Resultados de las medidas de concentración (con su incertidumbre) de ¹³¹I en varias muestras, medidas por espectrometría gamma y centelleo líquido.

Nº de muestra	E. Gamma (Bq·kg ⁻¹)	LSC (Bq·kg ⁻¹)	Nº de muestra	E. Gamma (Bq·kg ⁻¹)	LSC (Bq·kg ⁻¹)
1	0.5 (0.1)	0.66 (0.1)	14	0.8 (0.1)	0.92 (0.1)
2	0.4 (0.1)	0.49 (0.1)	15	1.0 (0.1)	0.89 (0.1)
3	0.5 (0.1)	0.54 (0.1)	16	0.9 (0.1)	0.90 (0.1)
4	0.7 (0.1)	0.65 (0.1)	17	1.1 (0.1)	1.01 (0.1)
5	0.7 (0.1)	0.78 (0.1)	18	1.0 (0.1)	0.93 (0.1)
6	0.7 (0.1)	0.69 (0.1)	19	1.3 (0.1)	1.16 (0.1)
7	0.8 (0.1)	0.77 (0.1)	20	1.4 (0.1)	1.43 (0.1)
8	0.7 (0.1)	0.79 (0.1)	21	1.6 (0.1)	1.54 (0.1)
9	0.8 (0.1)	0.67 (0.1)	22	2.1 (0.1)	1.92 (0.1)
10	0.8 (0.1)	0.73 (0.1)	23	2.4 (0.2)	2.30 (0.1)
11	0.6 (0.1)	0.64 (0.1)	24	2.9 (0.1)	2.69 (0.2)
12	0.7 (0.1)	0.67 (0.1)	25	2.7 (0.1)	2.61 (0.1)
13	0.8 (0.1)	0.89 (0.1)			

Al representar las concentraciones calculadas mediante espectrometría gamma frente a los obtenidos por LSC (Fig. 3.13) se obtiene una línea recta de pendiente de 0.91, próxima a uno, hecho que sugiere la existencia de una correlación entre ambos métodos.

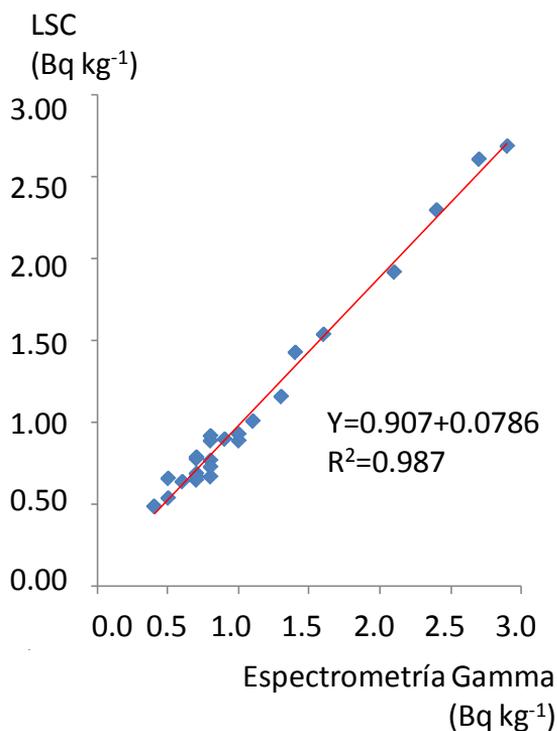


Fig. 3.13. Comparación de resultados entre espectrometría gamma y LSC

Para verificar que los resultados obtenidos por los ambos métodos son comparables, se someten los datos a dos pruebas de significación, tomando como hipótesis nula en ambos casos, la no existencia de diferencias significativas entre ambos métodos:

- a) Prueba T de Wilcoxon, para pares de resultados. El valor calculado de T fue de $T_{\text{calculado}} = 117$ ($n=25$). El valor T crítico con un nivel de confianza de 0.05, obtenido de las tablas, para 25 parejas de valores, es de $T_{\text{crítico}(25,0.05)} = 90$. Como $T_{\text{calculado}} > T_{\text{crítico}}$, entonces se considera que los resultados obtenidos por ambos métodos, en el intervalo de actividades considerado, son comparables.
- b) Prueba t de Student. Se obtiene un valor calculado de $t = 1.293$, siendo el $t_{\text{crítico}} = t_{0.05,24} = 2.069$, $t < t_{\text{crit}}$, por lo que este test conduce a los mismos resultados que la prueba T de Wilcoxon.

3.4.3. ANÁLISIS DE COMPONENTES IÓNICOS INORGÁNICOS MAYORITARIOS EN AGUAS RESIDUALES MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO

La determinación de aniones y cationes mediante cromatografía iónica, se ha realizado de acuerdo a las normas UNE – EN ISO 10304 – 2 y UNE – EN ISO 14911 respectivamente, teniendo en cuenta las recomendaciones del fabricante del equipo en cuanto a la elección y preparación de las fases móviles (Heckemberg y col. Métodos A -101 y C – 207. 1989).

3.4.3.1. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO

Los patrones y las muestras se filtran con un filtro de Millex y se hacen pasar por un cartucho C-18. Las condiciones cromatográficas son:

a) Determinación de aniones:

- Inyección: 0.100 ml de muestra
- Fase móvil: mezcla de acetonitrilo, butanol y disolución de gluconato/borato en proporciones 90:15:15 en volumen
- Flujo de fase móvil: 1.2 ml·min⁻¹.
- Temperatura ambiente (20 °C)

b) Determinación de los cationes:

- Inyección: 0.100 ml de muestra
- Fase móvil: disolución tamponada de AEDT
- Flujo de fase móvil. 1.0 ml·min⁻¹.
- Temperatura ambiente (20 °C)

3.4.3.2. TIEMPOS DE RETENCION

En las condiciones anteriormente especificadas, los tiempos de retención de los componentes iónicos estudiados son los siguientes (Tabla 3.5).

Tabla 3.5. Tiempos de retención de los iones

Componente	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ⁻²	SO ₄ ⁻²
Tiempo de retención (min)	2.5	3.0	4.2	5.6	7.0	9.2	13.6
Componente	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²		
Tiempo de retención (min)	4.2	4.6	6.0	12.3	15		

3.4.3.3. LÍMITES DE DETECCIÓN

Como criterio de aceptación de las líneas de calibrado se tomó un valor del coeficiente de determinación $R^2 > 0.998$. A partir de la varianza de la ordenada en el origen en cada una de las líneas de calibrado, se establecen los límites de detección y cuantificación para cada elemento (Tabla 3.6):

Tabla 3.6. Límites de detección (LD) y cuantificación (LC) obtenidos para cada ion.

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ⁻²	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	NH ₄ ⁺
LD (mg·l⁻¹)	1.0	0.4	0.3	0.1	0.3	1.2	1.7	0.8	0.2	1.6	1.7	0.8
LC (mg·l⁻¹)	1.6	1.8	0.9	0.3	0.8	2.4	3.8	2.4	0.5	3.5	3.7	1.6

3.4.4. PARÁMETROS MEDIDOS POR LA ESTACIÓN DEPURADORA DE AGUAS RESIDUALES

Desde la EDAR se controlan de forma periódica, entre otras, las siguientes variables:

- Caudal de entrada y de salida.
- Producción diaria de fango seco deshidratado.
- Sólidos totales en suspensión en el agua de entrada. Se miden como la materia retenida por filtración a través de un filtro de 0.45 μm .
- Demanda química de oxígeno (DQO), por determinación de la cantidad de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ consumido en la oxidación de materia orgánica de una muestra de agua residual.
- Demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5), medir el oxígeno consumido en cinco días por una población microbiana en condiciones en las que se ha inhibido los procesos fotosintéticos de producción de oxígeno, como diferencia entre el oxígeno disuelto inicial y final.
- pH, conductividad y oxígeno disuelto, mediante el uso de electrodos y sondas.
- Alcalinidad, mediante valoración con HCl hasta viraje de color de la fenolftaleína, como concentración de CaCO_3 en mg/kg de agua de entrada.
- Nitrógeno total, por el método Kjeldahl.
- Fósforo total y fósforo soluble a la salida, por colorimetría utilizando el método del fosfomolibdato, con digestión previa con H_2SO_4 y HNO_3 , para el fósforo total, y sin digerir, para el fósforo soluble.

3.4.5. MUESTREO

3.4.5.1. LODOS

Se han recogido muestras de lodos provenientes de la depuración de las aguas residuales urbanas de Valladolid, en el periodo comprendido entre octubre de 2003 y diciembre de 2006. La recogida de las muestras en la EDAR correspondió a los técnicos de la planta, siguiendo los métodos internos normalizados de la empresa. En el laboratorio las muestras se reciben en forma granulada, con un tamaño de partícula variable, de hasta 1cm de diámetro, en recipientes cerrados de material PVC. Los gránulos están secos y son de un color pardo de más o menos intensidad.

Se realiza un muestreo, dividiendo el total de la muestra recibida, unos 500g de cada una, en 4 partes y eligiendo una al azar, y repitiendo esto hasta que el tamaño de muestra sea de unos 30g, momento en el que se la somete al tratamiento de preparación para la determinación de los radionucleidos.

3.4.5.2. AGUAS RESIDUALES

Las aguas residuales que han servido de muestras para este trabajo se han obtenido de la EDAR de Valladolid, en el periodo comprendido entre noviembre de 2005 y diciembre de 2006. Se toman muestras representativas del agua que ha entrado o salido de la depuradora a lo largo de todo el día (muestras integradas de un día). Estas muestras se mantienen a una temperatura de 4 °C desde su recogida hasta su tratamiento en el laboratorio para realizar los ensayos correspondientes. Las muestras se almacenan y transportan en recipientes de plástico, llenos y cerrados, sin añadir ningún aditivo.

Después de la determinación del pH y conductividad, la muestra de agua obtenida se separa en tres fracciones: una se destina al análisis de aniones, otra, de al menos 500 ml para el análisis radioquímico, y una tercera se acidifica con HCl para el análisis de cationes. La determinación de los componentes iónicos mayoritarios se realiza siempre dentro de las 24 horas siguientes a la recogida de las muestras.

3.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.5.1. PARÁMETROS OBTENIDOS EN LA EDAR

La normativa española, a través del Real Decreto 509/96, como transposición de la Directiva Europea 91/271/CEE sobre el tratamiento de aguas residuales urbanas, para proteger el medio ambiente de los vertidos de las mencionadas aguas, regula los requisitos que han de cumplir este tipo de vertidos, mediante la imposición de eficiencias mínimas de depuración. Se muestran en la tabla siguiente (tabla 3.8):

Tabla 3.8. Requisitos de obligatorio cumplimiento para vertidos de aguas residuales

Parámetro	Requisito
DBO 5	Reducción mínima 70 – 90%
DQO	Reducción mínima 75%
Sólidos en suspensión	Reducción mínima 90% para poblaciones de más de 10.000 habitantes. Requisito optativo.

La EDAR de Valladolid, durante el año 2006, ha cumplido siempre las condiciones que marca esta normativa estando su rendimiento, para la reducción de los parámetros reflejados en la tabla 3.8, siempre dentro de los límites permitidos (figura 3.14).

Se observa la existencia de una gran variabilidad en la eficacia de la depuración del fósforo total a lo largo de todo el periodo estudiado. Así mismo, durante los primeros cuatro meses del 2006, la eficiencia en la depuración del nitrógeno se encontraba alterada (figura 3.15).

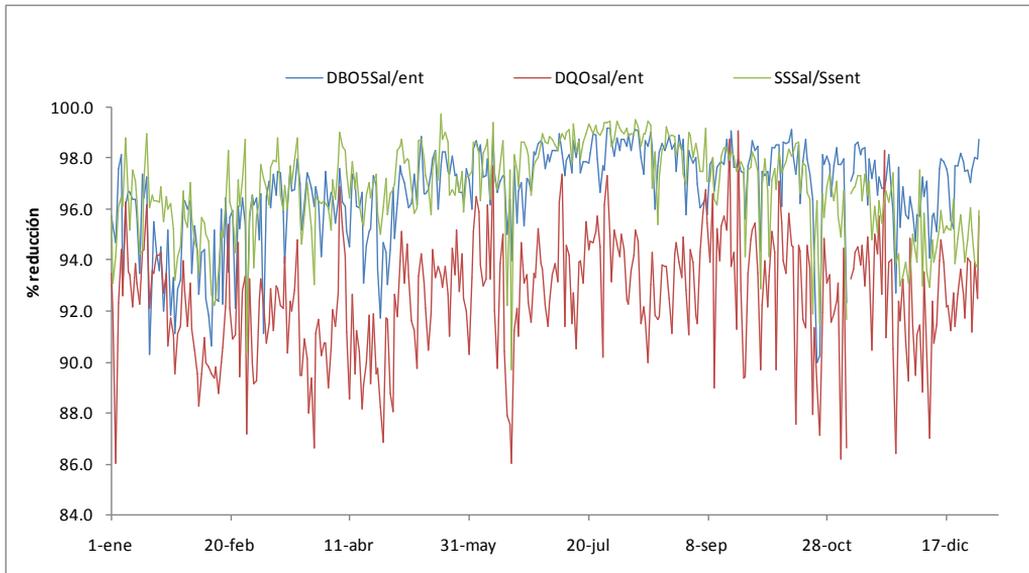


Fig.3.14. Rendimiento en la eliminación de DQO, DBO₅ y sólidos en suspensión durante 2006.

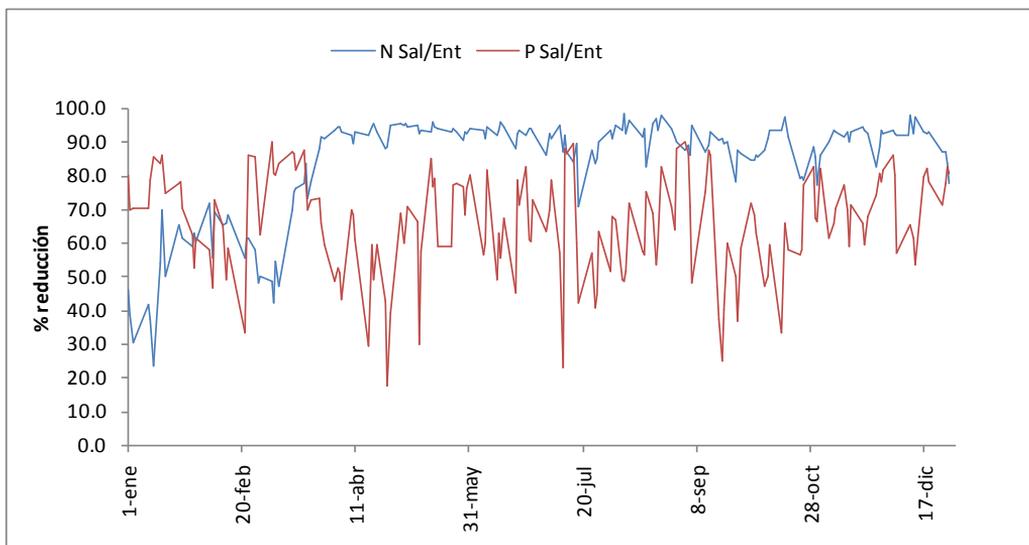


Fig.3.15. Rendimiento en la eliminación de nitrógeno y fósforo total durante 2006

En la tabla 3.9. se refleja la estadística descriptiva de los parámetros determinados en la EDAR. En esta tabla se recogen los porcentajes de reducción de los parámetros controlables entre la entrada y salida.

Tabla.3.9. Estadística descriptiva para los principales parámetros (año 2006)

<i>Parámetro</i>	<i>Media</i>	<i>Desviación estándar</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>	<i>Número de muestras</i>
<i>Caudal entrada (m³)</i>	123187	21523	93896	264229	365
<i>Caudal salida (m³)</i>	118303	21600	93349	235766	365
<i>Sólidos suspensión entrada (ppm)</i>	326.7	145.7	136	1936	364
<i>Sólidos suspensión salida (ppm)</i>	9.5	4.7	1	31	365
<i>DBO₅ entrada (ppm)</i>	243.1	58.5	100	550	364
<i>DBO₅ salida (ppm)</i>	7.8	4.2	2	22	365
<i>DQO entrada (ppm)</i>	502.8	121.3	250	1380	364
<i>DQO salida (ppm)</i>	36.5	11.3	5	69	365
<i>N entrada (ppm)</i>	35.3	7.45	15	53	177
<i>N salida (ppm)</i>	5.8	5.8	0.4	25	177
<i>P entrada (ppm)</i>	6.9	1.6	3.9	13.6	177
<i>P salida (ppm)</i>	2.3	1.0	0.6	6.4	177
<i>Porcentaje de reducción entre la salida y la entrada</i>					
<i>Sólidos en suspensión</i>	96.8	1.8	89.7	99.8	364
<i>DBO₅</i>	96.7	1.8	90.0	99.2	364
<i>DQO</i>	92.5	2.3	86.0	99.1	364
<i>Nitrógeno</i>	83.8	15.3	23.3	98.2	177
<i>Fósforo</i>	65.7	15.0	17.4	90.0	177

3.5.2. COMPONENTES IÓNICOS INORGÁNICOS

Los resultados obtenidos mediante el análisis de aniones y cationes de 47 pares de muestras de aguas residuales, antes y después de su depuración, por los procedimientos anteriormente indicados se recogen en la tabla 3.7. Con respecto a los aniones, no se han detectado ni bromuros ni fluoruros en las aguas residuales analizadas, siendo la presencia más alta la de sulfatos.

Tabla 3.7. Concentración de diferentes iones inorgánicos a la entrada y salida de la EDAR: Aniones

Fecha	F ⁻ (mg/l)		Cl ⁻ (mg/l)		Br ⁻ (mg/l)		NO ₂ ⁻ (mg/l)		NO ₃ ⁻ (mg/l)		HPO ₄ ²⁻ (mg/l)		SO ₄ ²⁻ (mg/l)	
	Entra	Sale	Entra	Sale	Entra	Sale	Entra	Sale	Entra	Sale	Entra	Sale	Entra	Sale
24-1	<1	<1	101.2	99.8	<0.3	<0.3	3.6	1.9	4.1	7.3	<1.2	<1.2	128	109
26-1	<1	<1	98.5	94.1	<0.3	<0.3	1.6	3.5	6.8	5.2	<1.2	<1.2	172	166
29-1	<1	<1	108.3	82.5	<0.3	<0.3	0.6	0.5	7.7	9.8	<1.2	7.9	175	140
9-2	<1	<1	99.9	95.7	<0.3	<0.3	<0.1	<0.1	6.5	5.6	<1.2	<1.2	189	176
17-2	<1	<1	93.8	92.8	<0.3	<0.3	<0.1	1.3	5.3	8.8	8.3	<1.2	145	162
22-2	<1	<1	103.1	97.3	<0.3	<0.3	0.6	0.6	9.1	7.0	<1.2	<1.2	171	156
28-2	<1	<1	100.4	95.9	<0.3	<0.3	1.6	1.6	8.9	4.6	7.1	<1.2	132	119
26-4	<1	<1	87.0	71.1	<0.3	<0.3	0.9	4.1	3.8	12.2	<1.2	<1.2	151	148
10-5	<1	<1	88.1	91.0	<0.3	<0.3	<0.1	4.6	5.4	13.1	3.5	3.2	145	167
17-5	<1	<1	91.3	89.7	<0.3	<0.3	<0.1	4.1	7.3	7.1	23.3	9.6	152	161
24-5	<1	<1	83.3	88.5	<0.3	<0.3	1.9	5.8	2.8	10.6	2.3	<1.2	140	157
7-6	<1	<1	83.5	82.7	<0.3	<0.3	<0.1	1.4	3.5	8.5	<1.2	<1.2	153	150
21-6	<1	<1	72.5	67.2	<0.3	<0.3	<0.1	2.7	0.8	13.4	<1.2	<1.2	156	123
28-6	<1	<1	87.0	84.2	<0.3	<0.3	<0.1	2.1	0.5	10.8	<1.2	<1.2	147	142
5-7	<1	<1	92.7	89.1	<0.3	<0.3	<0.1	6.3	4.8	12.8	4.5	<1.2	167	152
12-7	<1	<1	73.2	73.9	<0.3	<0.3	<0.1	0.5	4.0	17.8	1.3	5.3	106	107
19-7	<1	<1	92.7	72.1	<0.3	<0.3	<0.1	<0.1	4.9	10.5	<1.2	<1.2	167	142
26-7	<1	<1	61.6	67.8	<0.3	<0.3	<0.1	0.5	5.6	15.6	<1.2	2.1	125	116
2-8	<1	<1	112	100.7	<0.3	<0.3	0.5	2.5	0.5	8.0	3.3	2.1	114	113
16-8	<1	<1	58.0	64.7	<0.3	<0.3	<0.1	1.1	<0.3	7.9	<1.2	<1.2	102	101
18-10	<1	<1	35.0	55.9	<0.3	<0.3	2.1	1.2	0.5	9.5	<1.2	<1.2	63	102
25-10	<1	<1	49.6	49.2	<0.3	<0.3	2.7	1.5	0.5	4.3	<1.2	<1.2	94	94
1-11	<1	<1	78.5	90.5	<0.3	<0.3	1.7	6.8	0.5	9.4	<1.2	<1.2	134	131

Tabla 3.7. Continuación: Cationes

Fecha	Na ⁺ (mg/l)		K ⁺ (mg/l)		Ca ⁺² (mg/l)		Mg ⁺² (mg/l)		NH ₄ ⁺ (mg/l)	
	Entra	Sale	Entra	Sale	Entra	Sale	Entra	Sale	Entra	Sale
24-1	111	104	19.9	18.7	87	84	13.6	12.9	34	16
26-1	119	100	26.6	24.4	76	73.4	<2	15.1	31	14
29-1	112	84.5	21.6	16.3	75.4	58.3	16.2	12.7	29	15
9-2	98	95.9	30.8	23.0	83	70.7	17.8	15.0	28	13
17-2	103	104	15.6	16.4	73.3	75.4	14.8	15.4	25	17
22-2	87	81.1	29.8	27.7	76	71	15.8	14.6	26	16
28-2	88.0	83.5	8.7	9.2	57.7	56.0	12.4	11.4	16	12
26-4	97	91	20.0	20.5	84	85	17.1	17.7	21	2.0
10-5	102	89	26.4	21.2	69	72	17.0	16.2	22	0.7
17-5	139	129	27.1	26.4	73	71.4	16.4	15.3	22	0.6
24-5	103	112	22.9	21.4	80	78	18.1	16.3	26	0.8
7-6	103	92	19.9	17.8	77	67.7	14.8	12.8	21	1.1
21-6	105	89.5	19.3	17.9	74.2	68.7	14.6	12.7	21	1.1
28-6	102	100	16.8	18.5	71.6	73	14.7	14.7	20	1.1
5-7	99	108	24.0	20.1	69.9	71.2	14.3	14.4	19	0.7
12-7	106	88.7	16.4	19.3	77	74	15.2	16.0	16	0.7
19-7	110	107	22.7	22.1	71.8	76	14.0	14.4	18	1.1
26-7	95	93.4	10.8	12.8	75	72.1	14.8	14.4	21	2.0
2-8	133	120	14.3	15.1	71	73	14.3	14.1	16	1.1
16-8	73.1	75.1	12.3	12.8	73	73	14.7	14.2	17	0.4
18-10	46.7	83.8	14.2	23.4	43.5	61.9	7.2	11.0	11	1.1
25-10	65.0	65.1	18.5	18.2	55.9	57.5	10.7	10.5	16	4.1
1-11	103	102	22.6	23.1	81	81	15.7	15.5	22	1.9

En cuanto a los cationes solamente hemos controlado los metales alcalinos y alcalinotérreos más corrientes, por considerar que en aguas de vertido urbano no es normal la presencia en disolución de otros cationes ni de metales pesados en alta concentración, las características del agua, pH alrededor de 7, tampoco permitiría, en la mayoría de los casos, la presencia de estos últimos a elevadas concentraciones.

3.5.3. ¹³¹I EN AGUAS RESIDUALES URBANAS.

3.5.3.1. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS

Para realizar el seguimiento del ¹³¹I durante el proceso de depuración se recogieron 19 pares de muestras (entrada / salida) durante el año 2006, correspondientes a las aguas residuales antes y después de ser sometidas al tratamiento de depuración en la EDAR de Valladolid. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 3.10. El método utilizado para la medida de la actividad de ¹³¹I en el agua, fue por centelleo líquido.

Tabla 3.10. Actividades de ¹³¹I y otros parámetros, en distintas muestras de agua sin tratar y tratada.

<i>Agua residual sin tratar</i>								
<i>Fecha 2006</i>	<i>Caudal m³</i>	<i>¹³¹I Bq·kg⁻¹</i>	<i>DBO₅ ppm</i>	<i>DQO ppm</i>	<i>PT ppm</i>	<i>N ppm</i>	<i>pH</i>	<i>Sol. Susp ppm</i>
22/02	115396	2.30	280	560	4.9	44	7.9	334
28/02	132100	1.54	250	475	4.5	28	8.1	236
26/04	123760	1.16	245	545	5.1	36	8.0	322
10/05	122016	1.92	315	620	5.9	41	7.9	378
09/06	157508	0.58	235	520	-	-	7.9	332
05/07	119015	0.92	180	380	8.2	29	7.9	312
12/07	110457	0.9	215	430	9	28	7.8	336
19/07	145284	2.69	190	400	-	-	7.8	288
09/08	109664	0.49	235	520	9.6	31	7.8	396
16/08	189662	1.43	190	405	6.4	24	7.7	220
23/08	109963	0.77	260	505	6.3	40	8.0	292
06/09	117623	0.79	240	480	7.5	36	7.9	316
10/09	114197	0.89	250	530	-	-	8.0	328
18/10	119099	1.01	140	360	5.7	22	7.8	294
01/11	111194	0.65	190	420	7.3	29	7.9	278
08/11	124846	0.34	235	440	5.4	32	7.9	238
15/11	124804	2.61	250	445	7	38	8.1	234
22/11	118685	0.67	210	410	5.3	25	7.9	214
29/11	118806	0.45	255	400	5.9	35	7.8	226

Tabla 3.10. Continuación: muestras de agua tratada.

<i>Agua residual tratada</i>								
<i>Fecha 2006</i>	<i>Caudal m³</i>	<i>¹³¹I Bq·kg⁻¹</i>	<i>DBO₅ ppm</i>	<i>DQO ppm</i>	<i>PT ppm</i>	<i>N ppm</i>	<i>pH</i>	<i>Sol. Susp ppm</i>
22/02	109519	0.93	22	50	1.9	17.0	8.0	19
28/02	129576	0.73	11	32	1.7	14.0	8.1	10
26/04	116582	0.64	14	45	3.1	1.9	7.9	9
10/05	106359	0.78	8	41	2.5	2.6	8.0	5
09/06	152450	0.54	9	35	-	-	7.7	12
05/07	118548	0.69	3	25	2.5	2.2	8.0	4
12/07	119600	0.67	4	25	1.1	2.2	8.2	3
19/07	135884	0.43	4	18	-	-	7.9	3
09/08	110092	0.22	2	25	2.7	1.1	8.0	2
16/08	140088	0.89	3	23	2.8	1.5	7.9	7
23/08	106215	0.32	3	38	1.1	0.9	8.1	3.3
06/09	120837	0.18	9	20	3.9	1.9	8.1	8
10/09	114415	0.48	5	18	-	-	8.0	6.4
18/10	119006	0.23	3	30	2.4	1.9	7.5	6.4
01/11	110574	0.55	3	32	1.3	4.1	8.0	8
08/11	128722	0.18	6	28	1.6	2.3	7.9	7.6
15/11	108521	0.66	5	27	2	2.6	8.3	6.8
22/11	123828	0.49	6	37	1.7	1.9	8.0	7
29/11	115278	0.38	8	27	1.1	2.6	7.9	15

Respecto a las aguas residuales de entrada, la actividad de ¹³¹I presenta un valor máximo de 2.69 Bq·kg⁻¹. En este caso, cuando se analiza el agua de salida se encuentra 0.43 Bq·kg⁻¹, lo cual implica un rendimiento del 84% en la depuración de las aguas. El rendimiento medio en la depuración de ¹³¹I es del 61% (desviación estándar, 16%) cuando el agua de entrada a la depuradora contiene más de 1 Bq·kg⁻¹ de ¹³¹I y de 36% (desviación estándar, 22%) cuando el agua de entrada presenta concentraciones inferiores a 1 Bq·kg⁻¹.

Atendiendo a los valores de la actividad de ¹³¹I en la salida, se observa que las aguas residuales tratadas presentan una pequeña concentración de este radionucleido, en ningún caso estas aguas de salida contiene una actividad por encima de 1 Bq·kg⁻¹. El límite máximo legal de actividad que puede incorporar una persona, por ingestión en una situación accidental (las aguas de vertido al río pueden ser utilizadas como agua de consumo siempre y cuando hayan tenido el tratamiento adecuado) es de 124 Bq al día. En nuestro caso, al hacer los

cálculos nos ponemos en la situación más desfavorable, es decir, sin considerar el decaimiento ni el efecto de dilución en las aguas del cauce receptor. Como estándar, una ingesta diaria de 2 litros de agua y como contenido máximo en las aguas de salida, $1 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. La otra vía posible de ingestión, que sería el aporte de ¹³¹I a partir del consumo de vegetales que hubieran sido irrigados con agua del río puede considerarse despreciable, dado que la corta vida de este radionucleido no hace posible una acumulación significativa en los cultivos. Como vemos el límite máximo de ingesta por día y persona se encontraría siempre muy por debajo del valor máximo permitido.

3.5.3.2. CORRELACIÓN DEL ¹³¹I CON OTROS COMPONENTES DEL AGUA RESIDUAL

Un aspecto importante dentro del proceso de control de este radionucleido es buscar la relación del mismo con otros componentes presentes en el agua residual. Para ello utilizaremos un método estadístico basado en el análisis de datos multivariantes, es decir datos originados al determinar distintos componentes (variables) presentes en diferentes muestras (objetos). Se parte de la tabla 3.10, de la que se toman como variables las concentraciones de ¹³¹I, DQO, DBO₅, fósforo total, nitrógeno, sólidos en suspensión y $[\text{H}_3\text{O}^+]$ a la entrada y salida de la EDAR. Los objetos son las muestras de agua de las fechas contempladas en la tabla.

El primer paso consiste en obtener la matriz de los coeficientes de correlación de Pearson, tabla 3.11., donde se pueden detectar asociaciones entre las variables. Existen tres puntos para los cuales no se disponen de todos los valores (09/06, 19/07 y 06/09), se excluyen del análisis los tres casos con valores perdidos para una o ambas variables de la pareja que forma un coeficiente de correlación. Para el estudio de la matriz de los coeficientes de correlación se consideran, por lo tanto, dos valores críticos: $r_{\text{crit}(0.05,14)} = 0.497$ y $r_{\text{crit}(0.05,17)} = 0.456$. Se observa un elevado número de coeficientes que resultan ser significativos, lo cual demuestra la existencia de interrelaciones entre las variables. Existen relaciones entre sus valores a la entrada y salida de la EDAR entre la mayoría de variables estudiadas, incluyendo al ¹³¹I ($r = 0.54$ para el ¹³¹I frente a $r_{\text{crit}} = 0.456$).

Tabla 3.11. Matriz de coeficientes de correlación de Pearson

Matriz de los coeficientes de correlación de Pearson		Variables de Entrada a la EDAR							Variables de Salida de la EDAR								
		¹³¹ I _{ent}	DBO _{5(ent)}	DQO _{ent}	PT _{ent}	N _{ent}	pH _{ent}	Sol.Sus _{ent}	¹³¹ I _{sal}	DBO _{5(sal)}	DQO _{sal}	PT _{sal}	N _{sal}	pH _{sal}	Sol.Sus _{sal}		
Variables de Entrada a la EDAR	¹³¹ I _{ent}	1															
	DBO _{5(ent)}	0.185	1														
	DQO _{ent}	0.151	0.837	1													
	PT _{ent}	-0.277	-0.252	-0.159	1												
	N _{ent}	0.429	0.853	0.757	-0.152	1											
	pH _{ent}	-0.138	-0.479	-0.358	0.293	-0.463	1										
	Sol.Sus _{ent}	-0.013	0.276	0.626	0.47	0.36	0.084	1									

Variables de Salida de la EDAR	¹³¹ I _{sal}	0.543	0.228	0.235	-0.209	0.145	-0.012	-0.018	1								
	DBO _{5(sal)}	0.302	0.541	0.53	-0.581	0.565	-0.264	0.119	0.416	1							
	DQO _{sal}	0.115	0.44	0.518	-0.61	0.511	-0.312	0.147	0.391	0.665	1						
	PT _{sal}	0.139	-0.053	0.234	0.119	0.016	0.254	0.346	-0.051	0.127	-0.157	1					
	N _{sal}	0.496	0.32	0.295	-0.467	0.268	-0.327	-0.018	0.499	0.753	0.477	-0.175	1				
	pH _{sal}	-0.181	-0.499	-0.266	-0.286	-0.456	0.459	0.002	-0.261	-0.053	0.068	0.166	-0.142	1			
	Sol.Sus _{sal}	0.066	0.322	0.182	-0.615	0.351	-0.1	-0.216	0.3	0.802	0.481	-0.118	0.696	0.164	1		

El segundo paso consiste en disminuir el número de variables, puesto que al existir relaciones entre ellas, su reducción no va a implicar una pérdida significativa de información. Esto se hace mediante la aplicación del análisis en componentes principales (ACP) a los datos de las aguas: La meta es subdividir la información contenida en nuestra matriz de datos, $\mathbf{Y}_{(n,p)}$, en una parte que dependa únicamente de las variables, \mathbf{B} , otra que dependa solo de las muestras, \mathbf{U} y una tercera parte de naturaleza aleatoria, \mathbf{E} , que contendrá la información no significativa. El objetivo es hacer que las nuevas variables definidas expliquen la mayor parte de la varianza de la tabla original mientras que \mathbf{E} sea lo más pequeño posible y tenga únicamente naturaleza aleatoria:

$$\mathbf{Y}_{(n,p)} = \mathbf{U}_{(n,F)} \times \mathbf{B}_{(F,p)} + \mathbf{E}_{(n,p)} \quad (3.7)$$

Los componentes de \mathbf{B} se denominan cargas (loadings) y los de \mathbf{U} se denominan factores o componentes (scores).

En esta etapa de disminución del número de variables, se diagonaliza la matriz de correlación ($\mathbf{R}_{p,p}$) y se extraen los valores propios, junto a los porcentajes de varianza explicados por cada uno de ellos. A partir de estos valores propios se puede encontrar la matriz \mathbf{B} de las cargas que permiten construir los componentes principales. A continuación, se elige el número de componentes. Las matrices \mathbf{U} y \mathbf{B} contienen toda la información de la matriz de datos original, pero esta información estará concentrada en los primeros componentes principales, que explican los mayores porcentajes de varianza. Existen varios criterios de elección del número de componentes a retener. Nosotros tomamos preferentemente aquel por el que se retienen valores propios mayores que la unidad, es decir, que contengan más información que las variables originales.

Aplicación del A.C.P. a los resultados obtenidos en las aguas de entrada.

En la tabla 3.12. se puede observar cómo se reduce la dimensionalidad del problema a dos variables, que explican el 73% de la varianza total. La primera de las nuevas componentes está constituida principalmente por DQO y DBO₅,

por lo que se puede asignar a la materia orgánica contenida en el agua. La segunda componente corresponde a los sólidos en suspensión. Se observa que la tercera de las componentes estaría explicada por el ¹³¹I.

Tabla 3.12. ACP para muestras agua entrada: cargas de los componentes.

SIN ROTACION							
	<i>loading1</i>	<i>loading2</i>	<i>loading3</i>	<i>loading4</i>	<i>loading5</i>	<i>loading6</i>	<i>loading7</i>
¹³¹ I	0.591	-0.274	-0.757	-0.022	0.041	-0.027	0.008
DBO ₅	0.919	0.006	0.219	-0.078	0.221	-0.207	0.101
DQO	0.908	0.267	0.085	-0.152	-0.195	-0.143	-0.126
Fósforo total (P _T)	-0.285	0.784	-0.138	0.462	0.241	-0.107	-0.035
N	0.903	0.088	0.110	0.026	0.285	0.285	-0.036
pH	0.540	-0.510	0.118	0.622	-0.217	0.008	0.011
Sol. Susp.	0.392	0.850	-0.086	-0.014	-0.310	0.112	0.084
Valor propio	3.360	1.753	0.681	0.631	0.371	0.169	0.036
% varianza	48.0	25.0	9.7	9.0	5.3	2.4	0.5
% acumulado	48.0	73.0	82.7	91.7	97	99.4	1
CON ROTACION VARIMAX							
	<i>loading1</i>	<i>loading2</i>	<i>loading3</i>	<i>loading4</i>	<i>loading5</i>	<i>loading6</i>	<i>loading7</i>
¹³¹ I	0.219	-0.038	-0.121	-0.956	0.145	0.023	-0.008
DBO ₅	0.954	-0.105	-0.111	-0.149	0.179	-0.105	0.043
DQO	0.750	-0.547	-0.141	-0.182	0.137	-0.099	-0.238
PT	-0.131	-0.216	0.949	0.126	-0.141	-0.001	0.008
N	0.846	-0.186	-0.030	-0.204	0.194	0.411	0.025
pH	0.236	0.081	-0.144	-0.150	0.946	0.023	-0.007
Sol. Susp.	0.237	-0.913	0.305	-0.016	-0.120	0.044	0.019
Valor propio	2.335	1.234	1.059	1.056	1.052	0.205	0.059
% varianza	33.4	17.6	15.1	15.1	15.02	2.9	0.8
% acumulado	33.4	51.0	66.1	81.2	96.2	99.2	1

A continuación, se aplicó un algoritmo de rotación de las nuevas componentes para maximizar la variabilidad: criterio Varimax. Este algoritmo consiste en, dentro de cada componente, maximizar las aportaciones de las variables que más contribuyen (con coeficientes de correlación más altos), minimizando las de las variables que participan menos. En nuestro caso, esto no conduce a una reducción útil de las componentes. De nuevo, la componente

primera se asigna a la materia orgánica y la segunda se corresponde con los sólidos en suspensión.

En la tabla 3.13. se muestran las matrices de los coeficientes de las componentes extraídas en el análisis en componentes principales (2 para el estudio sin rotación, y 3 para el estudio con rotación Varimax).

Tabla 3.13. ACP para muestras agua entrada: Coeficientes.

	SIN ROTACION		ROTACION VARIMAX		
	Componente 1	Componente 2	Componente 1	Componente 2	Componente 3
PT	-0.085	0.447	0.180	0.417	1.208
Sol. Susp.	0.117	0.485	-0.321	-1.272	-0.332
pH	0.161	-0.291	-0.237	-0.190	0.079
¹³¹ I	0.176	-0.157	-0.164	0.027	0.114
N	0.269	0.050	0.312	0.204	0.065
DQO	0.270	0.152	0.175	-0.016	0.037
DBO ₅	0.273	0.004	0.835	0.246	0.116

La relación entre las variables se puede observar más claramente a partir de la representación gráfica de la relación entre las cargas (loadings) 1 y 2 obtenidos en el ACP (Fig 3.16).

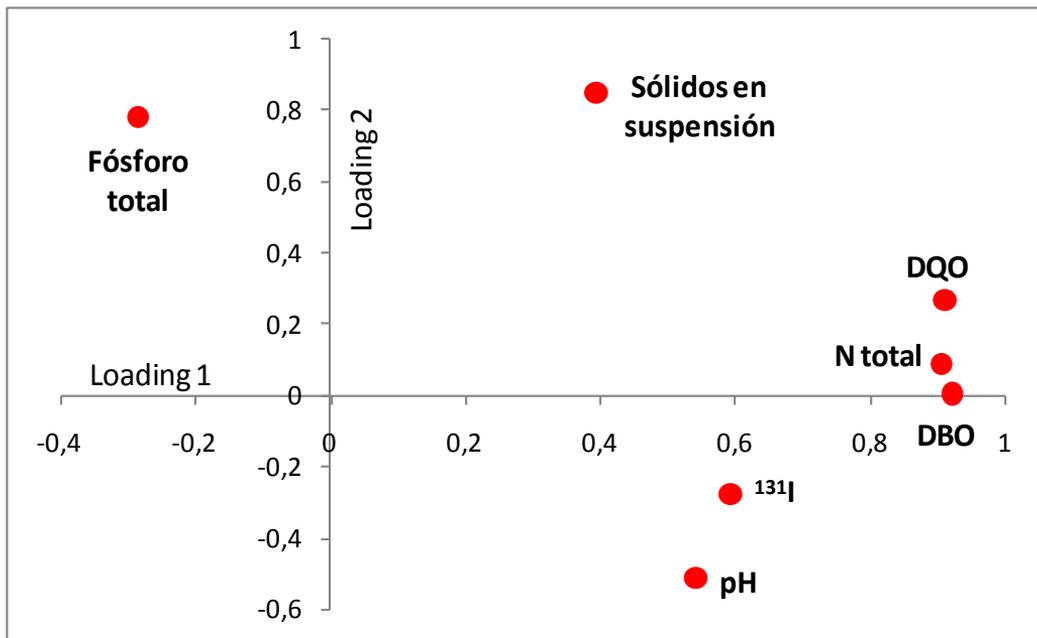


Fig. 3. 16. Gráfico de cargas sin rotar en el estudio de las aguas de entrada a la EDAR

En el estudio sin rotación, se observa una agrupación entre la DQO, DBO₅ y nitrógeno. El ¹³¹I, pH, fósforo de entrada y la cantidad de sólidos en suspensión son independientes de la materia orgánica (DQO y DBO₅) contenida en el agua de entrada a la depuradora.

Aplicación del A.C.P. a los resultados obtenidos en las aguas de salida.

Se ha realizado también este estudio quimiométrico aplicado a las **aguas de salida** de la EDAR, una vez han sido sometidas al tratamiento de depuración, y antes de ser vertidas al río. Los resultados se reflejan en las tablas 3.14 y 3.15).

Tabla 3.14. ACP para muestras agua salida: cargas de los componentes.

SIN ROTACION							
	<i>loading1</i>	<i>loading2</i>	<i>loading3</i>	<i>loading4</i>	<i>loading5</i>	<i>loading6</i>	<i>loading7</i>
¹³¹ I	-0.616	-0.372	0.350	0.371	0.456	0.118	0.016
DBO ₅	-0.919	0.226	0.150	-0.118	-0.204	0.038	0.156
DQO	-0.735	0.070	-0.137	0.524	-0.394	-0.020	-0.068
P _T	0.137	0.576	0.801	-0.018	-0.047	-0.039	-0.055
N	-0.875	-0.049	-0.050	-0.209	0.180	-0.390	-0.039
pH	0.157	0.812	-0.378	0.272	0.311	-0.045	0.034
Sol. Susp.	-0.820	0.266	-0.194	-0.345	0.099	0.287	-0.086
Valor propio	3.247	1.258	0.989	0.664	0.546	0.254	0.042
% varianza	46.4	18	14.1	9.5	7.8	3.6	0.6
% acumulado	46.4	64.4	78.5	88	95.8	99.4	100
CON ROTACION VARIMAX							
	<i>loading1</i>	<i>loading2</i>	<i>loading3</i>	<i>loading4</i>	<i>loading5</i>	<i>loading6</i>	<i>loading7</i>
¹³¹ I	0.145	-0.180	0.008	-0.946	0.160	0.161	-0.008
DBO ₅	0.725	-0.487	-0.194	-0.149	0.116	0.326	-0.239
DQO	0.240	-0.940	0.093	-0.180	-0.031	0.130	0.004
PT	-0.017	0.058	-0.993	0.009	-0.083	-0.052	-0.010
N	0.501	-0.213	0.105	-0.260	0.077	0.786	-0.009
pH	0.027	-0.015	-0.083	0.141	-0.985	-0.047	0.007
Sol. Susp.	0.952	-0.153	0.089	-0.110	-0.087	0.197	0.063
Valor propio	1.764	1.225	1.059	1.049	1.030	0.811	0.061
% varianza	25.2	17.5	15.1	15.0	14.7	11.6	0.9
% acumulado	25.2	42.7	57.8	72.8	87.5	99.1	100.0

Tabla 3.15. ACP para muestras agua salida: Coeficientes.

	SIN ROTACION			CON ROTACION VARIMAX		
	Coficiente 1	Coficiente 2	Coficiente 3	Coficiente 1	Coficiente 2	Coficiente 3
¹³¹ I	-0.190	-0.295	0.354	-0.043	0.179	0.032
DBO ₅	-0.283	0.180	0.152	0.292	0.027	0.045
DQO	-0.226	0.055	-0.139	-0.239	-1.172	-0.078
PT	0.042	0.458	0.810	-0.013	-0.092	-1.039
N	-0.269	-0.039	-0.051	-0.350	0.095	-0.074
pH	0.048	0.645	-0.382	-0.087	0.067	0.094
Sol. Susp.	-0.253	0.212	-0.196	1.081	0.194	-0.002

Al reducir la dimensionalidad de la matriz a tres componentes (loading 1,2,3), valor propio del orden de 1.0 o superior, se explica el 78.5% de la varianza. La primera componente correspondería a la materia orgánica, ya que la aportación principal de las originales corresponde fundamentalmente a la DBO 5. La segunda componente es el pH y la tercera, el fósforo total. Se observa cómo el ¹³¹I mantiene un comportamiento independiente al resto de las variables observadas, confirmando la afirmación realizada atendiendo únicamente a la matriz de los coeficientes de correlación.

Si se atiende a la representación gráfica de las cargas (Fig. 3.17), se puede observar como el ¹³¹I sigue sin encontrarse asociado a ninguna variable. Al igual que en el caso de las aguas de entrada, la rotación Varimax de las variables no conduce a unos resultados más claros.

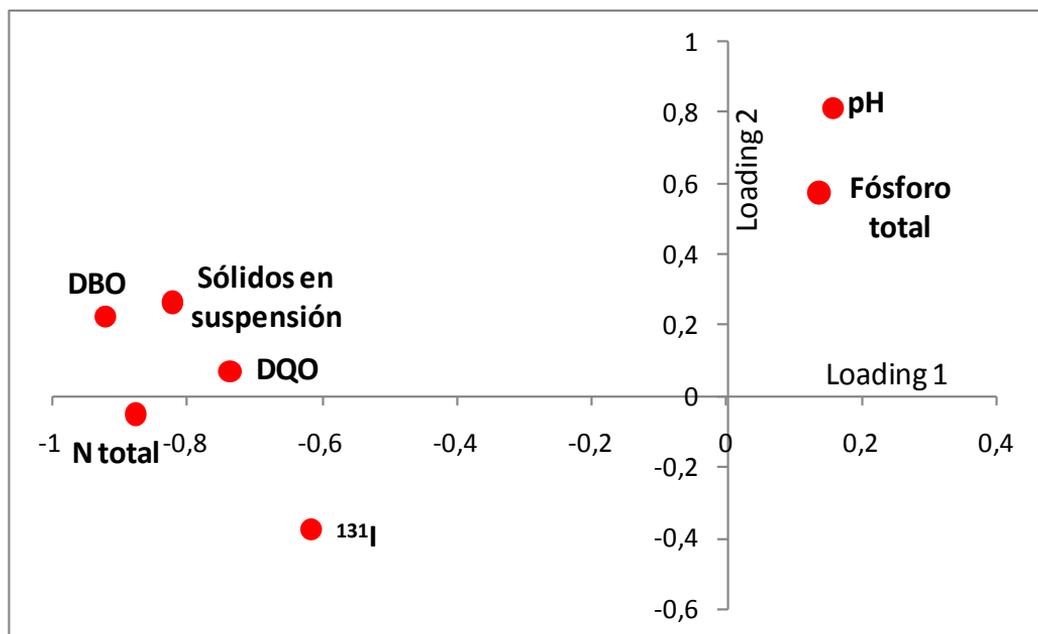


Fig. 3. 17. Gráfico de loadings sin rotar en el estudio de las aguas de salida de la EDAR.

Como fue indicado al comienzo de este apartado, los parámetros de calidad que se han de tener en cuenta son los cocientes entre los valores de salida y de entrada a la EDAR. Si se toma en cuenta el cociente ($^{131}\text{I}(\text{salida}) / ^{131}\text{I}(\text{entrada})$) obtenemos los resultados que se muestran en la tabla 3.16 y Fig. 3.18. La reducción de las demandas química y bioquímica, así como la de los sólidos en suspensión, cumplen los requisitos reglamentarios vigentes (ver tabla 3.8). Respecto al ^{131}I , se observa la existencia de una gran variabilidad en la reducción de concentración de radionucleido.

Tabla 3.16. Reducción de ^{131}I entre la salida (S) y la entrada (E) a la EDAR

Número de muestra	Fecha	^{131}I (% S/E)	DBO ₅ (% S/E)	DQO (% S/E)	Sólidos Suspensión (% S/E)
1	22/02/2006	59.4	92.1	91.1	94.3
2	28/02/2006	52.6	95.6	93.3	95.8
3	26/04/2006	44.8	94.3	91.7	97.2
4	10/05/2006	59.4	97.5	93.4	98.7
5	09/06/2006	6.9	96.2	93.3	96.4
6	05/07/2006	25.0	98.3	93.4	98.7
7	12/07/2006	25.6	98.1	94.2	99.1
8	19/07/2006	84.0	97.9	95.5	99.0
9	09/08/2006	55.1	99.1	95.2	99.5
10	16/08/2006	37.8	98.4	94.3	96.8
11	23/08/2006	58.4	98.8	92.5	98.9
12	06/09/2006	77.2	96.3	95.8	97.5
13	10/09/2006	46.1	98.0	96.6	98.0
14	18/10/2006	77.2	97.9	91.7	97.8
15	01/11/2006	15.4	98.4	92.4	97.1
16	08/11/2006	47.1	97.4	93.6	96.8
17	15/11/2006	74.7	98.0	93.9	97.1
18	22/11/2006	26.9	97.1	91.0	96.7
19	29/11/2006	15.6	96.9	93.3	93.4

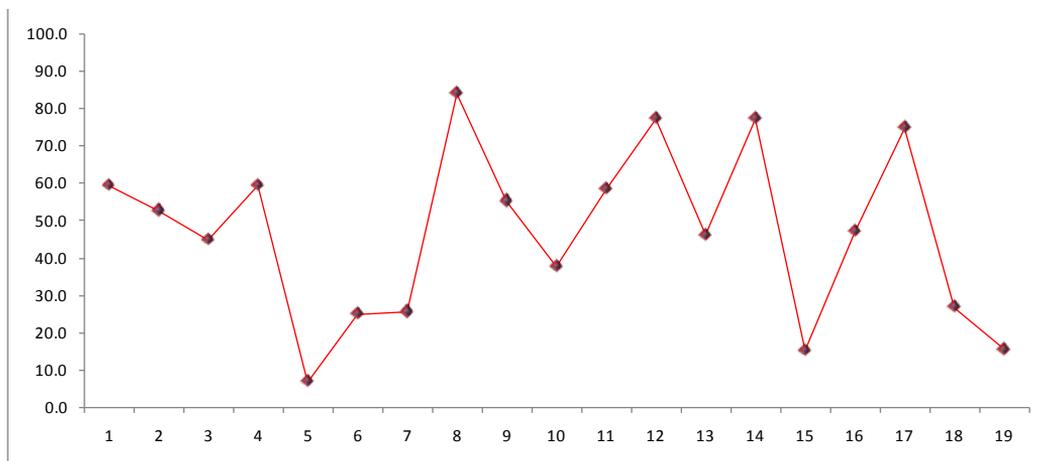


Fig. 3.18. Eficiencia en la depuración del ¹³¹I expresada como el cociente entre su concentración en la salida (S) y entrada (E) de la EDAR

Aplicación de técnicas de reconocimiento de pautas a los resultados de la tabla 3.16

Los métodos de Reconocimiento de Pautas (RP) son un conjunto de herramientas quimiométricas que analizan los datos multivariantes y permiten hacer clasificaciones de acuerdo a los datos proporcionados por las variables. El objetivo es conocer la existencia de agrupaciones; en este caso, se trata de averiguar si existen relaciones entre los resultados obtenidos para las eficiencias en la eliminación de ¹³¹I del las aguas residuales, con los parámetros típicos de calidad (reducción de DQO, DBO₅ y de partículas en suspensión).

Los métodos clúster son un grupo de métodos de RP que se emplean cuando se desconoce a priori si van a existir agrupamientos. Se basan en ir formando grupos de objetos de manera iterativa, en función con su similitud. Existen distintos métodos de agrupamiento, siendo el resultado final un diagrama en forma de árbol (dendrograma).

Si se construye el dendrograma obtenido al hacer un análisis clúster, método de agrupamiento de Ward (Fig.3.19), se observa que el comportamiento del ¹³¹I es independiente al de las otras variables de calidad contempladas, es decir, que la reducción del nivel de este radionucleido no se encuentra afectada por el comportamiento de la EDAR para el resto de las variables.

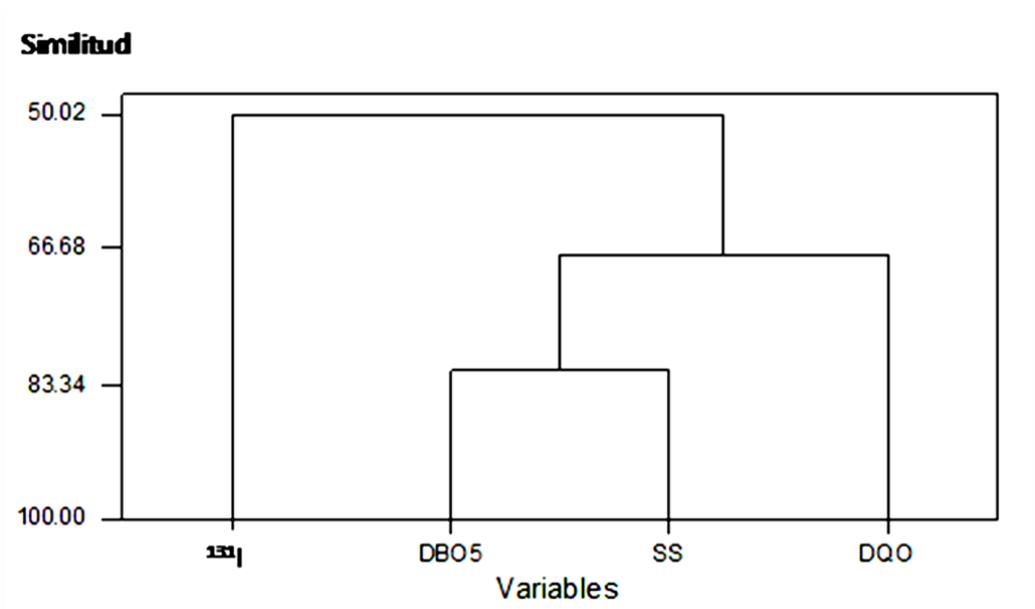


Fig.3.19. Dendrograma donde se observa la independencia del ¹³¹I respecto al resto

No existe ninguna asociación entre el ¹³¹I con el resto de las variables debido a que la incorporación del radionucleido al agua residual tiene un origen distinto a las demás contribuciones. Se trata de un radionucleido artificial de uso exclusivo en el ámbito clínico, y de concentración en las aguas constante (salvo las descargas puntuales autorizadas por las instalaciones radiactivas).

3.5.4. RADIONUCLEIDOS EN LODOS GENERADOS EN EL PROCESO DE DEPURACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES URBANAS.

3.5.4.1. CARACTERIZACIÓN RADIOLÓGICA DE LOS LODOS SECOS

La normativa europea en materia de tratamiento y disposición de lodos de depuradora trata de alcanzar una solución que minimice el impacto ambiental que la generación de grandes volúmenes de estos residuos puede ocasionar. De esta manera se han previsto unos usos posteriores de estos lodos, entre los que se incluyen principalmente su empleo como fertilizante y su eliminación en plantas incineradoras.

Para que un lodo de depuradora pueda ser empleado como fertilizante ha de cumplir una serie de requisitos con respecto a sus componentes, por ejemplo, contenido en metales pesados, sin embargo entre ellos no se contempla ninguno relacionado con el contenido en radionucleidos, si bien éstos pueden constituir un riesgo por exposición a radiaciones ionizantes para el trabajador que manipule de una forma directa los lodos, pero también puede haber una incorporación de ellos a los cultivos, en el caso de su uso como fertilizante, concentrándose en los alimentos producidos y posteriormente pasando al consumidor, bien de forma directa o bien a través de el consumo de productos animales (carne, leche, huevos...).

Se ha llevado a cabo el análisis mediante espectrometría gamma de 21 muestras de lodos secos procedentes de la EDAR. Después de determinar el contenido en ^{131}I por espectrometría gamma, estas muestras fueron almacenadas durante varios meses para permitir el completo decaimiento de los isótopos de vida corta, como el ^{131}I . Los resultados de los ensayos realizados se muestran en la tabla 3.17. Además del ^{131}I , se ha estudiado la presencia de seis radionucleidos naturales emisores gamma: ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{228}Ra , ^{224}Ra y ^{40}K .

Tabla 3.17. Resultados de las espectrometrías gamma a lodos secados finales ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Fecha de Muestreo	^{238}U	^{226}Ra	^{210}Pb	^{228}Ra	^{224}Ra	^{40}K	^{131}I
16/11/2004	84.8	12.0	57.9	26.4	25.2	215	75
04/01/2005	82.0	11.3	36.5	20.2	19.0	158	1030
05/01/2005	96.3	10.9	34.2	23.7	20.6	203	1238
24/03/2005	60.1	10.3	25.2	24.8	16.5	131	335
28/03/2005	46.7	10.7	40.9	27.0	17.5	113	220
05/04/2005	50.5	11.2	57.3	23.4	21.7	225	143
21/04/2005	36.4	10.4	44.9	19.6	16.5	201	167
04/05/2005	51.6	12.3	54.7	28.9	21.5	239	263
25/05/2005	50.6	17.4	61.1	28.6	24.3	248	293
09/06/2005	51.7	16.8	63.3	29.2	22.7	238	396
11/06/2005	58.0	13.9	45.7	26.4	21.6	230	405
14/07/2005	88.4	15.8	69.2	31.3	25.5	262	411
21/08/2005	100.5	15.9	62.0	33.0	27.6	272	358
26/08/2005	102.4	18.6	51.5	33.4	28.2	265	225
06/09/2005	97.8	15.9	59.0	30.4	27.4	281	415
09/09/2005	92.1	21.0	49.2	29.2	24.2	243	410
01/10/2005	105.2	13.9	46.8	27.9	24.1	223	492
26/10/2005	78.5	15.8	57.3	28.2	26.0	242	448
30/11/2005	72.7	14.9	51.8	31.5	19.1	238	554
22/12/2005	67.9	14.3	32.8	20.5	15.5	135	478
29/12/2005	65.8	10.1	42.4	33.2	14.3	163	771

A la vista de los resultados, puede concluirse que el ^{238}U se encuentra en concentraciones más elevadas que los otros radionúclidos de la serie, lo cual concuerda con los valores encontrados en la bibliografía para lodos de depuradora (Kleinschmidt y Akber, 2008). Este radionúclido es el más soluble de la serie, lo cual hace suponer que el ^{238}U se encuentra también en mayor proporción en las aguas de entrada y después se fija en los lodos por el efecto de los distintos procesos de tratamiento.

No obstante, todas las actividades registradas en los lodos están muy por debajo de los niveles de desclasificación/exención propuestos en el documento Radiation Protection 122 (2002) para radionúclidos de origen natural. Por tanto, la exposición de los trabajadores de la planta es inferior en todo caso a 300 μ Sv/año, que es el valor de dosis utilizado en el documento para calcular dichos niveles.

Al aplicar un análisis en componentes principales a estos resultados, se observa un comportamiento independiente del ¹³¹I (de origen artificial) frente al resto de los radionucleidos (de origen natural, ver Fig.3.20).

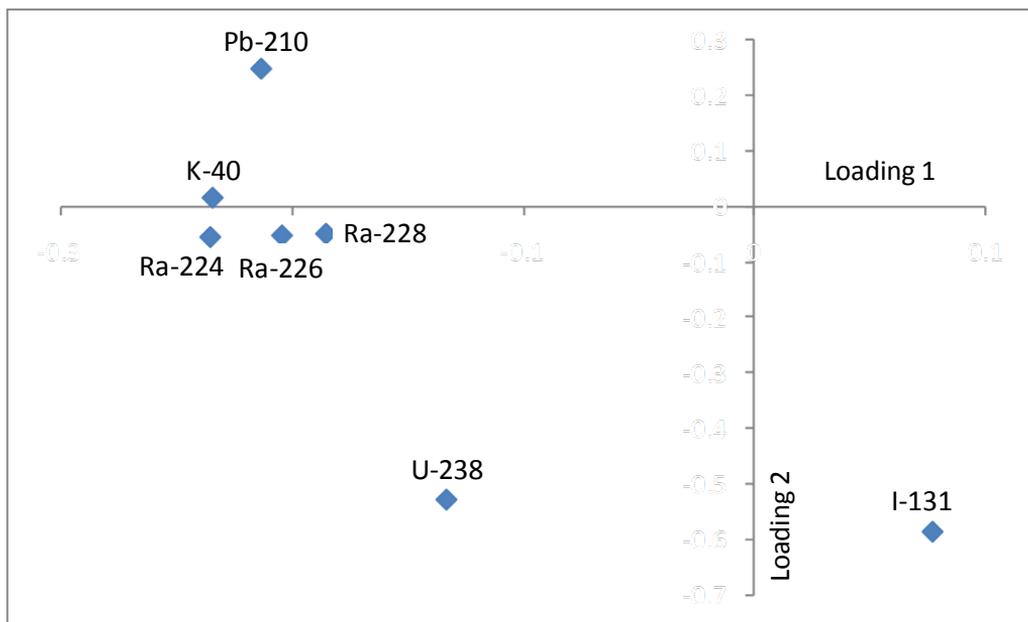


Fig. 3. 20. Gráfico de loadings sin rotar en el estudio los radionucleidos contenidos en los lodos obtenidos en la EDAR de Valladolid.

Existen correlaciones entre los radionucleidos ^{228}Ra , ^{224}Ra , ^{238}U y ^{226}Ra , todos ellos situados en las componentes negativas de los ejes. Esto es lógico, ya que series radiactivas naturales del ^{232}Th (^{224}Ra , ^{228}Ra) y del ^{238}U (^{226}Ra) se encuentran relacionadas entre sí. Sin embargo, el ^{210}Pb , que pertenece a la serie del ^{238}U , no muestra un coeficiente de correlación significativo con dicho radionucleido, ya que en el proceso de decaimiento del ^{238}U hasta ^{210}Pb se produce ^{222}Rn originándose un desequilibrio radiactivo en la serie, dada la volatilidad de este último elemento. Esto da lugar a que en la capa superficial de los suelos el ^{210}Pb , que proviene del ^{222}Rn atmosférico, se encuentre en exceso respecto a su progenitor, el ^{226}Ra , situación que parece reflejarse en los lodos. El ^{40}K tampoco presenta ninguna asociación con las dos series radiactivas ya que no pertenece a ellas.

3.5.4.2. SEGUIMIENTO DEL CONTENIDO EN ^{131}I EN LODOS SECOS PROVENIENTES DE LA EDAR DE VALLADOLID

Una vez comprobado que debido a su origen, la concentración de ^{131}I en las aguas residuales muestra un comportamiento independiente al del resto de radionucleidos analizados, se estudiaron los datos obtenidos en el seguimiento del contenido en ^{131}I en los lodos secos de la EDAR, consistentes en un total de 190 muestras de este producto, recogidas y analizadas entre diciembre de 2003 y diciembre 2006. En la tabla 3.18 se muestran los resultados de las concentraciones de este radionucleido en los lodos secos, durante el periodo señalado.

Tabla 3.18. ¹³¹I en lodo y características del agua residual del que proviene (I)

Fecha	¹³¹ I (Bq/kg)	Sólidos Suspensión (ppm)	DBO ₅ (ppm)	DQO (ppm)	Fecha	¹³¹ I (Bq/kg)	Sólidos Suspensión (ppm)	DBO ₅ (ppm)	DQO (ppm)
01-dic-03	107				05-ene-05	1238	184	150	410
10-dic-03	116				15-ene-05	125	354	300	572
09-feb-04	195	192	230	441	18-ene-05	521	462	375	945
23-feb-04	260	266	320	576	01-feb-05	140	246	260	560
05-mar-04	199	294	300	650	02-feb-05	169	250	340	720
18-mar-04	338	228	235	485	03-feb-05	173	276	340	730
25-mar-04	228	180	270	525	08-feb-05	234	220	225	540
16-abr-04	101	268	300	570	14-feb-05	179	258	290	525
22-abr-04	81	232	290	626	15-feb-05	250	243	230	505
04-may-04	1695	240	210	470	21-feb-05	420	238	310	600
07-may-04	164	346	285	614	22-feb-05	268	366	295	770
11-may-04	119	375	335	722	24-feb-05	595	245	230	525
17-may-04	138	266	260	560	25-feb-05	505	208	210	510
28-may-04	126	210	180	380	28-feb-05	456	304	325	675
01-jun-04	131	294	345	600	02-mar-05	248	260	230	565
06-jun-04	118	278	240	510	05-mar-05	505	166	200	420
17-jun-04	103	296	210	505	05-ene-05	1238	184	150	410
28-jun-04	166	298	265	488	15-ene-05	125	354	300	572
04-nov-04	87		215	415	18-ene-05	521	462	375	945
05-nov-04	87		250	475	01-feb-05	140	246	260	560
17-nov-04	88		220	505	02-feb-05	169	250	340	720
18-nov-04	90		150	400	03-feb-05	173	276	340	730
20-nov-04	81		160	400	08-feb-05	234	220	225	540
03-ene-05	1029	222	240	548	14-feb-05	179	258	290	525

Tabla 3.18. continuación. ¹³¹I en lodo y características del agua residual del que proviene (II)

Fecha	¹³¹ I (Bq/kg)	Sólidos Suspensión (ppm)	DBO ₅ (ppm)	DQO (ppm)	Fecha	¹³¹ I (Bq/kg)	Sólidos Suspensión (ppm)	DBO ₅ (ppm)	DQO (ppm)
15-feb-05	250	243	230	505	04-may-05	263	328	295	645
21-feb-05	420	238	310	600	20-may-05	293	380	340	725
22-feb-05	268	366	295	770	21-may-05	103	454	285	560
24-feb-05	595	245	230	525	23-may-05	239	282	275	550
25-feb-05	505	208	210	510	24-may-05	271	660	660	1100
28-feb-05	456	304	325	675	25-may-05	294	292	300	545
02-mar-05	248	260	230	565	26-may-05	464	204	170	380
05-mar-05	505	166	200	420	30-may-05	286	296	320	575
11-mar-05	427	262	250	575	01-jun-05	329	760	520	1100
12-mar-05	220	246	250	650	03-jun-05	345	584	365	775
16-mar-05	414	230	255	560	06-jun-05	399	302	240	565
19-mar-05	347	274	265	555	07-jun-05	396	358	260	579
22-mar-05	335	336	330	710	09-jun-05	396	234	235	450
28-mar-05	220	278	255	510	10-jun-05	404	288	265	530
05-abr-05	143	334	310	700	11-jun-05	405	170	150	281
06-abr-05	144	174	185	460	12-jun-05	309	202	195	395
12-abr-05	136	228	245	550	14-jun-05	411	290	245	455
15-abr-05	130	608	315	850	15-jun-05	362	236	210	435
16-abr-05	164	336	255	530	17-jun-05	347	388	325	615
18-abr-05	149	240	170	340	26-jun-05	291	244	200	435
19-abr-05	115	286	190	445	27-jun-05	294	320	265	550
20-abr-05	155	236	185	370	13-jul-05	325	262	200	378
21-abr-05	167	232	225	430	14-jul-05	360	278	220	470
01-may-05	228	366	320	625	01-ago-05	222	308	230	445
03-may-05	209	300	265	625	02-ago-05	310	270	295	480

Tabla 3.18. Continuación. ¹³¹I en lodo y características del agua residual del que proviene (III)

Fecha	¹³¹ I (Bq/kg)	Sólidos Suspensión (ppm)	DBO ₅ (ppm)	DQO (ppm)	Fecha	¹³¹ I (Bq/kg)	sólidos suspensión (ppm)	DBO ₅ (ppm)	DQO (ppm)
20-ago-05	86	286	245	495	25-oct-05	413	256	270	471
21-ago-05	358	354	260	500	26-oct-05	448	252	250	449
22-ago-05	314	406	255	550	27-oct-05	309	214	260	490
24-ago-05	246	350	225	490	28-oct-05	358	350	365	651
26-ago-05	225	390	280	524	29-oct-05	396	264	275	520
29-ago-05	264	360	235	500	30-oct-05	213	308	335	620
05-sep-05	405	262	210	431	07-nov-05	463	474	240	572
07-sep-05	415	188	140	335	09-nov-05	344	254	235	440
09-sep-05	410	222	145	297	12-nov-05	544	264	240	420
10-sep-05	446	278	212	450	15-nov-05	564	410	300	530
12-sep-05	340	332	275	530	16-nov-05	564	188	170	245
01-oct-05	492	396	290	604	18-nov-05	606	274	340	500
02-oct-05	587	210	210	395	30-nov-05	554	300	210	385
06-oct-05	570	204	180	380	01-dic-05	506	204	215	385
07-oct-05	397	208	205	425	02-dic-05	427	242	245	440
08-oct-05	198	236	210	431	07-dic-05	283	282	300	512
11-oct-05	471	272	225	450	08-dic-05	490	212	190	286
15-oct-05	292	248	220	435	09-dic-05	454	222	235	403
16-oct-05	297	270	210	460	10-dic-05	467	216	260	426
19-oct-05	175	262	240	440	12-dic-05	453	230	235	476
20-oct-05	352	212	205	372	13-dic-05	444	260	260	464
22-oct-05	342	244	245	438	15-dic-05	285	222	200	423
23-oct-05	311	250	250	450	18-dic-05	530	274	225	481
24-oct-05	379	240	230	440	22-dic-05	478	196	200	452

Tabla 3.18. Continuación. ¹³¹I en lodo y características del agua residual del que proviene (IV)

Fecha	¹³¹ I (Bq/kg)	Sólidos Suspensión (ppm)	DBO ₅ (ppm)	DQO (ppm)	Fecha	¹³¹ I (Bq/kg)	sólidos suspensión (ppm)	DBO ₅ (ppm)	DQO (ppm)
30-dic-05	771	198	240	435	24-feb-06	863	458	325	800
02-ene-06	449	210	200	445	25-feb-06	768	434	300	790
03-ene-06	397	129	200	440	26-feb-06	713	384	300	640
04-ene-06	364	350	330	650	27-feb-06	648	474	355	795
07-ene-06	277	196	245	450	13-jun-06	548	398	400	565
09-ene-06	365	350	330	650	20-jun-06	612	328	300	500
10-ene-06	293	252	210	490	21-jun-06	555	318	300	520
11-ene-06	338	172	200	395	26-jun-06	464	508	370	715
24-ene-06	1711	196	245	450	07-jul-06	677	356	240	520
26-ene-06	1726	145	150	370	09-jul-06	470	368	290	480
27-ene-06	2086	154	170	330	21-jul-06	362	348	340	490
28-ene-06	1886	232	250	510	24-jul-06	325	352	225	505
29-ene-06	1958	228	270	535	27-jul-06	286	282	160	350
30-ene-06	2010	180	170	405	28-jul-06	375	346	190	470
31-ene-06	2525	424	260	615	02-ago-06	313	384	220	500
01-feb-06	1886	195	215	465	09-ago-06	284	300	240	445
06-feb-06	1518	192	215	454	06-sep-06	117	194	150	300
07-feb-06	796	208	230	570	07-sep-06	292	220	130	250
09-feb-06	1429	472	295	780	20-sep-06	184	208	180	330
16-feb-06	1080	224	200	495	24-sep-06	296	298	180	460
17-feb-06	1058	398	280	692	29-sep-06	255	280	230	440
21-feb-06	843	398	280	692	09-oct-06	366	376	265	540
22-feb-06	845	240	210	485	13-oct-06	349	348	255	525
24-oct-05	379	240	230	440	16-oct-06	447	604	240	570

Tabla 3.18. Continuación. ^{131}I en lodo y características del agua residual del que proviene (V)

Fecha	^{131}I (Bq/kg)	Sólidos Suspensión (ppm)	DBO ₅ (ppm)	DQO (ppm)
22-oct-06	454	298	240	550
26-oct-06	437	394	185	500
02-nov-06	384	584	285	660
03-nov-06	404	248	220	415
08-nov-06	393	240	115	265
10-nov-06	342	486	265	640
16-nov-06	326	348	165	370
23-nov-06	299	228	200	380
29-nov-06	339	300	170	375
04-dic-06	347	240	220	455
09-dic-06	470	234	250	445
11-dic-06	397	258	340	460

Los resultados obtenidos en el seguimiento del ^{131}I durante todo este periodo muestran que la actividad media no supera los $500 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, salvo en los casos en que se producen vertidos programados por las instalaciones de medicina nuclear. La descripción estadística de las medidas pone en evidencia el comportamiento anteriormente indicado, el 75% de las muestras se encuentran por debajo de $450 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. La actividad máxima en el periodo estudiado fue de $2525 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. A la vista de los resultados, se pueden establecer dos grupos de muestras:

- El primero consiste en 168 lodos cuyo contenido en ^{131}I es menor de $700 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Se trata de una distribución normal, de media $323 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ y una desviación estándar de $139 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Este grupo de muestras correspondería a la actividad diaria vertida al sistema de aguas residuales, originada por los tratamientos y diagnósticos que no requieren hospitalización y por los pacientes que han sido dados de alta tras un tratamiento, por lo tanto, no están sujetas al control hospitalario.
- El segundo grupo de muestras se encontraría relacionado con las fechas en las que las instalaciones médicas producen los vertidos autorizados. El número de muestras en este grupo es de 22. Cada muestra tiene una concentración superior a $700 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, con una media de $1334 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ y desviación estándar $540 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$.

El seguimiento durante este tiempo, de la variación de la concentración del ^{131}I ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) y de la cantidad total de ^{131}I (MBq) en los lodos, manifiesta una actividad constante, salvo incrementos periódicos, coincidentes con las descargas realizadas por los centros de medicina nuclear, figura 3.21. En esta figura se reflejan, a modo de referencia, los resultados obtenidos desde el 31 de octubre de 2004 al 5 de marzo de 2006. La intensidad y anchura del pico correspondiente a la descarga depende, posiblemente, del procedimiento de eliminación del residuo por parte del hospital: condiciones de dilución del vertido, flujo de emisión...

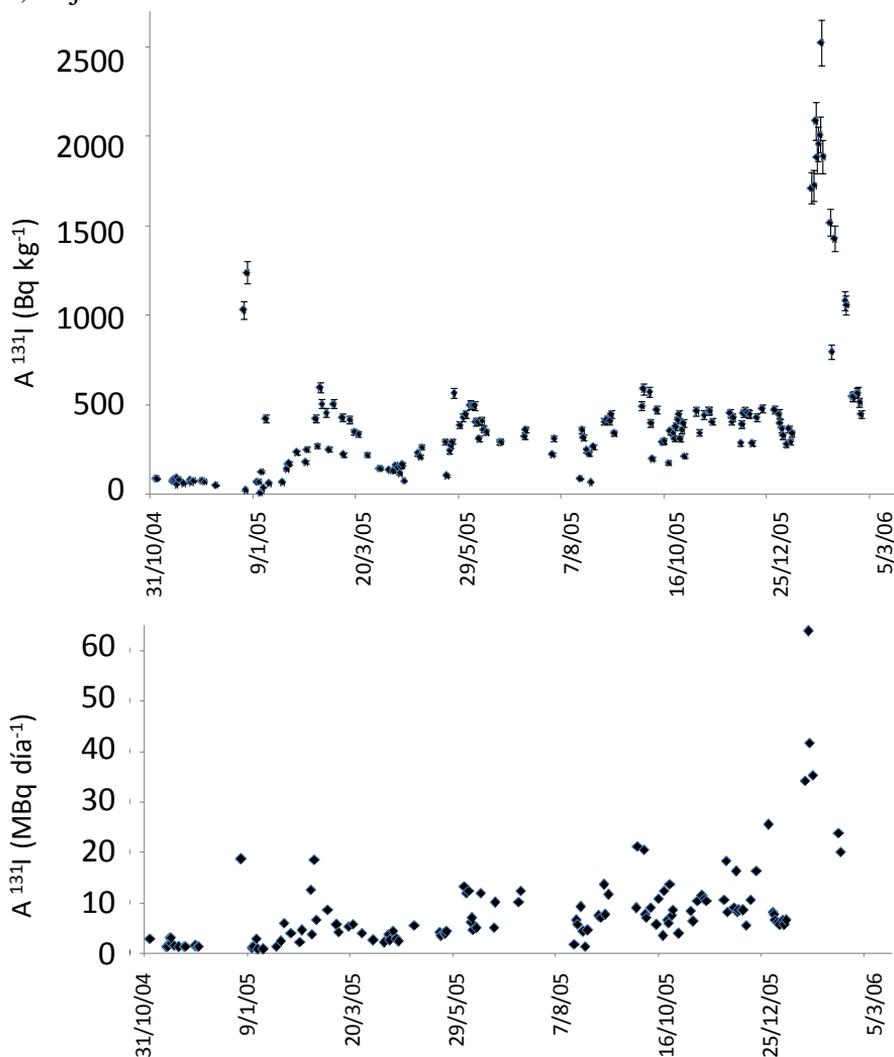


Fig. 3.21. Concentración y actividad de ^{131}I en los lodos secos de la EDAR de Valladolid.

Si se comparan los resultados obtenidos con los encontrados en la bibliografía, tabla 3.19, se puede observar una concentración de ¹³¹I superior en los lodos procedentes de la EDAR de Valladolid, basada en un proceso de depuración A2/O con respecto a otras poblaciones que contaban con depuradoras basadas en otros procesos de depuración, caso de las depuradoras de Niza, con decantación, tratamiento biológico y acondicionamiento de los lodos mediante adición de limo y cloruro férrico (Barci – Funnel y col., 1993), y de Valencia, con una depuración donde el tratamiento de los fangos incluye un acondicionamiento con polielectrolitos (Ortiz y col., 2004). Esto mismo puede observarse si se comparan los resultados con los publicados por Brennan (1997) en el estudio de lodos en distintas ciudades de EEUU. En este caso el autor no especifica el proceso de depuración, indicando únicamente que todas las EDAR tenían un funcionamiento similar, basado en un tratamiento mecánico y posteriormente uno biológico.

Tabla 3.19. Concentración de ¹³¹I en lodo seco obtenido con distintos procesos de depuración

Método de depuración	Lugar y fecha	¹³¹ I lodo seco	Referencia
A/O con acondicionamiento de lodo por adición de limo y FeCl ₃	Niza (Francia), 1989	55 Bq·kg ⁻¹	Barci-Funnel y col., 1993
	Niza (Francia), 1990	18 Bq·kg ⁻¹	
Tratamiento mecánico y biológico	Renton (EEUU), 1997	107 Bq·kg ⁻¹	Brennan, 1997
	Bremerton (EEUU), 1997	122 Bq·kg ⁻¹	
	Seattle (EEUU), 1997	63 Bq·kg ⁻¹	
	Tacoma(EEUU), 1997	268 Bq·kg ⁻¹	
	Richland (EEUU), 1997	111 Bq·kg ⁻¹	
A/O con acondicionamiento con polielectrolitos	Valencia (España), 2004	36 Bq·kg ⁻¹	Ortiz y col., 2004
Decantación y tratamiento aeróbico	Daldowie (Escocia)	92.2 Bq·kg ⁻¹	Punt y Tyler, 2009
	Hatton (Escocia)	49.9 Bq·kg ⁻¹	
A2/O sin acondicionamiento químico.	Valladolid (España) 2004-2006	323 Bq·kg ⁻¹ (n=168)	

3.5.4.3. ^{131}I COMO PARÁMETRO DE CONTROL DE LA POLUCIÓN RADIATIVA LOCAL

La concentración de ^{131}I en los lodos no se ve afectada por las componentes más frecuentes presentes en el agua residual urbana, como hemos visto en anteriores apartados, por lo que podría ser utilizada como indicadora de la polución radiactiva local, tal y como sugirieron Barci-Funel y col. en 1993.

Las causas de variación en la concentración de ^{131}I las clasificamos en dos tipos:

- Variaciones aleatorias. Estas variaciones son las naturales en el proceso de depuración tal y como se desarrolla habitualmente.
- Variaciones no aleatorias. Estas variaciones son atribuidas a causas específicas, tales como vertidos controlados o no. Las primeras son predecibles y mantienen el proceso bajo control, mientras que las segundas hacen que el proceso se sitúe fuera de control.

Mediante los Gráficos de Control se presentan conjuntamente las variaciones aleatorias y no aleatorias. Este tipo de gráficos viene utilizándose en la industria desde que W.A. Shewhart los publicase en 1931. Su finalidad, entre otras, es detectar rápidamente anomalías respecto al patrón considerado como correcto, mediante el reconocimiento de variaciones no esperables por azar. Desde entonces se ha podido aplicar en numerosos campos de actividades humanas, incluyendo el ámbito sanitario, Ernest A. Codman (Neuhaüser, 2002) y Florence Nightingale (Neuhaüser, 2003). Este tipo de gráficos pueden ser empleados para realizar un seguimiento de la polución de origen radiactivo debida a las actividades hospitalarias, basándose en el contenido en ^{131}I detectado en los lodos secos provenientes de la EDAR.

De los tres tipos de Gráficos de Control (variables cuantitativas, atributos, número de defectos), es el primero el que resulta de más utilidad en nuestro caso. En este tipo de gráficos se encuentran los gráficos de control de medias y recorridos, de muestras individuales y los de sumas acumuladas (Cusum). Es recomendable utilizar de manera combinada varios de estos gráficos, para obtener un rendimiento óptimo de los mismos, ya que tienen propiedades complementarias (Badía y col., 2000).

En la utilización de estos gráficos consideramos que el proceso de depuración, en el que está implicado el ^{131}I es estable en el tiempo, sin causas especiales de variabilidad. En este caso se toma como valor central o de referencia, la actividad media en el periodo estudiado. Esta actividad está relacionada con la concentración de ^{131}I presente a lo largo del año en las aguas residuales, debida a las excretas de los pacientes tratados con fines diagnósticos.

Una vez hecha esta consideración, vamos a utilizar el procedimiento de Ishikawa (1994), quien propone el uso de gráficos de control que emplean límites 3-sigma, por su carácter más básico y práctico.

En este trabajo utilizaremos los siguientes gráficos de forma conjunta:

- Gráfico de medias y recorridos, tomando como variable el contenido medio semanal en ^{131}I .
- Gráfico x o de control de puntos individuales
- Gráfico de control de rango móvil (gráfico MR).
- Gráfico de control de sumas acumuladas, o CUSUM.

Existen otras obras en las que se explica detalladamente el fundamento para la construcción e interpretación de estos gráficos de control (Montgomery, 2001). Para su elaboración se recurre a paquetes informáticos como Minitab o SPSS, que son los que se han utilizado en este trabajo.

Gráfico de medias y recorridos (o rangos)

El Gráfico de Medias y Recorridos es el típico gráfico de control de procesos (**Fig. 3.22**). En este caso se ha construido tomando un tamaño de muestra $n = 3$ a partir del cual se calcula la media y rango de cada subgrupo. El valor $n = 3$ se ha elegido para tomar la media semanal, ya que es el número aproximado de muestras de lodos que se tomaban por semana durante el periodo de muestreo.

Los límites superiores e inferiores de control son, para el gráfico de medias $LSC=618.3 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ y $LIC=190.7 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectivamente y para el de recorridos $LSC=538.0 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, $LIC= 0 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$.

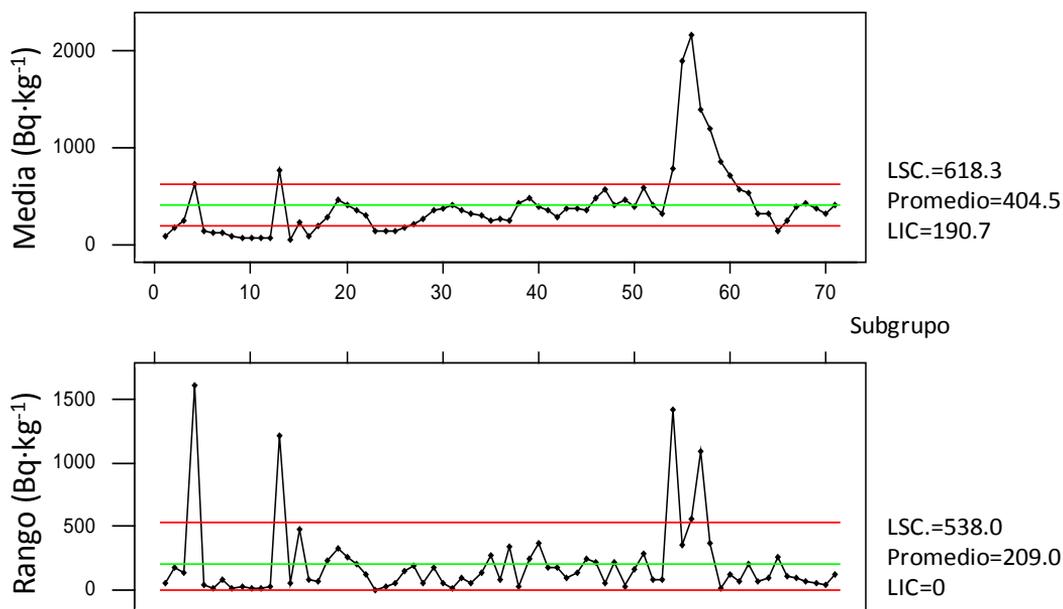


Fig.3.22. Gráfico de control de Medias y Recorridos, para las muestras de lodos.

En este gráfico se puede observar una tendencia en el tiempo, desde el subgrupo 30, a incrementar ligeramente la media de las medidas. Esto podría deberse a distintas situaciones aleatorias, como un ligero incremento en la concentración de ^{131}I en las aguas de entrada, o bien que el proceso de depuración ha aumentado en eficacia respecto a la eliminación del ^{131}I pero no se puede sacar ninguna conclusión definitiva. Existen varios puntos en los que se supera el valor límite de control, coincidentes con vertidos de ^{131}I por parte de los hospitales, lo que explica este aumento.

En la parte del gráfico del control de medias, se observa como la mayoría de los puntos se sitúan por debajo del límite inferior de control (LIC), de $190.7 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Esto es así hasta la mitad del gráfico. Este incremento de la concentración de ^{131}I es continuo en el tiempo y no responde a variaciones ocasionales, como se puede observar en la parte del gráfico correspondiente a los recorridos. En éste, se observan unos incrementos puntuales, debidos a la detección del incremento del ^{131}I en época de vertido controlado.

Gráficos de medidas individuales

El Gráfico de Control de Muestras Individuales, o gráfico x, es útil cuando el tamaño de muestreo es la unidad, como es nuestro caso (Fig. 3.23). En este gráfico se representan los valores de las medidas individuales, y se establecen unos límites de control superiores (LCS) y un valor medio. El valor límite de control inferior (LCI) es cero.

De nuevo se observa como en la primera mitad del periodo estudiado la concentración es inferior a la segunda mitad. Sin embargo, ahora la tendencia a aumentar la concentración de ^{131}I a lo largo del tiempo parece no ser continua, diferenciándose mejor los dos grupos.

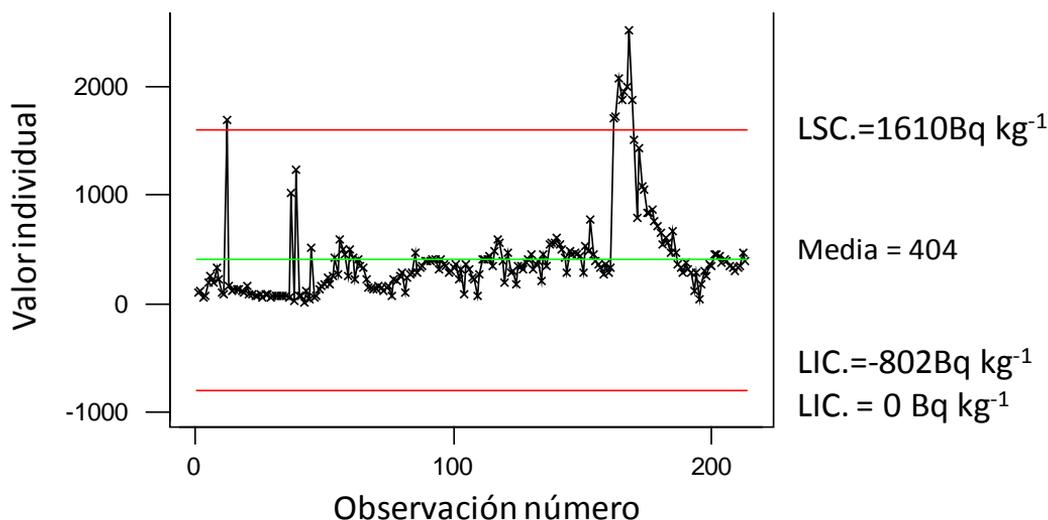


Fig. 3.23. Gráfico x, de muestras individuales, para las muestras de lodos

Gráfico de Rangos Móviles

El Gráfico de Control de Rangos Móviles es un gráfico de “rangos móviles” calculados a partir de subgrupos artificiales obtenidos a partir de observaciones sucesivas (Fig. 3.24). Es útil cuando el tamaño de muestra es 1, como es nuestro caso.

En la planificación para la elaboración del gráfico de control de rango móvil – RM, se ha tenido en cuenta los siguientes valores:

- Valor medio de los rangos: 134.6 Bq·kg⁻¹
- Valor Límite Superior de Control – UCL: 439.8 Bq·kg⁻¹

Con el gráfico MR se evita en parte el efecto que tiene el cambio del valor de la media de la concentración, detectada en los gráficos de control anteriores, y que podrían dar conclusiones erróneas en cuanto al estado del proceso de depuración. Ahora se observa un proceso estable en el tiempo, salvo momentos puntuales en los que existen variaciones considerables, coincidentes de nuevo con los posibles vertidos controlados de origen sanitario, en las primeras 100 muestras el comportamiento estable está por debajo de la línea central que da el valor medio del rango (134.6 Bq·kg⁻¹).

¹³¹I (Bqkg⁻¹)

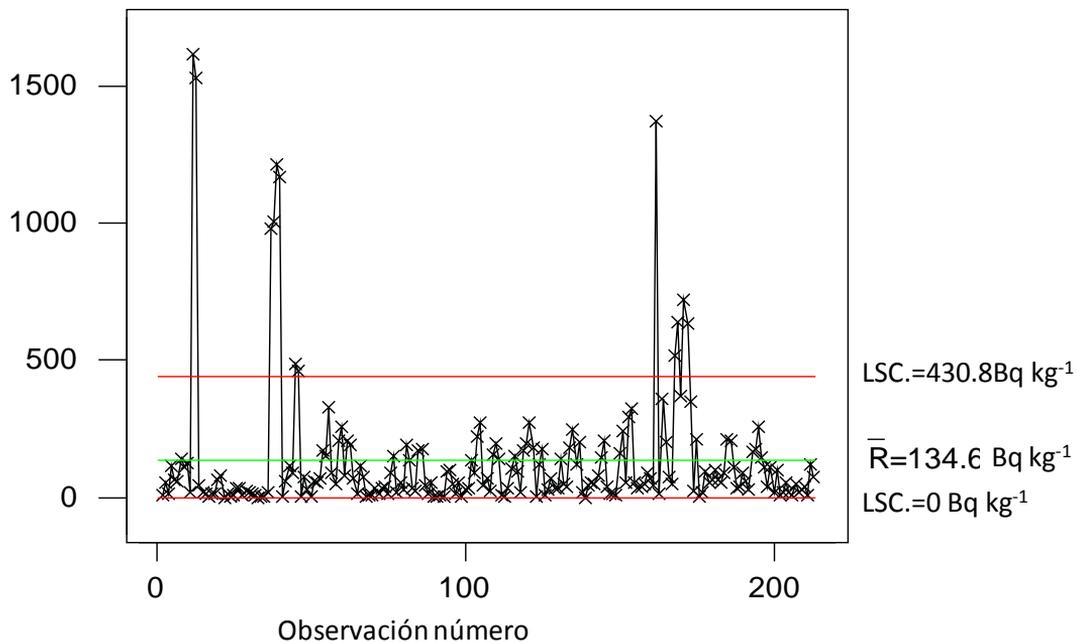


Fig.3.24. Gráfico MR para las muestras de lodos.

Gráfico CUSUM

El gráfico de control de sumas acumuladas, CUSUM (Fig. 3.25), es una útil herramienta para la detección de pequeños cambios cuando se supone que el proceso está dentro de control. Este gráfico se basa en la representación de la acumulación de desviaciones, cuantificadas a través de C_i (*Cumulative sum*). Cuando el proceso está bajo control, C_i evoluciona de forma aleatoria alrededor del cero.

En la planificación para la elaboración del gráfico CUSUM, se han tenido en cuenta los valores siguientes:

- Representación de las observaciones individuales.
- Concentración de referencia (CR): concentración media en el periodo estudiado, $CR = 404 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$.
- Valor límite de control VLC = $806 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$.
- Intervalo de decisión (h): se define como el número de desviaciones estándar entre la línea central y los límites de control. Se tomó el valor $h = 4.77$
- “permitancia” (K): se define como un valor intermedio entre la concentración de referencia y el límite de control. Es un valor que determina la sensibilidad del gráfico frente a los cambios. Se calcula de acuerdo a la siguiente expresión: $K = k (VLC - CR)$, siendo en nuestro caso, $k = 0.5$ (Ishikawa, 1994).

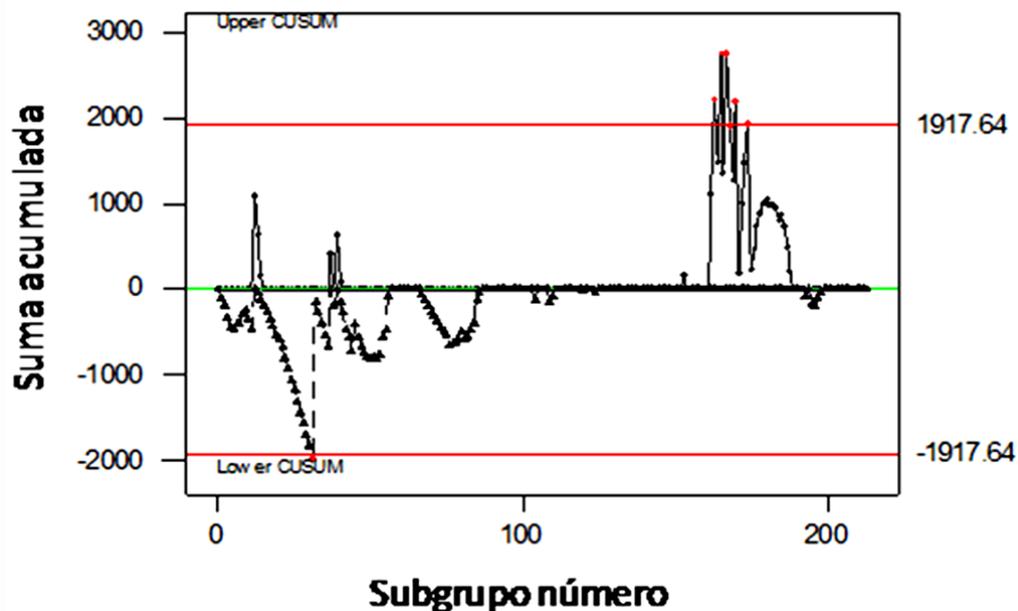


Fig. 3.25. Gráfico CUSUM para las muestras de lodos. En ordenadas se representa el estadístico C_i

En el gráfico CUSUM se observan fluctuaciones en la evolución del valor de C_i , con valores negativos durante las primeras 75 muestras, de forma puntual aparecen desviaciones positivas, que coinciden con las fechas de vertido hospitalario controlado. Existe en esta zona un punto en el que se supera el nivel de control establecido, al mismo tiempo que parece coincidir el momento en el que se produjo el desajuste en el proceso, coincidiendo con un incremento de actividad próximo a un periodo de vertido (22 de febrero de 2005).

En la parte intermedia del CUSUM se observa un comportamiento completamente aleatorio de C_i en torno al cero, lo que sugiere un proceso bajo control.

En el último tercio del gráfico, se detectan unos importantes incrementos en la media, durante un periodo de tiempo, antes de regresar el proceso a estado bajo control. Estos incrementos tienen valores más acusados que en los del primer tercio del gráfico, causados probablemente por situaciones puntuales, relacionadas posiblemente más con los procesos de depuración que con los vertidos de ^{131}I ; una vez superado ese periodo, el proceso vuelve a su estado inicial, en el que permanece hasta el final del periodo estudiado.

Como se ha podido observar, el ^{131}I es fácilmente monitorizable y puede ser empleado como indicador de la contaminación radiactiva, ya que los otros radionucleidos que habitualmente se utilizan en los hospitales ($^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{67}Ga , etc. ver tabla 1.1) tienen vidas medias tan bajas que su existencia a niveles apreciables se reduce a unas horas. El seguimiento mediante el uso de gráficos de control, como los empleados en este capítulo, presenta la ventaja de ser fácilmente interpretable.

3.5.4.4. EXPOSICIÓN RADIATIVA

Para conocer el incremento de la exposición radiactiva a la que están sometidos los trabajadores de la EDAR, debido a la presencia de radionucleidos artificiales, es necesario conocer las rutas de exposición radiactiva de los trabajadores: inhalación de polvo, irradiación externa, ingestión de polvo y

contaminación de la piel. Estas dos últimas posibilidades no suelen ser problema, ya que se evitan con la adopción de medidas preventivas sencillas, como el uso equipos de protección individual. En este trabajo únicamente nos referiremos a los riesgos por inhalación e irradiación externa.

La normativa en materia de prevención de riesgos laborales, limita la concentración de polvo ambiental a $3 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (ITC 2585/2007). Para conocer la máxima exposición por inhalación de ¹³¹I a la que pueden ser sometidos los trabajadores en esta EDAR, se ha adoptado el valor máximo permitido de concentración de polvo, y se ha asumido que todo el polvo proviene del lodo secado. La cantidad anual de polvo inhalado (d), por parte del trabajador se calcula mediante la siguiente expresión (Righia y col. 2005):

$$d = C \cdot I \cdot F \cdot R = 5340 \text{ mg}\cdot\text{año}^{-1} \quad (3.8)$$

Donde:

- C: es la concentración de polvo en el ambiente, por seguridad se toma la máxima permisible $3 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$
- I: es el caudal inhalado por el trabajador ($0.89 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)
- F: es la frecuencia de exposición ($\text{h}\cdot\text{año}^{-1}$), se asume una jornada laboral de $2000 \text{ h}\cdot\text{año}^{-1}$
- R: es la fracción respirable de la materia particulada total (se toma el valor máximo $R=1$).

La dosis anual efectiva por inhalación, se calcula mediante la expresión:

$$E_{131\text{I,inh}} = h_{131\text{I,inh}} \cdot J_{131\text{I,inh}} = 1.9 \cdot 10^{-2} \mu\text{Sv}\cdot\text{año}^{-1} \quad (3.9)$$

Siendo:

- $h_{131I,inh}$: un coeficiente que tiene en cuenta la efectividad de la radiación absorbida por inhalación, para el radionucleido ¹³¹I, se toma de la Directiva 96/29/Euratom, cuyo valor es para este caso: $1.10 \cdot 10^{-8} \text{ Sv Bq}^{-1}$
- $J_{131I,inh}$: es la actividad anual de ¹³¹I (Bq año^{-1}) que es absorbida por inhalación. Se considera que todo el polvo inhalado es de lodo seco, con una concentración media de $323 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ de ¹³¹I (obtenida de la tabla 3.18).

Este valor, $1.9 \cdot 10^{-2} \mu\text{Sv año}^{-1}$, se encuentra muy por debajo del límite de dosis ($1 \text{ mSv} \cdot \text{año}^{-1}$) que puede recibir un trabajador para ser clasificado como “trabajador expuesto” según la normativa vigente.

La dosis efectiva externa (E_{ext}) que puede recibir el trabajador, debida a la exposición al ¹³¹I contenido en los lodos, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E_{ext} = \frac{f \cdot \Gamma_{131I} \cdot A \cdot t}{d^2} = 0.84 \text{ mSv} \cdot \text{año}^{-1} \quad (3.10)$$

Donde

- f : Factor de conversión entre dosis absorbida y exposición; para el ¹³¹I es $f = 37.8 \text{ Gy por C} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Γ_{131I} : Constante específica de radiación gamma para el ¹³¹I, de valor $\Gamma_{131I} = 4.3 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Bq}^{-1}$
- A : Actividad media de ¹³¹I contenida en el lodo durante el periodo de muestreo considerado; teniendo en cuenta una producción media diaria de 22300 kg de lodo seco, concentración de $323 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, es $A = 7.2 \cdot 10^6 \text{ Bq}$
- t : tiempo de exposición anual. No es superior a 2000 h.
- d : distancia, en metros, entre el silo contenedor del lodo y el trabajador ($d > 1\text{m}$)

Esta dosis implica una irradiación externa debida al ¹³¹I inferior al límite legal, de 1mSv año⁻¹, pero próxima al mismo, sin embargo, no es probable que un trabajador pase toda su jornada laboral (2000 h al año) al lado del contenedor, pero en su caso, no sería recomendable.

Estos resultados son del orden de los obtenidos por Sundell-Bergmann y col. (2008) en el cálculo de dosis mediante programas de simulación. Se observa que la dosis debida a la presencia de ¹³¹I en los lodos es similar o inferior a la dosis efectiva total calculada para otras actividades industriales estudiadas anteriormente (ver tabla 3.20).

Tabla 3.20. Dosis efectivas totales calculadas en distintas actividades.

Tipo de industria	Dosis efectiva anual	Referencia
Planta de fertilizantes	0.6 – 1.4 mSv·año ⁻¹	Righia y col. (2005)
Procesamiento de <i>Amang</i>	1.9 – 3.7 mSv·año ⁻¹	Ismail y col. (2001)
Tratamiento de arenas de Zircón	0.6 – 3.3 mSv·año ⁻¹	Ballesteros y col. (2008)
Industria de fosfatos	0.1 – 2 mSv·año ⁻¹	Gäfvert y col. (2001)
EDAR (simulación*)	4.4 μSv·año ⁻¹ (¹³¹ I)	Sundell-Bergman y col. (2008)
EDAR (simulación*)	5·10 ⁻² – 160 μSv/año	Avila y col. (2007)

**Estos trabajos no presentan valores experimentales*

3.6. CONCLUSIONES

- El método de determinación de ¹³¹I por centelleo líquido es 1.5 veces más sensible (100 mBq·kg⁻¹ por centelleo frente a 155 mBq·kg⁻¹ por espectrometría gamma) y más rápido que el método ISO (dos horas de medida por LSC, frente a varias horas o días, por espectrometría gamma), además de requerir un tamaño de muestra mucho menor, del orden de varios litros en el método ISO y menos de un litro para el centelleo líquido.

Del seguimiento del ¹³¹I en la EDAR de Valladolid, tanto en lodos como en aguas residuales, se concluye que:

- Las cantidades de ¹³¹I que llegan en las aguas residuales para ser tratadas en la EDAR, **no constituyen un riesgo** por exposición radiactiva, ya que la concentración en las aguas es muy baja.
- El ¹³¹I se concentra en los lodos, en cantidad media de 323 Bq·kg⁻¹; la dosis máxima por irradiación a la que podrían estar expuestos los trabajadores, 0.84 mSv·año⁻¹, es inferior al límite legal impuesto para este tipo de actividades. La dosis a la que pueden estar expuestos por inhalación puede considerarse como despreciable (1.9·10⁻² μSv año⁻¹).
- El resto de radionucleidos presentes no presentan riesgos y su concentración permanece constante. Solamente el ¹³¹I modifica puntualmente su concentración, en base a los vertidos hospitalarios, sin embargo su fácil detección permite una determinación rápida de estas fluctuaciones.

3.7. REFERENCIAS

- APHA – AWWA – WPCF.** Métodos normalizados para análisis de aguas potables y residuales. 7.28 – 7.34. Ed. Díaz de Santos, 1992.
- Avila, R., de la Cruz, I., Sundell-Bergmann, S., Hasselblad, S.** Radiological Consequences of Radionuclide Releases to Sewages Systems from Hospitals in Sweden. SSI Report, ISSN 0282-4434; 2007.
- Badía, F.G., Berrade, M.D., Campos, C.A., Lanero, E.** Estudio Comparativo de Gráficos de Control. VII International Congress on Project Engineering, BD 031-9, 2000.
- Baeza, A., Miro, C., Soletto, C.** Spectrometric determination of low activities of gamma emitters in water samples. Applied Radiation and Isotopes 61, 203 – 206, 2004.
- Ballesteros, L., Zarza, I., Ortiz, J., Serradell, V.** Occupational Exposure to Natural Radioactivity in a Zircon Salt Milling Plant. Journal of Environmental Radioactivity 99 (10) 1525-1529, 2008.
- Barci – Funel G., Dalmaso J., Magne J., Ardisson G.** Simultaneous Detection of Short-Lived ^{201}Tl , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, and ^{131}I Isotopes in Sewage Sludge using Low Energy Photon Spectrometry. The Science of Total Environment, 130 – 131 37 – 42, 1993.
- Brennan, M.J.** The Presence of Radionuclides in Sewage Sludge and their Effect on Human Health. Washington State Department of Health Report WDOH/320-013. December 1997.
- Calmet, D, Herranz M, Idoeta R.** Characteristic Limits in Radioactive Measurement: From Currie's Definition to the International Standard ISO-11929 Publication. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 276 (2) 299–304, 2008.
- Canberra Industries.** Germanium Detectors User's Manual. Ge-USR 4/97. 1997.

- Chapel M., Ferrer N., Ramos L., Sánchez M.** Informe de Actividades del Grupo de Efluentes del Foro de Protección Radiológica en el Medio Hospitalario. Sociedad Española de Física Médica, agosto de 2002.
- Currie L.** Detection and Quantification limits: basic concepts, international harmonization, and outstanding (“low level”) issues. *Applied Radiation and Isotopes*, 61, 145-149, 2004.
- de Geer L.E.** Currie detection limits in gamma-ray spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes*, 61, 151-160, 2004.
- Directiva Europea 91/271 CEE.** Tratamiento de aguas residuales urbanas. Official Journal of the European Communities L135 43-55, 30 de mayo de 1991
- Directiva Europea 96/29 EURATOM.** Normas básicas relativas a la protección sanitaria de los trabajadores y de la población contra los riesgos que resultan de las radiaciones ionizantes. Official Journal of the European Communities L159 1-114, 29 de junio de 1996
- El-Azoni, KM, Mothy, AA, Salah, M.** Separation and purification of ^{131}I from tellurium material using ion exchange for preparing tetrabutyl ammonium iodide (^{131}I). *Applied Radiation and Isotopes* 61 (6) 1185 – 1188, 2004.
- Erlandsson B, Mattsson S.** Medically used radionuclides in sewage sludge. *Water, Air, & Soil Pollution* 9 (2) 199-206, 1978.
- Fenner, F.D., Martin J.E.** Behaviour of Na^{131}I and meta(^{131}I)iodobenzylguanidine (MIBG) in municipal sewage. *Health Physics* 73 (2) 333, 1997.
- Flynn W.W.** A rapid solvent extraction method for the determination of radioiodine in sea water. *Analytica Chimica Acta* 76 (1) 113-119, 1975.
- Gäfvert, T., Holm, E., Roos, P.** Radionuclide Fluxes at a Plant Manufacturing Dicalcium Phosphate for Domestic Animals. *Journal of Environmental Radioactivity*, 54, 61-73, 2001.
- Gans I., Rühle H., Bünger Th., Beckmann D.** Accumulation of Radionuclides in Sewage Sludge. Abstract. p.1351. IRPA Congress, Hiroshima, 2002.
- Goddard, C.** The use of delay tanks in the management of radioactive waste from thyroid therapy. *Nucl Med Commun.* 20 (1) 85-94, Enero 1999.

- Ham G.J., Shaw S., Crockett G.M., Wilkins B.T.** Partitioning of Radionuclides with Sewage Sludge and Transfer along Terrestrial Foodchain Pathways from Sludge – amended Land - A Review of Data. National Radiological Protection Board Report NRPB-W32. 2003.
- Heckenberg A.L., Alden P.G., Wildman B.J., Krol J., Romano J.P., Jackson P.E., Jandik P., Jones W.R.** Waters innovative Methods for Ion Analysis. Method A-101 Rev 1. Millipore , 1989.
- Heckenberg A.L., Alden P.G., Wildman B.J., Krol J., Romano J.P., Jackson P.E., Jandik P., Jones W.R.** Waters innovative Methods for Ion Analysis. Method C-207 Rev 1. Millipore , 1989.
- Inczédy J., Lengyel T., Ure A.M.** Compendium of Analytical Nomenclature. Definitive Rules. IUPAC. 3rd ed. 1997.
- Ishikawa, K.** Introducción al Control de Calidad. Editorial Díaz de Santos. 1994.
- Ismail, B., Redzuwan, Y., Chua, R.S., Shafiee, W.** Radiological Impacts of the Amang Processing Industry on Neighbouring Residents. Applied Radiation and Isotopes, 54 393-397, 2001.
- ISO – 10703: 1997 (E)** Water quality — Determination of the activity concentration of radionuclides — Method by high resolution gamma-ray spectrometry.
- ISO-11929-7: 2005.** Determination of the detection limit and decision threshold for ionizing radiation measurements - Part 7: Fundamentals and general applications.
- Kaihola, L.** Liquid Scintillation Counting performance using glass vials in the 1220 Quantulus. Instrument Research Department, Wallac, 1990.
- Kleinschmidt, R.I.** Gross alpha and beta activity analysis in water – a routine laboratory method using liquid scintillation analysis. Applied radiation and isotopes 61 333-338, 2004.
- Kleinschmidt R., Akber R.** Naturally Occurring Radionuclides in Material derived from Urban Treatment Plants in Southeast Queensland, Australia. Journal of Environmental Radioactivity 99 (4) 607-620, 2008
- Legarda F., Quintana B., Pérez JM.** Selección, preparación y uso de patrones para espectrometría gamma. Procedimiento 1.4. Consejo de Seguridad Nuclear. 2004.

- Leung P.M., Nikolic M.** Disposal of therapeutic ¹³¹I waste using a multiple holding tank system Health Phys. 75 (3) 315-21. Septiembre 1998.
- López R., García-Talavera M., Pardo R., Debán L., Nalda J.C.** Natural Radiation doses to the population in a granitic region in Spain. Radiation Protection Dosimetry 111 (1) 83-8, 2004.
- Martin J.E., Fenner F.D.** Radioactivity in municipal sewage and sludge. Public Health Rep. 1997 Jul-Aug; 112(4):308-16
- Montgomery, D.C.** Introduction to Statistical Quality Control. 4th ed. Wiley, 2001.
- Nazari K., Channadi-Maragheh M., Shamsaii M., Khalafi H.** A New Method for Separation of ¹³¹I Produced by irradiation of Natural Uranium. Applied Radiation and Isotopes 55, 605-608 2001.
- Neuhauser, D.** Ernest Amory Codman MD. Quality and Safety in Health Care, 11 (1) 104-105; 2002.
- Neuhauser, D.** Florence Nightingale gets no respect: as a statistician that is. Quality and Safety in Health Care, 12 (4) 317; 2003.
- Orden ITC/2585/2007 de 30 de agosto.** por la que se aprueba la Instrucción Técnica Complementaria 2.0.02. " Protección de los trabajadores contra el polvo, en relación con la silicosis, en las industrias extractivas", del Reglamento General de Normas Básicas de Seguridad Minera. BOE 215, pp. 36828 – 36833. 07-09-2007.
- Ortiz, J., Ballesteros, L., Zarza, I., Serradell, V.** Radioactivity Study in a Sewage Treatment Plant (STP). Radiological Impact Evaluation. IRPA 2004.
- Pempkrowiak J., Obarska – Pempkrowiak H.** Long – Term Changes in Sewage Sludge Stored in a Reed Bed. The Science of Total Environment 297, 59 – 65, 2002.
- Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) 2007 – 2015.** Anexo V: II Plan Nacional de Lodos de Depuradoras de Aguas Residuales – EDAR II PNLD (2007-2015). Borrador de diciembre de 2006. Ministerio de Medio Ambiente. Aprobado por resolución de 20 de enero de 2009 (BOE 49, pp 19893-20016. 26-2-2009).
- Prichard H.M., Gesell T.F., Davis E.** Iodine-131 levels in sludge and treated municipal wastewaters near a large medical complex. American Journal Public Health, 71 (1) 47 – 52, 1981.

- Punt A, Tyler A.** Assessment of radioactive discharges to sewers by the non-nuclear industry in Scotland. Scottish Environment Protection Agency. Report december 2009.
- Radiation Protection 122.** Practical use of the Concepts of Clearance and Exemption - Part II. Application of the concepts of exemption and clearance to natural radiation sources. Dirección General de Medio Ambiente. Comisión Europea. 2002. ISBN: 92-894-3315-9
- Real Decreto 509/1996 de 15 de marzo.** Normas aplicables al tratamiento de aguas residuales urbanas. BOE 77, pp. 12038 – 12041. 29-03-1996
- Real Decreto 783/2001 de 6 de julio.** Reglamento sobre Protección Sanitaria contra las Radiaciones Ionizantes. BOE 178, pp. 27284 – 27393. 26-07-2001
- Real Decreto 1310/1990** de 29 de octubre por el que se Regula la Utilización de Lodos de Depuración en el Sector Agrario. BOE 262. pp 32339 - 32340. 1-11-1990.
- Resolución de 14 de junio de 2001:** Plan Nacional de Lodos de Depuradoras de Aguas Residuales 2001-2006. BOE 166. pp 25297 – 25304. 12-7-2001
- Righia, S., Luciali, P., Bruzzi, L.** Health and environmental impacts of a fertilizer plant e Part II: Assessment of radiation exposure. Journal of Environmental Radioactivity, 82 183-198, 2005.
- Rusconi R., Azzelino A., Bellizona S., Forte M., Gallini R., Sgorbati G.** Assesment of Drinking Water Radioactivity Content by Liquid Scintillation Counting: Set up of High Sensivity and Emergency Procedures. Analytical and Bioanalytical Chemistry 379, 247 – 253, 2004.
- Sanchez – Cabeza J.A., Pujol L., Merino J., León L., Molero J., Vidal-Quadras A., Schell W.R., Mitchell P.I.** Optimization and Calibration of a Low Background Liquid Scintillation Counter for the Simultaneous Determination of Alpha and Beta Emmiters in Aqueous Samples. Liquid Scintillation Spectrometry 1992, edited by J.E. Noakes, F. Schönhofer H.A. Polach. Radiocarbon pp 43 – 50. 1993.
- Schafer, I., Hebert, D., Zeiske, U.** On low-level tritium measurements with LSC Quantulus. Applied Radiation and Isotopes 53, 1-2 (2000) 309 – 315.

- Shewhart WA.** Economic Control of Quality of Manufactured Product. New York: D. Van Nostrand Company, Inc., 1st ed. 1931
- Simpson, B.R.S.** Radioactivity Standardization in South Africa. Applied Radiation and Isotopes 56, 301 – 305, 2002.
- Spieler H.** Introduction to Radiation Detectors and Electronics. LBNL. 1999.
- Sugii A., Ogawa N., Ogawa H.** Removal of radioactive iodine from waste by using ion exchange resin column (author's transl.) Radioisotopes 27 (11) 659-661, Noviembre 1978.
- Sundell-Bergmann, S., de la Cruz, I., Avila, R., Hasselblad, S.** A New Approach to Assessment and Management of the Impact from Medical Liquid Radioactive Waste. Journal of Environmental Radioactivity 99 (10) 1572 - 1577, 2008.
- UNE – EN ISO 10304 – 2.** Determinación de aniones disueltos por cromatografía iónica en fase líquida. Parte 2: Determinación de bromuro, cloruro, nitrato, nitrito, ortofosfato y sulfato en aguas residuales. Marzo, 1997.
- UNE – EN ISO 14911.** Determinación de los iones Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} disueltos por cromatografía iónica. Método aplicable al agua y agua residual. Abril, 2000.
- van der Giessen P.H., Bierhuizen H.** Collecting system for radioactive excreta from patients. Strahlentherapie 156 (4) 275-6. Abril 1980.
- Wellner U., Schicha H.** The treatment of thyroid diseases using ¹³¹I in a special ward with a liquid waste storage plant. Nuklearmedizin. 32 (3) 149-55, Junio 1993.

Capítulo 4

RADIONUCLEIDOS EN FERTILIZANTES AGRÍCOLAS

4.1. INTRODUCCIÓN

4.1.1. INTRODUCCIÓN.

Los destinos más habituales de los lodos generados en las EDAR son su depósito en vertederos como residuo sólido urbano, su aprovechamiento energético y el uso agrícola (Plan Nacional de Lodos, 2001). El aumento de la producción de lodos plantea un serio problema de almacenamiento. Sin embargo, estos lodos pueden presentar propiedades agronómicas útiles y, por consiguiente, resulta justificado fomentar su aprovechamiento en agricultura en determinadas condiciones (Directiva Europea 1986/50933).

Los lodos han de ser tratados previamente a su uso agrícola, aunque en determinadas condiciones pueden utilizarse directamente. Para garantizar su uso en este tipo de actividad es necesario controlar las calidades de los lodos. Se encuentran reglamentados los niveles máximos de concentración de los metales pesados que pueden encontrarse en lodos para poder ser considerados como aptos para su uso agrícola (RD 1310/1990). Estos valores se encuentran reflejados en la tabla 4.1. Sin embargo, no se hace referencia alguna al contenido en radionucleidos. Otros parámetros que deben controlarse en los lodos destinados a producción agrícola son, además de los metales pesados, el contenido en materia seca, materia orgánica, pH, nitrógeno y fósforo.

Tabla 4.1. Valores límite de metales pesados en lodos de depuradora destinados a usos agrícolas

Parámetro	Concentración (mg kg ⁻¹)	
	En suelos ácidos	En suelos básicos
Cadmio	20	40
Cobre	1000	1750
Níquel	300	400
Plomo	750	1200
Zinc	2500	4000
Mercurio	16	25
Cromo	1000	1500

El uso de lodos procedentes de EDAR constituye, por lo tanto, una alternativa de fertilización, sumándose al uso de productos de síntesis y ecológicos. Sobre la adecuación del uso de lodos de depuradora en distintos tipos de cultivo tratan diversas publicaciones: Agencia Europea Medioambiental (1997), Pérez-Murcia y col. (2006), Gómez y col. (1994), Navarro-Pedreño y col. (1996). Estos autores afirman que el aporte de lodos de depuradora como abono conduce a mayores eficiencias en la producción agrícola de distintas especies vegetales.

Los posibles beneficios de la aplicación de lodos en la agricultura son: mejoran la estructura del suelo, el drenaje, la porosidad, la retención de agua, el contenido en nutrientes y ayudan a prevenir la erosión, a la vez que favorecen el desarrollo de raíces, nutrición de las plantas y el rendimiento agrícola. Con el uso de lodos procedentes de la depuración de las aguas residuales se obtiene un doble beneficio, ambiental y agrario: primero su eliminación sin alteración relevante del equilibrio ecológico y segundo, su aplicación en los suelos, enriqueciéndolos de materia orgánica e inorgánica.

Estos residuos inicialmente pueden contener compuestos volátiles, sólidos orgánicos, nutrientes, organismos patogénicos, metales pesados y compuestos tóxicos, tales como pesticidas y otros productos químicos, por lo cual en determinadas depuradoras, como la Estación de Valladolid, se suelen realizar tratamientos térmicos hasta que estos productos tengan las condiciones adecuadas para su uso con fines agrícolas.

Otro aspecto importante a considerar es el aumento de la demanda de productos agrarios y alimenticios considerados ecológicos o que reciben la denominación de ecológicos. Con este fin el Consejo de las Comunidades Europeas adoptaron el Reglamento CEE 2092/91 (CONSLEG 1991R2092), desde la entrada en vigor de este reglamento, la producción agrícola ecológica ha ido aumentando año tras año (Fig 4.1.) hasta llegar a ocupar una superficie de más de 700.000 ha.

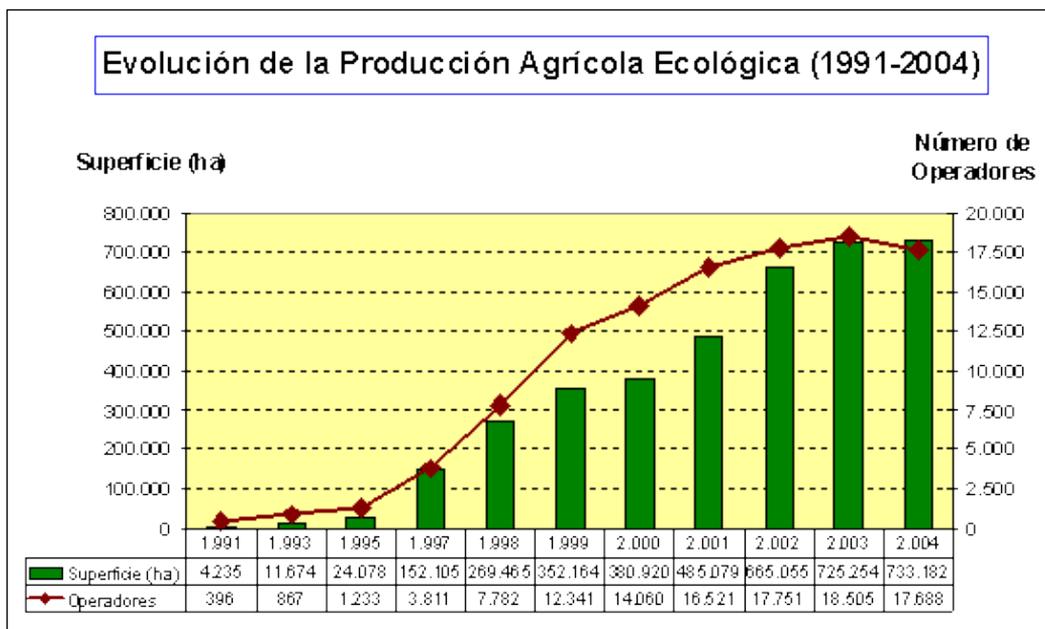


Fig. 4.1.-Evolución de la agricultura ecológica en España

La agricultura ecológica implica prácticas de cultivo con un aporte limitado de abonos. Para que un producto sea etiquetado como ecológico, en lo referente al método de producción, debe cumplir, entre otros criterios, que en su producción se hayan usado determinadas sustancias como fertilizantes (tabla 4.2). Este tipo de práctica agrícola se presenta como una opción para resolver problemas medioambientales y de desarrollo sostenible relacionados con la demanda de alimentos (Kirchmann y Thorvaldsson, 2000; Stoate y col. 2001).

El uso de lodos de depuradora tratados o sin tratar en la práctica agrícola denominada “ecológica”, no se encuentra permitido de acuerdo a la normativa vigente, debido a que la composición de éstos no es fácilmente controlable a priori. Actualmente existe una controversia acerca de los requerimientos que deben cumplir composts que contienen lodos de depuradora como fertilizantes ecológicos. El Departamento de agricultura de Estados Unidos (USDA) y su Agencia de Protección Ambiental (USEPA) están de acuerdo en el tratamiento de los lodos provenientes de depuración de aguas domésticas como biosólidos, y su aprovechamiento como una fuente importante de nutrientes para la agricultura, siempre que se utilice de una forma segura y controlada (EPA 503,

1993); sin embargo, aunque se mantiene la prohibición de su uso en producciones ecológicas certificadas, se acepta su utilidad como portador de nutrientes, en especial de nitrógeno, a los suelos, dada su eficacia desde este punto de vista, por ejemplo, la producción de tomates alcanza un mayor rendimiento al abonar el sustrato de cultivo con este tipo de fertilizantes con respecto al abonado tradicional con fertilizantes provenientes de minería, esto se explica porque en los lodos estos elementos se encuentran ligados a compuestos orgánicos, permitiendo una mejor asimilación por la planta (Gómez y col. 1994). Por otro lado, el uso de lodos de depuradora como fertilizante está menos relacionado con la propagación de plagas que la gallinaza o el compost vegetal (Culliney y Pimentel 1986, Tanu y col. 2004, Casacuberta y col. 2009b).

Tabla 4.2. Fertilizantes y acondicionadores del suelo en producción ecológica

Designación	Descripción
Estiércol	Únicamente procedente de ganaderías extensivas en el sentido del apartado 5 del art. 6 del reglamento CEE 2328/91 Con autorización del Organismo competente
Estiércol desecado y gallinaza deshidratada	Con autorización del Organismo competente
Mantillo de excrementos sólidos, incluida la gallinaza, y estiércol compostado	Prohibida la procedencia de ganaderías extensivas. Con autorización del Organismo competente
Excrementos líquidos de animales	Tras fermentación o dilución controlada. Prohibida la procedencia de ganaderías intensivas Con autorización del Organismo competente
Residuos domésticos comportados o fermentados	Existen límites en contenido en metales pesados y el tipo de recogida. Uso temporal limitado Con autorización del Organismo competente
Turba	Solo para horticultura
Arcillas (perlita, vermiculita, etc.)	
Mantillo procedente de cultivo de setas	

Tabla 4.2. continuación

Designación	Descripción
Deyecciones de lombrices e insectos	
Guano	Con autorización del Organismo competente
Mezclas vegetales compostadas	O fermentadas anaeróbicamente para la producción de biogas Con autorización del Organismo competente
Algunos productos o subproductos animales (harinas, huesos...)	Con una determinada concentración máxima de Cr(VI) en la materia seca Con autorización del Organismo competente
Algas y productos de algas	Obtenidos por fermentación, procesos físicos o extracción con soluciones acuosas Con autorización del Organismo competente
Serrín y virutas de madera	No tratada químicamente después de la tala
Mantillo de cortezas	No tratada químicamente después de la tala
Cenizas de madera	No tratada químicamente después de la tala
Fosfato natural blando	Límites en contenido en Cd, P ₂ O ₅
Fosfato aluminio-cálcico	Límites en contenido en Cd, P ₂ O ₅ , solo para uso en suelos básicos
Escorias de desfosforación	Con autorización del Organismo competente
Sal potásica en bruto (kainita, silvinita...)	Con autorización del Organismo competente
Sulfato potásico con Mg	Obtenida por extracción física Con autorización del Organismo competente
Vinaza y extractos	Excepto las amoniacales
CaCO ₃ natural ; CaSO ₄ natural	
MgCO ₃ natural ; MgSO ₄ natural	Con autorización del Organismo competente (MgSO ₄)
Cal industrial procedente de producción de azúcar	Con autorización del Organismo competente
Oligoelementos	Solo los incluidos en la Directiva Europea 89/530/CEE (DO L281 30/09/1989 p 116) Con autorización del Organismo competente
NaCl	Únicamente sal gema Con autorización del Organismo competente
Azufre elemental	Con autorización del Organismo competente
Polvo de roca	

4.1.2. RADIONUCLEIDOS EN LOS FERTILIZANTES

Las materias primas usadas comúnmente en la industria química de fertilizantes de síntesis, contienen radionucleidos. Su presencia y concentración en los suelos dependen del tipo y cantidad de producto usado en las prácticas agrícolas (Jia y col. 2000, Ogunyele y col. 2000).

La Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA) considera la industria de los fosfatos y, en particular, la de los fertilizantes fosfatados entre las industrias principales que requieren una mayor atención desde el punto de vista de la protección radiológica (IAEA, 2006). En este contexto las tendencias avanzan en el sentido de mejorar los procesos y la tecnología de la producción de los fertilizantes (van der Westhuizen, 2004).

Las fuentes de fosfatos son depósitos que poseen cantidades entre 4 y 38% en P_2O_5 . El fósforo normalmente se presenta en forma de $Ca_3(PO_4)_2$, asociado a depósitos marinos de gran antigüedad, o contenido en mineral apatito, de origen ígneo. Esta forma representa el 85% de la producción total de fosfatos, el material extraído se suele calcinar a $950^\circ C$ como primer tratamiento, con el fin de eliminar la materia orgánica y descomponer el carbonato cálcico. Prácticamente el 75% de la materia prima de fosfatos obtenida se usa para la producción de fertilizantes fosforados (fosfatos ácidos, fosfatos triples, fosfatos amónicos).

Las operaciones de procesamiento de los fosfatos comprenden la extracción y pulverizado del mineral, y su posterior tratamiento vía húmeda o seca (Ballalan, 1999). Generalmente el mineral se acidula con ácido sulfúrico, obteniendo como principal producto de desechos fosfoyesos. El tratamiento del fosfato cálcico con ácidos conduce a diferentes productos dependiendo del tipo de ácido y la concentración utilizada. Otros ácidos utilizados en el tratamiento por vía húmeda son el ácido nítrico y el clorhídrico.

Un procedimiento alternativo al procesamiento húmedo con ácidos es el tratamiento seco térmico. En este proceso, el fosfato es mezclado con SiO_2 y tratado a 1500°C , produciendo CO y P , el fósforo es condensado, separado, recogido en aceite para prevenir el contacto con el aire y se oxida con HNO_3 obteniendo ácido fosfórico, para ser usado más tarde en la producción de fertilizantes, el ácido fosfórico es neutralizado con NH_3 formándose $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, conocido como fertilizante NP.

Durante todo el proceso de producción industrial de fosfatos y fertilizantes, debido a los tratamientos a los que se somete la materia prima, se produce un fraccionamiento en los radionucleidos, de tal manera que los radionucleidos de origen natural procedentes de la materia prima se distribuyen entre el producto final, los residuos sólidos y los efluentes líquidos y gaseosos. Hofmann y col. (2000) muestran el flujo de radionucleidos presentes en la mena original, a lo largo de la planta de producción de fertilizantes fosfatados y plantas de producción de ácido fosfórico.

En el Anexo 1 se muestran los esquemas de producción de fertilizantes mediante los dos procesos anteriormente explicados, indicando los radionucleidos presentes en cada fase del proceso, observándose como, por ejemplo, el ^{210}Pb y ^{210}Po se van a encontrar presentes en los productos finales.

^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po y sus descendientes son los radionucleidos más importantes que se pueden encontrar inicialmente en la roca fosfática. En el proceso de fusión a 1500°C , junto al silicato cálcico se van a encontrar cantidades de ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb y ^{210}Po . Además, en todos los fertilizantes se van a encontrar cantidades de ^{40}K , también de origen natural. Este isótopo se encontrará en mayor concentración en los fertilizantes formulados a base de potasa, del orden de 400 veces superiores. Otros autores (Georgescu y col. 2004, Bolivar y col. 2009) han estudiado el contenido en radionucleidos en fertilizantes de síntesis industrial, indicando cómo estos componentes pueden ser concentrados en el proceso de fabricación.

Las cantidades de radionucleidos presentes, para algunos tipos de fertilizantes de síntesis industrial, se muestran en las tablas 4.3, 4.4 y 4.5. (Hofmann y col. 2000)

Tabla 4.3. Radionucleidos en un fertilizante SSP

Radionucleido	Actividad específica media	Actividad total media	Dosis efectiva normalizada	Tasa de dosis externa	Dosis anual 2000 h·a ⁻¹
	[Bq kg ⁻¹]	[Bq m ⁻³]	[μSv·(Bq·h ⁻¹) ⁻¹]	[μSv h ⁻¹]	[μSv]
U-238	500	1.20·10 ⁷			
U-234	500	1.20·10 ⁷			
Th-230	670	1.61·10 ⁷	1.16·10 ⁻¹²	1.87·10 ⁻⁵	3.73·10 ⁻²
Ra-226	300	7.20·10 ⁶	6.38·10 ⁻¹¹	4.59·10 ⁻⁴	9.19·10 ⁻¹
Rn-222	300	7.20·10 ⁶	6.41·10 ⁻¹²	4.62·10 ⁻⁵	9.23·10 ⁻²
Pb-210	300	7.20·10 ⁶			
Po-210	300	7.20·10 ⁶	1.07·10 ⁻¹³	7.70·10 ⁻⁷	1.54·10 ⁻³
U-235			1.49·10 ⁻⁹	0.00·10 ⁰	0.00·10 ⁰
Pa-231					
Ac-227					
Th-232	20	5.80·10 ⁵	6.09·10 ⁻¹³	2.92·10 ⁻⁷	5.85·10 ⁻⁴
Ra-228	20	2.40·10 ⁵			
Th-228	10	2.40·10 ⁵	9.65·10 ⁻¹²	2.32·10 ⁻⁶	4.63·10 ⁻³
Total				5.28·10 ⁻⁴	1.06·10 ⁰

SSP: Superfosfato Simple ó Ca(H₂PO₄)₂ + CaSO₄ conteniendo 20% de P₂O₅

Tabla 4.4. Radionucleidos en un Fertilizante TSP

Radionucleido	Actividad específica media	Actividad total media	Dosis efectiva normalizada	Tasa de dosis externa	Dosis anual 2000 h·a ⁻¹
	[Bq kg ⁻¹]	[Bq m ⁻³]	[μSv·(Bq·h ⁻¹) ⁻¹]	[μSv h ⁻¹]	[μSv]
U-238	800	1.92·10 ⁷			
U-234	800	1.92·10 ⁷			
Th-230	500	1.20·10 ⁷	1.16·10 ⁻¹²	1.39·10 ⁻⁵	2.78·10 ⁻²
Ra-226	200	4.80·10 ⁶	6.38·10 ⁻¹¹	3.06·10 ⁻⁴	6.12·10 ⁻¹
Rn-222	200	4.80·10 ⁶	6.41·10 ⁻¹²	3.08·10 ⁻⁵	6.15·10 ⁻²
Pb-210	200	4.80·10 ⁶			
Po-210	200	4.80·10 ⁶	1.07·10 ⁻¹³	5.14·10 ⁻⁷	1.03·10 ⁻³
U-235			1.49·10 ⁻⁹	0.00·10 ⁰	0.00·10 ⁰
Pa-231					
Ac-227					
Th-232	45	1.08·10 ⁶	6.09·10 ⁻¹³	6.58·10 ⁻⁷	1.32·10 ⁻³
Ra-228	45	1.08·10 ⁶			
Th-228	45	1.08·10 ⁶	9.65·10 ⁻¹²	1.04·10 ⁻⁶	2.08·10 ⁻²
Total				3.63·10 ⁻⁴	7.25·10 ⁻¹

TSP: Superfosfato triple ó Ca(H₂PO₄)₂ conteniendo 40-50% de P₂O₅

Tabla 4.5. Radionucleidos en un Fertilizante PK

Radionucleido	Actividad específica media	Actividad total media	Dosis efectiva normalizada	Tasa de dosis externa	Dosis anual 2000 h·a ⁻¹
	[Bq kg ⁻¹]	[Bq m ⁻³]	[μSv·(Bq·h ⁻¹) ⁻¹]	[μSv h ⁻¹]	[μSv]
U-238		0.00·10 ⁰			
U-234		0.00·10 ⁰			
Th-230		0.00·10 ⁰	1.16·10 ⁻¹²	0.00·10 ⁰	0.00·10 ⁰
Ra-226	200	4.80·10 ⁶	6.38·10 ⁻¹¹	3.06·10 ⁻⁴	6.21·10 ⁻¹
Rn-222	200	4.80·10 ⁶	6.41·10 ⁻¹²	3.08·10 ⁻⁵	6.15·10 ⁻²
Pb-210	200	4.80·10 ⁶			
Po-210	200	4.80·10 ⁶	1.07·10 ⁻¹³	5.14·10 ⁻⁷	1.03·10 ⁻³
U-235			1.49·10 ⁻⁹	0.00·10 ⁰	0.00·10 ⁰
Pa-231					
Ac-227					
Th-232	10	2.40·10 ⁶	6.09·10 ⁻¹³	1.46·10 ⁻⁷	2.92·10 ⁻⁴
Ra-228	10	2.40·10 ⁶			
Th-228	8	1.92·10 ⁶	9.65·10 ⁻¹²	1.85·10 ⁻⁶	3.71·10 ⁻³
Total				3.40·10 ⁻⁴	6.79·10 ⁻¹

PK: Abono binario con alto contenido en fósforo y potasio

El aporte de radionucleidos a una tierra de cultivo dependerá de la concentración de estos isótopos en el fertilizante, y de la cantidad añadida a los suelos. Las cantidades habituales de fertilizante son de aproximadamente 0.05 kg·m⁻², aunque varían en función del tipo de suelo y del cultivo al que se va a destinar (FAO e IFA, 2002). Se ha comprobado la existencia de diferencias significativas entre el nivel de isótopos radiactivos naturales presentes en tierras aradas y no aradas debido a un proceso mecánico de redistribución de radionucleidos (Gomosa y col. 2004). También la actividad derivada de la minería puede a veces originar la aparición de radionucleidos en aguas de riego (Schmid y Wieland, 2003), por lo tanto, el uso de fertilizantes y determinadas prácticas agrícolas puede llevar a un incremento de radionucleidos en los productos de cultivo, los cuales pasarían a las personas mediante ingestión directa de los productos sembrados o de la carne de los animales que se hayan alimentado con plantas sembradas en los citados suelos.

La presencia de radionucleidos en los alimentos puede representar una fuente de exposición radiactiva en las personas (Howard y col. 2009). De todo lo anterior se deduce la importancia del control de los radionucleidos que pueden ir asociados a los distintos tipos de fertilizantes y suelos en los que se utilizan.

El mayor aporte de radionúclidos a los suelos, es el producido por el uso de fertilizantes de origen industrial, tanto por el propio contenido en radionucleidos de los mismos, como por ser los más utilizados (durante el año 2006, la producción mundial de fosfoyesos ascendió a más de 170 millones de toneladas); la caracterización radiactiva de estos productos se encuentra bien establecida (Abril y col. 2009a y 2009b, Casacuberta y col. 2009a, etc.).

Con respecto a los lodos de depuradora, Larsen y col. (1997), han llevado a cabo un estudio sobre su contenido en radionucleidos, encontrando en los mismos ^7Be , ^{40}K , ^{60}Co , ^{131}I , ^{137}Cs , ^{228}Ra , ^{235}U y ^{238}U .

Aunque es evidente el aporte de radionucleidos a los suelos mediante el uso de determinados fertilizantes, la normativa española que regula el uso de estos productos no hace referencia a su contenido en los mismos (Real Decreto 824/2005).

De todos los radionucleidos anteriormente citados, se puede considerar el ^{210}Po como uno de los de mayor interés a la hora de su control, debido a su elevada radiotoxicidad (Heyraud y col. 1987) y mayor facilidad para concentrarse en las plantas y de ahí pasar a personas o animales (Carvahlo y col. 1997). El ^{210}Po se va a encontrar en los suelos de cultivo de forma natural, pero su concentración puede verse alterada por las prácticas agrícolas, principalmente por el uso de fertilizantes. Como miembro de la familia del ^{238}U , se encuentra presente en los fosfatos procedentes de las explotaciones mineras, que posteriormente se comercializan como abonos de síntesis, pasando a formar parte del medio de cultivo. Este radionucleido se encuentra significativamente relacionado con la cantidad de materia orgánica, contenido de arcilla y también, aunque en menor medida, con el pH y la fracción de limo (Aslani y col., 2005).

Son muchos los trabajos que se han publicado sobre este radionúclido, referentes a su presencia en suelo, agua y su incorporación a las personas a través de la cadena trófica. Como referencia citaremos algunos de los estudios realizados: Waters y col., 1969 y Tracy y col., 1983 realizan estudios mediante modelos teóricos sobre el grado de captación de ^{210}Po por las plantas y la transferencia del mismo desde éstas a los seres vivos. Pietrzak-Flis y col. (1997) realizan un estudio sobre la ingesta de ^{210}Po obteniendo una dosis efectiva anual por ingestión, de $54\mu\text{Sv}\cdot\text{año}^{-1}$. Carvahlo, 1995 y 1997 y Tateda y col. 2003 han estudiado la distribución y concentración de ^{210}Po en el estuario del Tajo y cómo ésta se ve incrementada a causa de los vertidos provenientes de la industria del fosfato. Watson (1983) establece cómo el ^{210}Po se incorpora a la planta del tabaco y Kather (2004) comprueba el alto contenido en ^{210}Po presente en algunos tipos de tabaco comercial y el consiguiente incremento de la dosis efectiva, 0.2mSv por año, recibida por los fumadores de dicho tabaco.

En otros trabajos (Ugur y col., 2003), observan que la carne de reno consumida en las regiones árticas, contiene una concentración anormalmente elevada de ^{210}Po , debido a que estos animales se alimentan de musgos y líquenes que acumulan este elemento; análisis realizados sobre las poblaciones de estas zonas, revelan niveles de dosis radiactiva 10 veces superior a los niveles encontrados en habitantes de zonas más templadas. También existen estudios en zonas de Irán (Samavat y col. 2005), donde se pone de manifiesto una alta presencia de ^{210}Po en la dieta debido a la alta concentración de este radionucleido en sus suelos.

4.1.3. MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ^{210}Po EN MUESTRAS MEDIO AMBIENTALES

Una de las características del polonio es la facilidad con la que se deposita sobre algunos metales, por deposición espontánea o por electrodeposición. La primera tiene el inconveniente de que el potencial del electrodo está condicionado a la naturaleza del metal seleccionado para la reacción, mientras que la segunda permite elegir el potencial.

Existen varios métodos y técnicas disponibles para la determinación del ^{210}Po . La técnica más habitual consiste en la deposición del radionucleido sobre una superficie metálica y su posterior medida por espectrometría alfa, debido a la sensibilidad de la técnica. El material más ampliamente usado como discos para la deposición, es la plata (Tokieda y col. (1994), Ericsson y col. (1997), Ugur y col. (2002), Eikenberg y col. (2004), Vestervacka y col. (2005)). Algunos autores cubren además con laca una de las dos caras del disco de plata para evitar la deposición en ella y medir solo la otra cara (Houmani y col. 2001). También se han realizado estudios acerca de la deposición del ^{210}Po en otros materiales, como níquel o cobre, obteniendo en ambos casos mayores valores en la eficiencia de la deposición que con plata (Hursh, 1958; Aslani y col. 2005; Rieth, 2003). La deposición sobre bismuto es posible, pero muy lenta.

El platino y el paladio también se han usado para depositar el polonio en disoluciones diluidas de HCl, utilizando como agente reductor H_2 , pero la eficiencia no llega al 30%. En presencia de tiourea, se pueden formar depósitos de polonio sobre superficies de oro (Rieth y col. 2003). Sin embargo las referencias al uso de oro para depositar polonio son muy escasas.

La conveniencia de utilizar el HCl en lugar de HNO_3 para efectuar los experimentos de deposición espontánea, así como el fuerte efecto que tiene la adición de algunos disolventes orgánicos, para la eficiencia de la deposición es tratada por Rieth y Kratz (2004). Estos autores muestran cómo la eficiencia de la deposición disminuye hasta más de un 50% en presencia de HNO_3 0.1M

frente a HCl 0.1M. De la misma manera, la inclusión en el sistema de disolventes orgánicos que aumenten la viscosidad de la disolución, como el dioxano, reducen el rendimiento del proceso de deposición.

Para muestras de suelos y sedimentos, es necesario poner en disolución previamente el ^{210}Po . El polonio es soluble en la mayoría de los ácidos minerales. Actualmente la mejor opción consiste en la mineralización previa de la muestra con HNO_3 , por microondas, con la ventaja de obtener una extracción cuantitativa del ^{210}Po (Sánchez-Cabeza y col. 1998), en este caso, la disolución, una vez mineralizada y filtrada, se trata de la misma manera que las muestras de origen acuoso, después de situarla en un medio ácido concentrado en HCl. Un procedimiento de mineralización es el recomendado por la EPA (EPA 3051A). Otros procedimientos de separación o concentración del polonio se basan en el uso previo de resinas de intercambio usando éteres corona o resinas para estroncio, con la finalidad de separar el ^{210}Po del ^{210}Pb (Vajda y col. 1997; Vrecek y col. 2004). Sin embargo el tratamiento de las muestras en este caso es mucho más laborioso, lento y caro que los basados en la deposición directa sobre las planchetas metálicas. Marley y col. (2000) suelen llevar a cabo un procedimiento para separar el ^{210}Po del ^{210}Pb basado en la extracción con membranas Empore 3M que captan el polonio, dejando el plomo en la disolución. Estas membranas, una vez secas y acondicionadas, se introducen en el equipo de medida, las eficiencias del conteo llegan a ser del 18%. Fleer y Bacon (1984) separan el ^{210}Po de una matriz de aguas marinas acidificadas con HCl, mediante coprecipitación con el quelato formado entre el cobalto y el amonio ditiocarbamato pirrolidina (APDC). Posteriormente es tratado y se determina mediante espectrometría alfa de una plancheta de plata con el polonio depositado.

Como técnicas alternativas a la espectrometría alfa para la medida de ^{210}Po , también se ha usado centelleo líquido (Vajda y col. 1997, Veronneau y col. 2000, Kim y col. 2001, Blanco y col. 2004) o aurradiografías (Taylor y col. 1964). Las técnicas de centelleo líquido pueden presentar interferencias en las medidas, y una resolución menor que en espectrometría alfa con detectores de semiconductor, por lo que se requiere un procesado mayor de las muestras para separar el radionucleido de interés, que mejoren la eficiencia de detección.

4.1.4. FUNDAMENTOS DE ESPECTROMETRÍA ALFA.

La espectrometría alfa se basa en la medida de las partículas alfa que llegan a un detector, situado en una cámara sometida a vacío (inferior a 1 torr). Cuando las partículas alfa llegan al detector, se produce una señal electrónica que es captada por un Analizador Multicanal (MCA), que genera un espectro digital en el que se reparten las partículas detectadas en función de su energía. Este espectro es analizado y representado con el software adecuado en una computadora.

Las partículas alfa emitidas son monoenergéticas, en un intervalo entre 4-6 MeV. La probabilidad de transición es exponencialmente dependiente de la energía de excitación, por lo que solo se excitarán los estados más bajos de energía.

La sistemática de la desintegración alfa es estudiada a través de la Ley de Geiger-Nuttall, que básicamente indica que los emisores alfa con energías de desintegración altas presentan vidas medias cortas y viceversa.

La teoría de la emisión alfa fue desarrollada por Gamow, Condon y Gurney. Supone que la partícula α se encuentra preformada en el interior del núcleo, moviéndose en una región delimitada por el núcleo. La emisión se produce por efecto túnel a través de dicha barrera de potencial. La constante de desintegración (λ) dependerá de la frecuencia con que las partículas α golpean la barrera de potencial y de la probabilidad de transmisión a través de la barrera.

La energía del decaimiento alfa, Q , puede ser calculada a partir de las masas atómicas de los reactivos y productos, debido a que la energía del enlace corresponde a la diferencia de masas entre los reactivos y productos (Choppin y Rydberg, 1980):

$$Q = (M_{\text{padre}} - M_{\text{hijo}} - M_{\text{He}}) \cdot 931.48 \text{MeV} \cdot \text{uma}^{-1} \quad (4.1)$$

Donde M_{padre} es la masa atómica del radionucleido padre, M_{hijo} la del radionucleido hijo, y $M(\text{He})$ la de la partícula alfa.

Esta energía de decaimiento se reparte en dos contribuciones: la energía cinética que el radionucleido hijo ha adquirido, E_{hijo} , y la energía de la partícula alfa, E_{α} :

$$E_{\alpha} = \frac{M_{\text{hijo}} \cdot Q}{M({}^4_2\text{He}) + M_{\text{hijo}}} \quad (4.2)$$

$$E_{\text{hijo}} = \frac{M({}^4_2\text{He}) \cdot Q}{M({}^4_2\text{He}) + M_{\text{hijo}}} \quad (4.3)$$

Debido a sus características, este tipo de radiación pierde rápidamente su energía por colisión con otros materiales o moléculas presentes en el ambiente. Por ello, cualquier medio físico que exista entre el material emisor alfa y el detector va a absorber parte de la energía. Estas características de atenuación, que se manifiestan tanto en la propia muestra como en el espacio entre la muestra y el detector, así como en el propio volumen activo del detector, provocan una asimetría característica en la forma de los picos del espectro alfa.

La presencia de aire dentro de la cámara del espectrómetro puede ser una fuente de contaminación. Sill y Olsen (1970) dan cuenta de la forma en la que la densidad del aire ρ influye en la disminución de las cuentas asignadas al fondo. La densidad se ha controlado a través de la presión, utilizando la siguiente ecuación para el aire seco:

$$\rho(\mu\text{g}/\text{cm}^3) = \frac{1293P(\text{mmHg})}{760[1+0.0036T(^{\circ}\text{C})]} \quad (4.4)$$

La relación entre la presión y la distancia entre la muestra y el detector, para obtener una densidad del aire concreta vienen dadas en gráficas como la que se muestra en la Fig 4.2. Es necesario disponer de un sistema de control de la presión de vacío en el interior de la cámara del espectrómetro, para evitar la pérdida de eficiencia y el aumento del fondo.

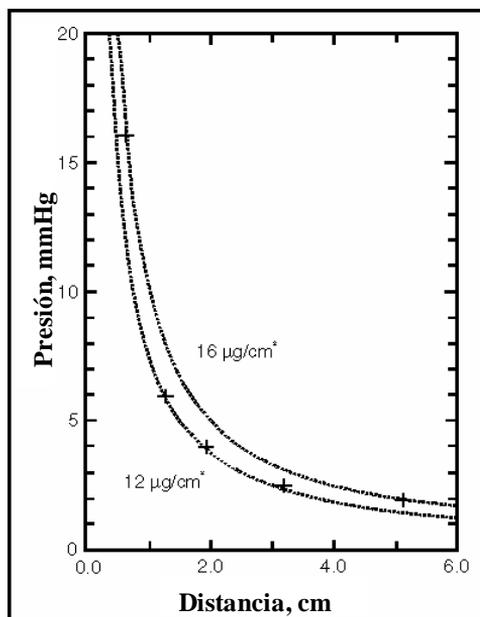


Fig. 4.2. Relación entre la presión del aire y la distancia para producir una densidad de 12 y 16 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Sill y Olsen, 1970).

Inicialmente, para la detección de partículas alfa se utilizaban las cámaras de ionización. Actualmente, el uso de materiales semiconductores como detectores de radiación, ha cambiado totalmente la espectrometría de partículas cargadas. Los detectores más ampliamente usados son los PIPS (Planar Implanted Pasivated Silicon) y los SSB (Silicon Surface Barriers). La elección del detector en medidas de radiactividad ambiental es fundamental, ya que la distancia entre la muestra y éste va a ser pequeña para aprovechar un mayor ángulo sólido y perder la menor energía posible. En este sentido los detectores PIPS presentan una ventana de la mitad de grosor que el SSB, mayor estabilidad a los cambios de temperatura y un menor y más estable ruido de fondo.

Debido a que muchos isótopos tienen emisiones α de energías muy parecidas, es necesaria la aplicación de métodos de separación radioquímica para evitar interferencias entre los múltiples emisores. Es esencial además obtener muestras de un grosor mínimo con el fin de evitar los procesos de autoabsorción.

Los factores principales que afectan la medida, y que han de ser controlados, son los siguientes:

- Instrumentales:

- Fondo del sistema
 - Estabilidad del equipo
 - Calibración (eficiencia de la detección)

- Muestras:

- Eficiencia del proceso de preparación de la muestra
 - Actividad de las propias muestras
 - Radionucleido a controlar (energía, probabilidad de emisión).

Es necesaria, la validación del procedimiento, y la determinación de las condiciones de mínima variabilidad de los valores que pueden influir en el resultado final.

4.2. OBJETIVOS

El objetivo de este capítulo es determinar la presencia de radionucleidos en suelos de cultivo, demostrando que su presencia es debida fundamentalmente al uso de fertilizantes de síntesis.

1. Caracterización radiológica mediante espectrometría gamma de los suelos y fertilizantes empleados.
2. Análisis y determinación de componentes iónicos en lixiviados de suelos.
3. Puesta a punto de un método para la determinación de ^{210}Po mediante espectrometría alfa.
4. Preparación de muestras para el análisis de ^{210}Po
5. Medida de las muestras mediante espectrometría alfa.
6. Valoración de los resultados mediante tratamiento estadístico.

4.3. MATERIALES Y REACTIVOS

4.3.1. EQUIPOS

El equipo utilizado para la determinación del ^{210}Po mediante espectrometría alfa consiste en un sistema de espectrometría alfa Alpha Analyst A450-18AM 7401VR fabricado por Canberra. Está compuesto por tres módulos, cada uno consta de dos cámaras de vacío, en cada una de las cuales se ha instalado un detector semiconductor de implantación iónica PIPS, 450 mm^2 de área activa y con una resolución certificada de 18keV , estimada para la emisión alfa de la emisión a 5.4856 MeV del ^{241}Am , a una distancia entre la muestras y el detector de 15mm . Todos los módulos se encuentran acoplados a preamplificadores de bajo ruido, amplificadores, conversores analógico - digitales y a un analizador multicanal DSA 2000 que genera el espectro (Fig. 4.3).

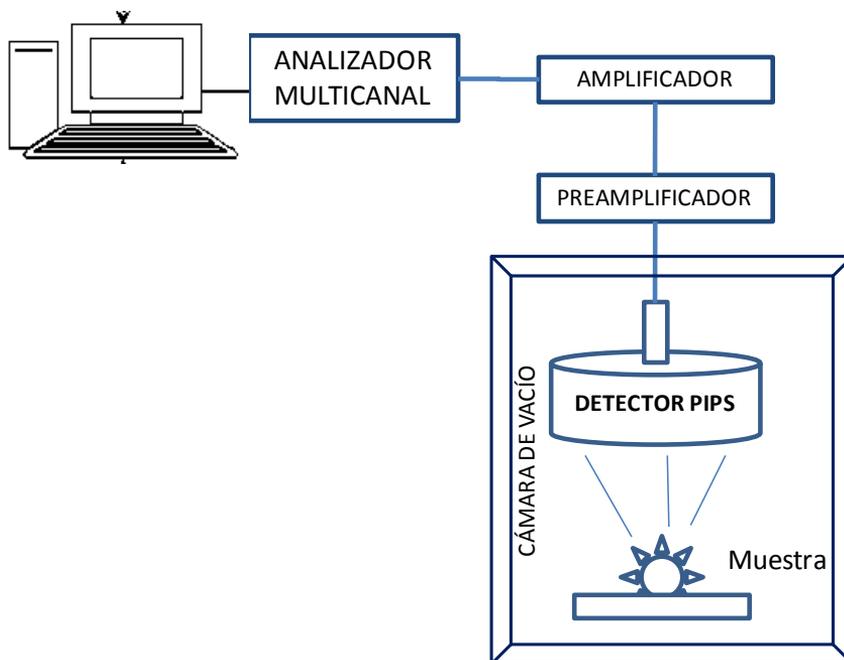


Fig. 4.3. Esquema del espectrómetro alfa utilizado, con detectores PIPS

Las medidas por espectrometría gamma se realizaron con el detector coaxial tipo n-HPGe, de germanio hiperpuro y geometría 4π , modelo GC 4019 de Canberra, descrito en el capítulo anterior (apartado 3.4.1).

Para la determinación de los componentes iónicos mayoritarios se empleó un Cromatógrafo de Intercambio Iónico, IEC, con detector de conductividad Waters 431, inyector Waters 717 plus autosampler y bomba Waters 590 programable HPLC. Las columnas utilizadas fueron IC Pack A para aniones e IC Pack C M/D para cationes mono y divalentes.

4.3.2. MATERIALES, REACTIVOS Y PATRONES

4.3.2.1. MATERIALES

- Balanza analítica de precisión 10^{-4} g, modelo Ohaus Explorer.
- Termómetro de inmersión, de precisión $\pm 1^\circ\text{C}$, de marca Terinber.
- Placas calefactores de marca Selecta para calefacción y agitación magnética.
- Discos de níquel de pureza no inferior a 99.95%, 440mm^2 de superficie y espesor 0.125mm, cortados a partir de níquel laminado proporcionado por Goodfellow.

4.3.2.2. REACTIVOS Y PATRONES

- Disoluciones de ^{210}Pb certificadas y discos de ^{241}Am patrón, proporcionados por CIEMAT.
- Patrones de iones y componentes de la fase móvil para cromatografía, de calidad Suprapur, de la marca Merck.
- Agua desionizada con un sistema de purificación Millipore, que garantiza una resistividad de $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ a 20°C , y filtrada con un filtro de $0.22\ \mu\text{m}$ Milipack 40, de Millipore.
- Disoluciones de HNO_3 (pureza min. 65%), HCl (37%) y acetona (pureza min 99.5%) de calidad para análisis, para acondicionar los discos de níquel.

- Ácido de calidad para análisis.
- Las fases móviles se prepararon de la manera explicada en el capítulo anterior. Tanto las fases móviles, como las disoluciones patrón y muestras fueron filtradas previamente a su uso, con filtros de nylon de tamaño de poro de 0.2 μm .

4.3.2.2. MUESTRAS

4.3.2.2.1. Muestras de fertilizantes

Se utilizaron tres tipos de fertilizantes: a) de síntesis industrial NPK 8:24:8, b) fertilizante orgánico de gallinaza y c) lodo seco de depuradora. El primero de ellos fue obtenido en un centro comercial, el segundo adquirido a una empresa suministradora de fertilizantes de origen animal y el tercero proporcionado por la EDAR de Valladolid.

4.3.2.2.2. Muestras de suelos para la caracterización radiológica

Se seleccionaron suelos provenientes de tres fincas situadas en el término municipal de San Esteban de Gormaz (Soria), en las que se realizaban distintos tipos de tratamientos con fertilizantes.

4.3.2.2.3. Muestras de suelo para lixiviados

Los suelos utilizados para estas experiencias, fueron obtenidos de un terreno en el término municipal de Tudela de Duero (Valladolid). No había sido abonado en, al menos, 10 años.

Se tomaron recipientes cilíndricos de 0.5 m de altura y 0.4 m² de base de, se rellenan con la misma cantidad de un único suelo, previamente homogeneizado. Los recipientes tienen en su base un sistema para la recogida del lixiviado. Dichos recipientes fueron sometidos a dos regímenes de riego por goteo distintos: 3 l·m⁻² (0.8 ml·min⁻¹) y 6 l·m⁻² (1.6 ml·min⁻¹) hasta obtener el volumen de lixiviado necesario para realizar las medidas. Los lixiviados

recogidos fueron homogeneizados por agitación vigorosa, y cada muestra se separó en dos partes, una destinada a la determinación de iones, y la otra fracción, para el análisis del ^{210}Po .

Los recipientes fueron identificados en función del fertilizante empleado:

- A. Abono ecológico compuesto por gallinaza deshidratada
- B. Lodo de depuradora desecado
- C, D, E. Fertilizante de síntesis, comercial, tipo NPK 8:24:8
- F. Dos muestras sin tratar, para conocer el efecto del fondo

El fertilizante NPK fue aplicado a distintos recipientes en tres concentraciones distintas:

- C. la recomendada para el cultivo del cereal
- D. el doble de la concentración recomendada
- E. en una concentración cinco veces inferior a la recomendada

Los detalles de los distintos tratamientos se recogen en la tabla 4.6.

Tabla 4.6. Fertilizantes, cantidades y dosis de riego aplicados

Muestras	Fertilizante añadido	Cantidad añadida ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$)	Irrigación ($\text{l}\cdot\text{m}^{-2}$)
1A	Gallinaza	2.5	3
1B	Lodo de Depuradora	2.5	3
1C	Comercial NPK 8:24:8	0.5	3
1D	Comercial NPK 8:24:8	1.0	3
1E	Comercial NPK 8:24:8	0.1	3
1F	Ninguno	0	3
2A	Gallinaza	2.5	6
2B	Lodo de Depuradora	2.5	6
2C	Comercial NPK 8:24:8	0.5	6
2D	Comercial NPK 8:24:8	1.0	6
2E	Comercial NPK 8:24:8	0.1	6
2F	Ninguno	0	6

4.4. EXPERIMENTAL

4.4.1. ANÁLISIS DE RADIONUCLEIDOS EN SUELOS POR ESPECTROMETRÍA GAMMA

Se realizaron análisis del contenido de radionucleidos en suelos de cultivo, para observar su perfil radiactivo. El tratamiento de muestras es idéntico que el realizado para el análisis de radionucleidos en lodos de depuradora, por espectrometría gamma, ya explicado anteriormente.

4.4.2. DETERMINACIÓN DE COMPONENTES IÓNICOS EN LIXIVIADOS DE SUELOS POR CROMATOGRFÍA IÓNICA.

La determinación del contenido en aniones y cationes alcalinos y alcalinotérreos en las muestras de aguas lixiviadas se llevó a cabo mediante cromatografía de intercambio iónico, utilizando los mismos métodos y condiciones instrumentales que las usadas en el capítulo anterior para los análisis de componentes iónicos en las aguas residuales de entrada y salida.

4.4.3. PUESTA A PUNTO DE UN MÉTODO PARA DETERMINAR ^{210}Po MEDIANTE ESPECTROMETRÍA ALFA.

La determinación de ^{210}Po en muestras de suelos, fertilizantes y aguas se realizó mediante la detección y cuantificación por espectrometría alfa, del radionucleido de interés, tras ser éste depositado en unos discos de níquel previamente acondicionados. Para ello es necesario poner a punto el método de medida del ^{210}Po por esta técnica.

4.4.3.1. SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE MEDIDA

Los parámetros a tener en cuenta para la detección por espectrometría alfa son:

- Potencial impuesto al detector (V). Este factor es fijo en nuestras experiencias, $V=40$ voltios; recomendación del fabricante del equipo.
- Presión impuesta a la cámara del espectrómetro. La presión óptima es de 0.5 torr. Presiones menores no conducen a mejores resultados e incrementan el tiempo de medida. Presiones mayores no las permite el equipo.
- Distancia entre la muestra y el detector. La cámara de muestra tiene una serie de ranuras para colocar las muestras a ciertas distancias del detector. La distancia óptima de colocación de los discos es de 0.46cm. A distancias mayores se pierde eficiencia en la medida y a distancias menores hay riesgos de contaminación.
- Actividad de la muestra. Este factor se encuentra relacionado con la concentración de polonio en el disco, y con la posibilidad de que la deposición de varias capas de átomos provoquen variaciones de la eficiencia por motivos de autoabsorción de la emisión por la propia muestra.

4.4.3.2. CALIBRACIÓN EN ENERGÍA

El ^{210}Po es un radionucleido emisor alfa puro, con dos emisiones, a energías 5.304 MeV (100 %) y a 4.517 MeV ($1.22 \cdot 10^{-3}$ %).

Dadas unas condiciones de medida, la relación que existe entre la energía de emisión de partículas alfa y el canal donde se sitúa el máximo del pico correspondiente en el espectro, es lineal.

Se ha determinado la relación energía – canal para cada detector, usando discos de acero inoxidable con cantidades conocidas de radionucleidos: ^{210}Pb (100 % a 3.720 MeV) y ^{241}Am (85 % a 5.486 MeV y 13 % a 5.442 MeV).

4.4.3.3. CALIBRACIÓN EN EFICIENCIA

La eficiencia de detección es un parámetro imprescindible para la cuantificación del radionucleido de interés. Se calcula la eficiencia para cada uno de los detectores empleados, utilizando los mismos discos patrón empleados para la calibración en energía, que disponen una actividad conocida. La eficiencia se puede calcular utilizando la fórmula siguiente:

$$\varepsilon = 100 \times \frac{N}{A \times \tau} \quad (4.5)$$

Donde ε es la eficiencia de la detección, N es el número de cuentas netas obtenidas tras medir la muestra patrón de actividad A (Bq) durante un tiempo τ (en segundos). Esta eficiencia, es $\varepsilon = 16.1 \pm 1.3\%$ para el ^{210}Po

Coincide con el valor de la fracción de ángulo sólido subtendido entre la fuente y el detector (Vioque y col., 2002), por lo que se puede afirmar que toda partícula que llega al detector es detectada y analizada, es decir, que la eficiencia intrínseca de los detectores PIPS es del 100%.

Una vez obtenidos los valores de la eficiencia de detección para cada detector, se puede proceder a determinar el rendimiento químico del proceso de preparación de las muestras (R_q), usando muestras de actividad conocida en ^{210}Po . El rendimiento químico se calcula mediante la fórmula siguiente:

$$R_q = \frac{N_p - F_p}{\tau \times \varepsilon \times A_p} \quad (4.6)$$

Donde:

N_p es el número de cuentas del pico del ^{210}Po

F_p es el número de cuentas del fondo en la misma ventana energética que para el ^{210}Po

A_p es la concentración real de ^{210}Po en la muestra a medir, en Bq

τ es el tiempo de medida

ε es la eficiencia de recuento del detector en tanto por uno

4.4.3.4. MEDIDA DE LA ACTIVIDAD DE ^{210}Po EN LAS MUESTRAS

Una vez fijadas todas las condiciones y evaluada la eficiencia de detección y el rendimiento químico, se puede aplicar el método a las muestras reales. La actividad del isótopo ^{210}Po en cada muestra se determina usando la siguiente expresión:

$$A = \frac{N-F}{\tau \times \varepsilon \times R_q} \quad (4.7)$$

Donde:

N es el número de cuentas en la ventana seleccionada

F es el número de cuentas del fondo del detector en la misma ventana

τ es el tiempo de medida de la muestra

ε es la eficiencia de detección, expresada en tanto por uno

R_q es el rendimiento químico de preparación de la muestra, en tanto por uno.

4.4.3.5. ELECCIÓN Y ACONDICIONAMIENTO DE LOS DISCOS DE NÍQUEL

En este trabajo hemos probado con discos de cobre y de níquel. El cobre presenta el inconveniente de que la eficiencia en la deposición del polonio es del orden de un 20% menor que la del níquel Rieth y col. (2003). Esto parece lógico si consideramos la diferencia entre los potenciales normales de los sistemas del polonio con respecto al cobre y níquel, que son los siguientes: $E^\circ (\text{Po}^{+2} / \text{Po}) = +0.65 \text{ V}$ ($\text{pH} = 0$); $E^\circ (\text{Ni}^{+2} / \text{Ni}) = -0.23 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cu}^{+2} / \text{Cu}) = +0.34 \text{ V}$.

La geometría y dimensiones de la plancha donde se efectúa la deposición influyen en el proceso. La geometría y dimensiones elegidas para las planchas de níquel han sido: discos de 440 mm^2 de superficie. El proceso de

acondicionamiento es fundamental, y se ha de tener especial cuidado de que la superficie quede lisa; de esta manera se evita la aparición de rugosidades, ya que estas dan lugar a pérdidas en la eficiencia de la detección por el frenado de las partículas alfa.

Para facilitar el proceso de reducción del polonio en el níquel, es necesario eliminar las impurezas que puedan encontrarse presentes en el disco. Esto se hace mediante un proceso de acondicionamiento de los discos de níquel consistente en el decapado del disco con ácido nítrico.

A continuación se describen los pasos seguidos para el acondicionamiento de la plancheta:

- I.-** Se decapa el disco frotando con un paño humedecido con HNO_3 al 10% para eliminar impurezas de metales y adsorciones en la superficie del níquel.
- II.-** Se lava con una pequeña cantidad de acetona, para eliminar los restos de ácido.
- III.-** Se deja secar a temperatura ambiente, en un desecador

4.4.3.6. DEPOSICIÓN DEL POLONIO SOBRE LOS DISCOS DE NÍQUEL

- 1.** Se toman aproximadamente 100g de muestra líquida, se añade 0.1g de ácido ascórbico y 10ml de HCl concentrado.
Las principales causas de interferencias químicas que pueden presentarse son debidas a la competencia en la reducción sobre el disco de elementos con un potencial mayores o similares a los del sistema Po^{+2}/Po . En los suelos, son principalmente debidas a Fe^{+3} , por lo que su interferencia se eliminan mediante la adición de ácido ascórbico, que reduce el Fe^{+3} a Fe^{+2} .

2. Se calienta la disolución hasta una temperatura de unos 55°C.
3. El disco de níquel, acondicionado, se sumerge en la disolución anterior durante 2h 40 min., con agitación constante. La agitación se lleva a cabo con un agitador magnético evitando salpicaduras. La consecuencia de una agitación insuficiente es la posible adsorción de sales de radio sobre la superficie del disco, lo cual conlleva efectos de contaminación en la cámara de detección por parte del radio y de su descendiente el radón. Para facilitar una deposición homogénea en el disco de níquel, se introdujo éste en posición vertical dentro de la disolución (Fig. 4.4).

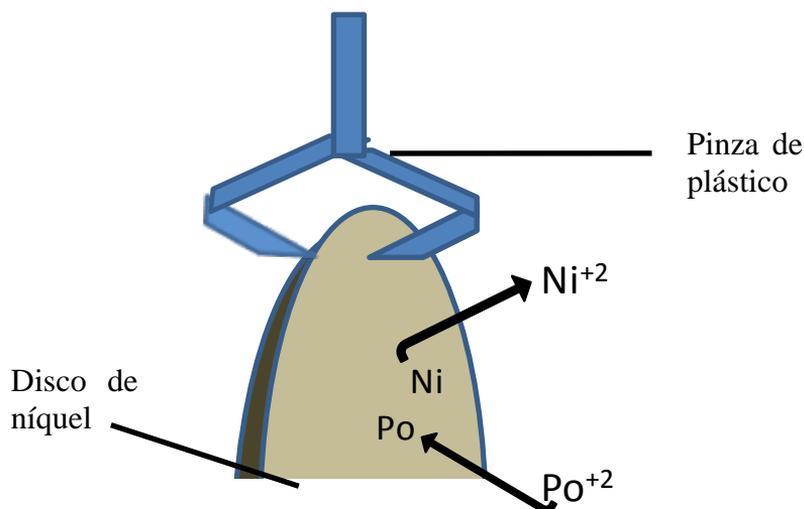


Fig. 4.4. Esquema del proceso de deposición del polonio en el disco de níquel.

El tiempo de exposición del disco a la disolución que contiene polonio es otro de los factores que influyen en la eficiencia de la deposición, ya que cuanto mayor sea éste, más probabilidad habrá de que el polonio sea depositado. En la tabla 4.7 y en la fig 4.5 se muestran los resultados de la eficiencia de la deposición del polonio en función del tiempo, en discos de níquel. Pasadas 2h

40min se puede considerar que la eficiencia en la deposición no varía significativamente. Para el tiempo de deposición elegido, de 2h y 40 minutos, la eficiencia del proceso de deposición es de 77%.

Tabla 4.7. Eficiencia de la deposición de Po en función del tiempo

t (horas)	%eficiencia
0:00	0
1:00	14
1:30	36
1:30	36
2:00	61
2:30	75
2:40	77
3:00	78

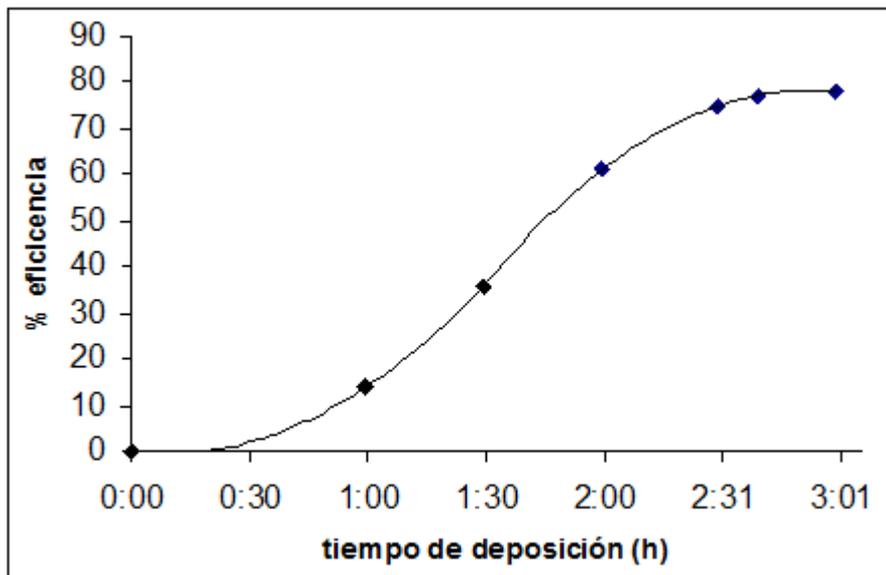


Fig. 4.5. Representación gráfica de los datos de la tabla 4.7.

4. Una vez transcurrido el tiempo, se extrae el disco de la disolución, y se lava primero con pequeñas cantidades de agua desionizada y después con acetona. Se deja secar a temperatura ambiente y se introduce en el compartimiento de muestras del espectrómetro alfa.
5. Se hace vacío dentro de la cámara, hasta una presión menor de 0.5 mm Hg, y se comienza a determinar el contenido en ^{210}Po en el disco. El tiempo de contaje depende de la actividad de la muestra. Para obtener suficientes cuentas, el tiempo de cada medida se encuentra entre 150000 – 300000s (2 – 4 días). En el anexo 2 se muestran algunos espectros alfa obtenidos.

4.4.3.7. TOMA Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE SUELOS Y FERTILIZANTES PARA EL ANÁLISIS DE ^{210}Po

Se pesan alrededor de 0.50 g de muestra seca y pulverizada y se transfieren al reactor de teflón con ácido nítrico concentrado y añadiendo más ácido hasta un volumen total de 10 ml. La muestra se calienta en el horno de microondas según las especificaciones de la norma EPA 3051A (4000 W de potencia durante 10 minutos y temperatura 175 °C). Tras enfriar, se transfiere la suspensión a un matraz de 50 ml enrasando con agua. Se filtra la suspensión a través de filtros de 0,45 μm , y se almacena el líquido en tubos de polietileno. Entre cada tanda de muestras, se intercalaba una etapa de lavado con 5ml de ácido nítrico concentrado.

Para la determinación de Po, la disolución resultante, se trató con 2 ml de ácido sulfúrico concentrado hasta la aparición de humos blancos, para garantizar la eliminación de los nitratos y se diluyó y filtró como antes, enrasando a volumen conocido.

4.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.5.1. LÍMITES CARACTERÍSTICOS DEL MÉTODO DE ANÁLISIS DE ^{210}Po

Para la determinación de la sensibilidad del método de análisis de ^{210}Po mediante espectrometría alfa, hemos calculado el límite de detección del procedimiento, en base a los criterios de Currie (2004). Se fundamenta en la resolución de un test de hipótesis en el que se trata de decidir si la muestra no tiene actividad (hipótesis nula) o, de lo contrario, sí que tiene (hipótesis alternativa). Se considera la probabilidad de cometer error de primera o segunda clase, es decir, obtener respectivamente falsos negativos y positivos. En este sentido, Currie define el Nivel Crítico, L_C , como la mínima cantidad de mensurando que debe existir en una muestra para poder rechazar la hipótesis nula y tomar como cierta la alternativa. Por otro lado, se define el Límite de Detección, L_D , como la menor cantidad de mensurando detectable necesaria para admitir como válida la hipótesis nula. Las expresiones matemáticas de estos valores son las siguientes:

$$L_C = K_\alpha \sigma_0 \quad (4.8)$$

$$L_D = L_C + K_\beta \sigma_D \quad (4.9)$$

Siendo:

K_α, K_β : cuantiles de la distribución normal estándar correspondientes a la probabilidad α y β , sus valores son: $K_\alpha = K_\beta = 1.645 = K$ para $\alpha = \beta = 0.05$

σ_0 : desviación estándar de la señal en ausencia de analito.

σ_D : desviación estándar de la señal en el límite de detección

Estos límites, se pueden expresar en términos de la tasa de cuentas detectadas en el blanco por el espectrómetro, r_b . Teniendo en cuenta además los tiempos de medida y los factores que pueden afectar a la detección (eficiencia de conteo, probabilidad de emisión, etc.).

$$L_C = \frac{K_\alpha}{P \cdot \varepsilon \cdot m} \cdot \sqrt{r_b \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_b} \right)} \quad (4.10)$$

$$L_D = 2L_C + \frac{K^2}{P \cdot \varepsilon \cdot m} \quad (4.11)$$

De esta manera, el límite de detección calculado para nuestro método: $L_D = 2.6 \pm 0.2 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$

4.5.2. ANÁLISIS

4.5.2.1. FERTILIZANTES

Los resultados obtenidos de la realización de los análisis de los tres fertilizantes por **espectrometría gamma** para los radionucleidos más habituales, se detallan en la tabla 4.8.

De los resultados de la tabla se deduce que el que tiene mayor presencia de radionucleidos es el fertilizante NPK 8:24:8, siguiéndole después, en concentración mucho más baja los lodos de depuradora, y por último el abono de gallinaza (ecológico) es el que menos contenido en radionucleidos presenta. En ninguno de los fertilizantes se ha encontrado actividad debida a radionucleidos artificiales: el ^{131}I presente en los lodos de depuradora ya había decaído en su totalidad cuando fue aplicado (actividad menor que $1 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Los resultados de la determinación de ^{210}Po en estos fertilizantes, mediante **espectrometría alfa**, son los siguientes: NPK: $260.2 \pm 32.4 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$; gallinaza (ecológico): $9.1 \pm 1.8 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$; lodo EDAR: $21.4 \pm 3.6 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Tabla 4.8. Concentración de radionucleidos en fertilizantes ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Fertilizante :	Lodo EDAR	NPK 8:24:8	Gallinaza
Radionucleido:			
^{238}U	73.3 ± 9.7	1026.7 ± 27.9	6.7 ± 4.8
^{226}Ra	14.0 ± 1.4	346.9 ± 44.8	13.4 ± 0.6
^{214}Pb	< 1	402.1 ± 42.1	14.4 ± 0.9
^{214}Bi	< 1	346.1 ± 2.4	12.4 ± 0.9
^{210}Pb	49.7 ± 5.2	483.5 ± 12.9	6.2 ± 4.9
^{232}Th	27.5 ± 1.9	9.3 ± 0.9	7.1 ± 1.4
^{224}Ra	21.9 ± 1.9	< 1	4.6 ± 0.5
^{212}Pb	< 1	6.5 ± 0.3	7.6 ± 0.6
^{212}Bi	< 1	9.3 ± 2.8	0.9 ± 5.3
^{208}Tl	< 1	6.7 ± 0.6	6.5 ± 1.2
^{40}K	215.5 ± 22.1	1887.1 ± 26.1	572.2 ± 16.2
^{131}I	$323 \pm 130^*$	< 1	< 1

* Concentración a día de salida de la EDAR

4.5.2.2. LIXIVIADOS

Los resultados de los análisis se muestran en la tabla 4.9. En ella se recogen para cada muestra, los valores de la concentración de aniones y cationes expresados en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de lixiviado filtrado. En cuanto a los radionucleidos, únicamente se mide el ^{210}Po porque la concentración de los demás en la disolución no permitía su determinación por espectrometría gamma.

Tabla 4.9. Resultados experimentales del análisis de iones (en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) y de la actividad debida al ^{210}Po en los lixiviados (en $\text{mBq}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Muestra/ componente	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	²¹⁰ Po
1A	18.1	28.6	39.6	6.8	1.9	12.0	12.0	73.8	17.5 ± 0.5
1B	17.8	30.3	40.3	6.1	0.4	10.7	11.6	68.8	17.8 ± 0.5
1C	55.5	74.5	67.7	6.6	0.4	17.8	18.6	107.8	16.8 ± 0.5
1D	94.3	123.8	97.7	8.8	0.8	23.4	23.2	142.3	7.6 ± 0.5
1E	23.7	38.0	43.0	6.4	0.4	11.4	13.4	76.9	17.2 ± 0.5
1F	18.6	22.6	40.3	6.5	0.0	9.5	10.7	61.9	< 2.6
2A	18.3	22.6	40.9	7.9	2.4	14.5	15.6	91.4	17.0 ± 0.5
2B	19.3	29.0	42.1	7.2	0.6	11.5	14.0	80.5	7.9 ± 0.5
2C	58.2	124.4	79.1	9.4	47.3	20.9	28.0	158.3	17.4 ± 0.5
2D	97.6	236.0	103.3	9.9	50.7	24.2	25.3	154.7	8.0 ± 0.5
2E	26.1	46.2	47.8	7.2	6.0	12.9	15.9	91.9	17.3 ± 0.5
2F	18.8	19.8	40.3	6.9	0.5	10.4	11.6	70.4	< 2.6

Estos valores fueron sometidos a un análisis quimiométrico multivariante. Las pruebas realizadas fueron un análisis en componentes principales y un análisis clúster.

En primer lugar, se calculó la matriz de los coeficientes de correlación de Pearson, con los datos normalizados a media cero y varianza igual a uno, con el fin de evitar errores en la clasificación debidas a los diferentes órdenes de magnitud en los valores numéricos. Para 10 grados de libertad y un nivel de significación del 95%, el coeficiente de correlación crítico es $r_{\text{crit}}=0.765$. En este sentido únicamente no superan este valor las observaciones hechas para el ^{210}Po y el NH_4^+ .

De acuerdo al método de análisis en componentes principales, inicialmente la matriz se diagonaliza, para obtener nuevos valores como combinación de los originales. Todos los iones contribuyen en gran medida en la primera de las nuevas variables, excepto el polonio.

La varianza que explica la segunda variable está principalmente correlacionada con este radionucleido. Estas dos nuevas variables explican el 90.9% de la varianza total del sistema. La tercera de las variables explica una varianza correlacionada con el amonio en mayor medida que con el resto de variables (Tabla 4.10). Al realizar una rotación Varimax de los factores, la varianza explicada por la segunda de las variables se corresponde más con el amonio, y la explicada por la tercera, con el polonio. Ahora, las tres nuevas variables rotadas explican un 93.3% de la varianza total.

Tabla 4.10. Cargas de los tres factores principales

Tratamiento	Sin rotación			Rotación Varimax		
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Cl ⁻	0.938	-0.151	0.294	-0.962	0.247	0.088
NO ₃ ⁻	0.956	-0.084	-0.037	-0.806	0.562	0.050
SO ₄ ²⁻	0.966	-0.116	0.215	-0.938	0.325	0.067
Na ⁺	0.927	-0.061	-0.221	-0.635	0.582	0.072
NH ₄ ⁺	0.815	0.099	-0.547	-0.393	0.913	-0.048
K ⁺	0.973	0.042	0.201	-0.910	0.322	-0.084
Mg ²⁺	0.966	0.150	-0.017	-0.773	0.499	-0.147
Ca ²⁺	0.984	0.103	0.021	-0.813	0.474	-0.111
²¹⁰ Po	0.023	0.992	0.100	0.011	0.026	-0.999
Varianza	0.789	0.119	0.059	0.567	0.248	0.118
Acumulada	0.789	0.909	0.968	0.567	0.815	0.933

Las principales propiedades del comportamiento de los fosfatos están relacionadas con el carbonato cálcico en la mezcla fertilizante. Una mayor presencia de CaCO₃ conducirá a un incremento del pH, de tal manera que disminuirá la disolución del fosfato existente en los suelos (Anderson y col. 1985, Robinson y col. 1992). La magnitud de la eliminación del calcio en los lixiviados puede variar en función de factores como las condiciones climáticas, suelo y forma de aplicación del fertilizante (Zapata y Roy, 2004). Por otro lado Habib y col. (1999) encontraron que en un suelo alcalino, concentraciones altas de carbonato calcio pueden conducir a mermas considerables en la efectividad del fosfato.

La capacidad de intercambio iónico de los suelos se encuentra fuertemente relacionada con su textura. Los suelos arenosos tienen una baja capacidad de intercambio iónico, esto provoca una disminución de la solubilidad de los fosfatos, que conduce a una pérdida en la eficiencia del fertilizante desde el punto de vista agronómico. De esta manera la relación entre el amonio y los fosfatos no puede observarse directamente en los lixiviados analizados (el amonio forma parte del contenido de los abonos en forma de nitrato y fosfato).

Al representar en un gráfico los tres factores (Fig. 4.6), el aspecto que más destaca es el aislamiento del ^{210}Po y la separación del amonio del resto de las variables.

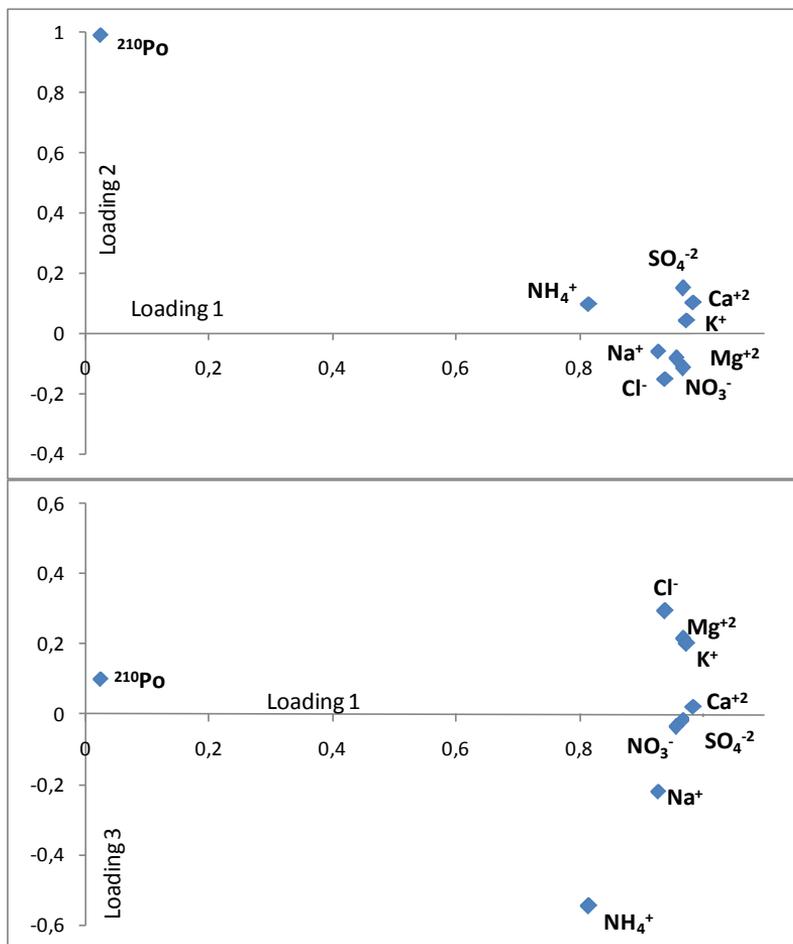


Fig. 4.6 Representación de las cargas de las variables. Se observa un agrupamiento de todas las variables excepto el amonio y el polonio.

Si se atiende a la representación de los lixiviados en función de los Scores, se puede obtener información del tratamiento fertilizante que haya sido aplicado a cada muestra de suelo. En la Fig. 4.7 se observa cómo los lixiviados obtenidos con los suelos abonados con mayor cantidad de fertilizante NPK, originan unos valores menores en el Score 1.

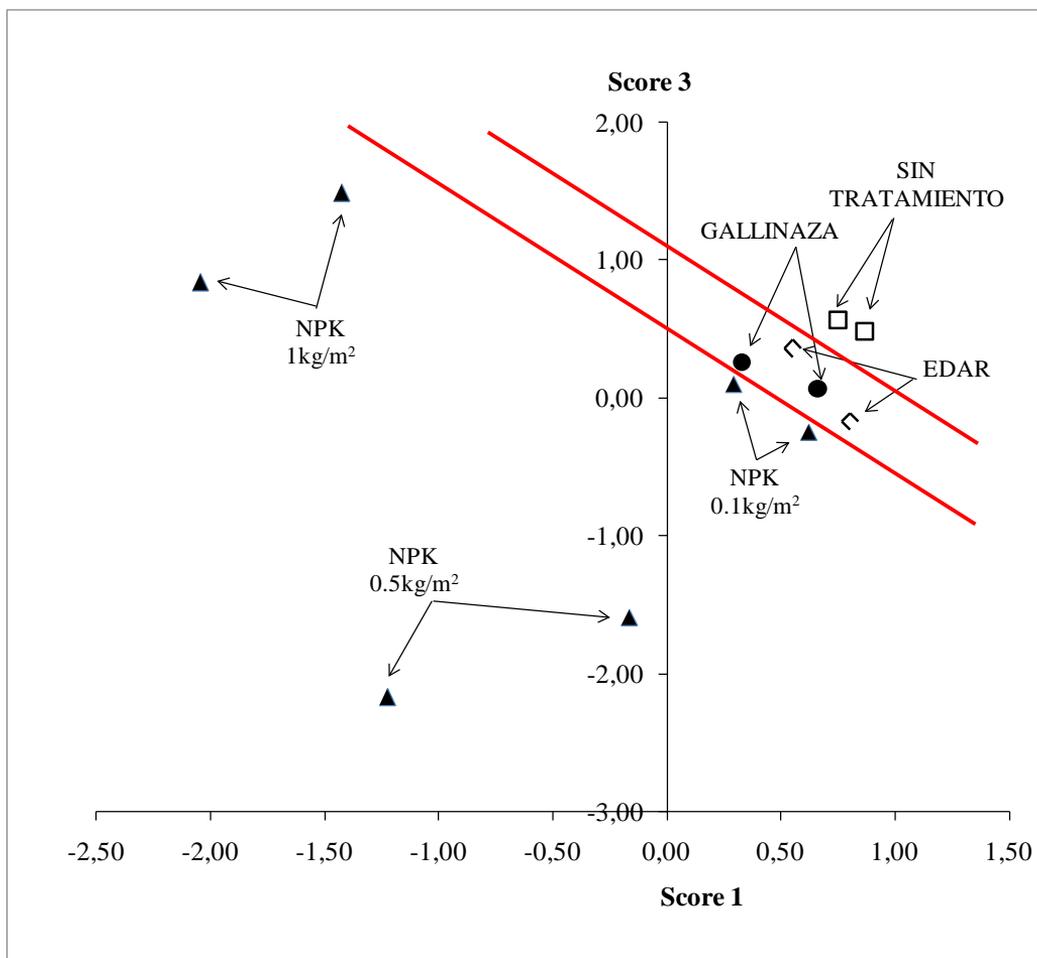


Fig. 4.7. Score 1 vs. Score 3 no rotados, para los diferentes tratamientos del suelo. ▲ fertilizante NPK 8:24:8, ◇ lodo de depuradora, • fertilizante ecológico, □ suelo no tratado.

Estas diferencias son claramente observadas si se representan los scores 1 y 2 correspondientes a las variables rotadas (Fig. 4.8). En este caso se observa que los valores mayores del score 1 se relacionan con unas mayores concentraciones de fertilizante añadidas al suelo. Sin embargo, para los tratamientos con fertilizantes de síntesis en concentraciones cinco veces menores que las recomendadas, no se establece una distinción suficientemente clara respecto a los tratamientos con lodos de depuradora o con gallinaza.

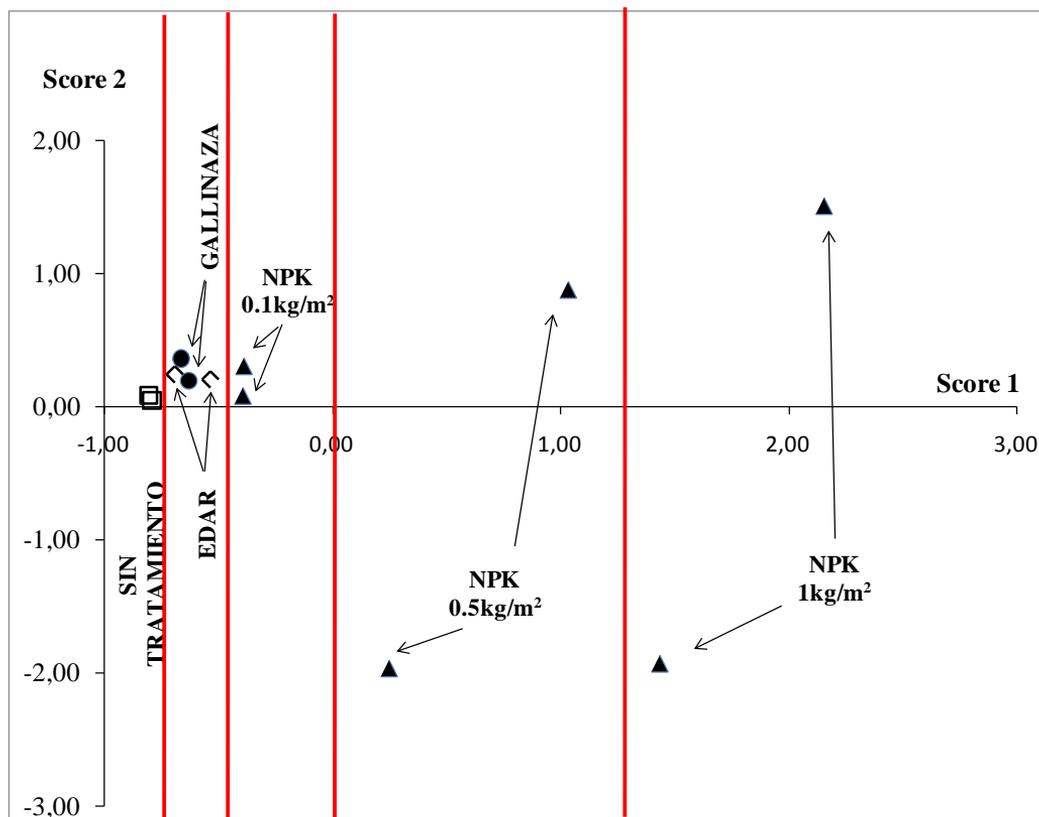


Fig. 4.8. Rotación Varimax. Score 1 vs. Score 2, para los diferentes tratamientos del suelo. ▲ fertilizante NPK 8:24:8, ◇ lodo de depuradora, • fertilizante ecológico, □ suelo no tratado.

El análisis clúster se aplicó a los resultados analíticos, para visualizar la clasificación de los distintos tratamientos a los que el suelo fue sometido. En el dendrograma de la Fig. 4.9, obtenido por el método de enlazamiento completo (distancia de Ward), se observa cómo los tratamientos han quedado ordenados de la siguiente manera: 1) a la izquierda se encuentran las dos muestras de suelos que no fueron abonadas. 2) a la derecha, los suelos abonados con fertilizante de síntesis y 3) en el centro, se observa que no existe una separación clara entre las muestras sometidas a bajas dosis de fertilizante NPK y el tratamiento con gallinaza y lodos.

Similitud

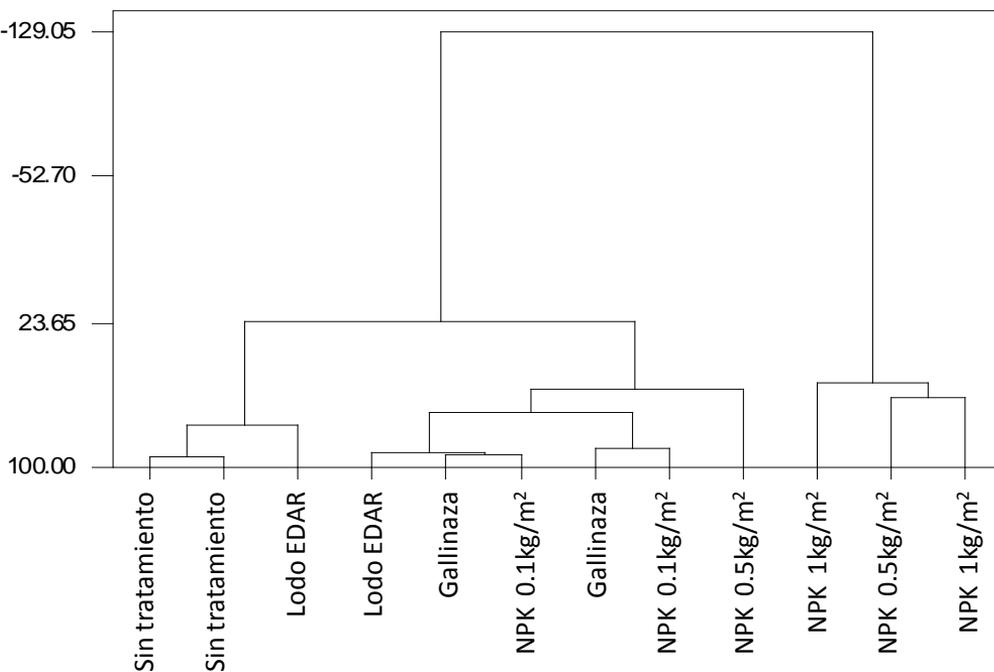


Fig. 4.9. Dendrograma para las muestras, (enlazamiento completo, distancia de Ward).

En el dendrograma de las variables (Fig. 4.10) tanto el polonio como el amonio aparecen en clústeres independientes. Los cationes, excepto el potasio, están agrupados. Los cloruros, sulfato y potasio se encuentran relacionados, ya que se agrupan en el último clúster.

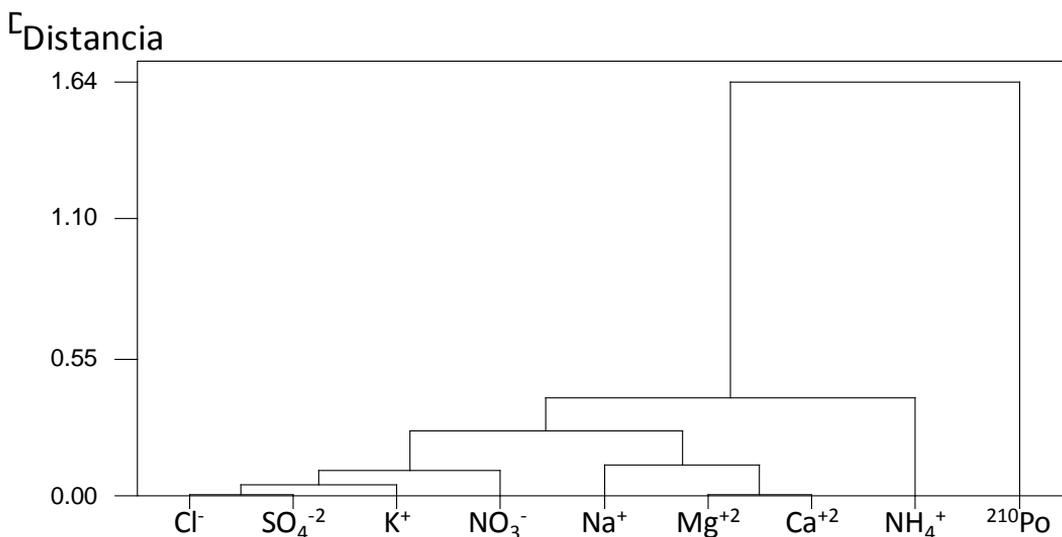


Fig. 4.10. Dendrograma para las variables (enlazamiento completo, distancia de Ward).

4.5.2.3. SUELOS

Los resultados obtenidos para el análisis de radionucleidos en los suelos, por espectrometría gamma y alfa, en el caso del polonio, se reflejan en las tabla 4.11 y 4.12:

Tabla 4.11. Radionucleidos de la serie del ^{238}U , en suelos, en Bq kg^{-1} . Entre paréntesis, las incertidumbres.

Suelo	Abono	^{238}U	^{226}Ra	^{214}Pb	^{214}Bi	^{210}Pb	^{210}Po
Finca A							
AO1	Gallinaza	13.1 (2.3)	37.6 (4.2)	16.1 (0.5)	15.2 (0.5)	19.9 (2.1)	14.8 (2.3)
AS1	NPK	24.3 (2.6)	26.8 (4.9)	17.2 (0.5)	15.4 (0.5)	26.6 (2.7)	8.9 (1.4)
AB1	Sin tratamiento	23.5 (2.5)	6.5 (4.1)	20.1 (0.5)	16.6 (0.5)	20.4 (2.1)	10.2 (1.8)
AO2	Gallinaza	15.1 (2.1)	18.8 (0.4)	20.6 (0.5)	17.1 (0.5)	13.1 (2.1)	12.4 (1.8)
AS2	NPK	15.6 (2.1)	26.1 (3.9)	17.4 (0.5)	15.7 (0.5)	12.2 (1.9)	11.9 (2.1)
AB2	Sin tratamiento	20.5 (2.5)	65.7 (4.7)	19.8 (0.5)	16.6 (0.6)	15.1 (2.1)	5.8 (1.2)
AO3	Gallinaza	22.5 (2.4)	29.7 (4.6)	21.3 (0.6)	18.9 (0.6)	13.9 (2.1)	8.9 (1.8)
AS3	NPK	15.6 (2.2)	19.1 (0.4)	20.7 (0.6)	17.5 (0.6)	22.9 (2.6)	9.3 (1.5)
AB3	Sin tratamiento	21.3 (2.3)	17.0 (0.4)	17.7 (0.5)	16.3 (0.5)	11.7 (1.9)	8.8 (1.6)
Finca B							
BO1	Gallinaza	36.6 (2.9)	25.5 (0.4)	27.4 (0.6)	23.5 (0.6)	25.5 (2.5)	11.2 (2.1)
BS1	NPK	23.2 (2.2)	19.8 (0.3)	21.9 (0.5)	17.7 (0.5)	20.1 (1.9)	9.5 (1.4)
BB1	Sin tratamiento	27.4 (2.3)	26.6 (0.4)	28.4 (0.5)	24.9 (0.5)	11.7 (1.3)	11.6 (2.1)
BO2	Gallinaza	28.9 (2.8)	24.1 (0.4)	25.6 (0.6)	22.7 (0.6)	22.1 (2.5)	14.6 (2.4)
BS2	NPK	25.2 (2.7)	24.2 (0.4)	26.1 (0.6)	22.3 (0.6)	33.9 (2.5)	< 2.6
BB2	Sin tratamiento	26.1 (2.1)	24.6 (0.3)	26.2 (0.5)	22.9 (0.5)	26.4 (1.9)	15.2 (2.5)
BO3	Gallinaza	26.9 (2.8)	22.1 (0.4)	22.9 (0.6)	21.2 (0.6)	20.7 (2.4)	36.4 (4.9)
BS3	NPK	27.1 (2.7)	24.7 (0.4)	27.1 (0.6)	22.2 (0.6)	28.6 (2.4)	17.8 (2.5)
BB3	Sin tratamiento	21.7 (2.6)	23.8 (0.4)	26.4 (0.6)	21.1 (0.6)	27.7 (2.4)	4.7 (0.7)

Tabla 4.12. ^{137}Cs , ^{40}K y radionucleidos de la familia del ^{232}U en suelos en Bq kg^{-1} (incertidumbre)

Suelo	Abono	^{232}Th	^{224}Ra	^{212}Pb	^{212}Bi	^{208}Tl	^{137}Cs	^{40}K
Finca A								
AO1	Gallinaza	20.2 (0.9)	18.7 (2.8)	22.4 (0.3)	23.1 (3.1)	18.3 (0.7)	3.2 (0.2)	317.8 (7.6)
AS1	NPK	23.3 (1.1)	21.1 (3.4)	22.5 (0.4)	25.9 (2.8)	18.9 (0.7)	3.2 (0.2)	326.8 (8.1)
AB1	Sin tratamiento	23.9 (0.9)	24.9 (3.3)	26.9 (0.4)	26.8 (2.7)	21.6 (0.7)	2.9 (0.2)	387.3 (8.4)
AO2	Gallinaza	23.5 (1.1)	24.1 (3.6)	23.1 (0.4)	17.7 (2.9)	19.4 (0.7)	3.2 (0.2)	341.7 (8.1)
AS2	NPK	19.6 (0.9)	26.1 (2.9)	21.6 (0.4)	24.2 (2.7)	16.8 (0.7)	2.9 (0.2)	305.1 (7.3)
AB2	Sin tratamiento	20.8 (0.9)	29.6 (2.9)	24.7 (0.4)	23.5 (2.7)	19.4 (0.7)	3.3 (0.2)	338.4 (7.9)
AO3	Gallinaza	24.4 (1.1)	25.4 (2.9)	26.8 (0.4)	23.4 (2.6)	21.1 (0.8)	3.4 (0.2)	388.1 (8.7)
AS3	NPK	23.6 (1.1)	28.6 (3.8)	26.9 (0.5)	22.3 (3.1)	22.1 (0.8)	2.8 (0.2)	352.7 (8.6)
AB3	Sin tratamiento	21.7 (0.9)	21.8 (2.8)	23.8 (0.4)	29.3 (2.5)	20.1 (0.7)	2.6 (0.2)	354.1 (7.8)
Finca B								
BO1	Gallinaza	39.5 (1.2)	39.8 (4.3)	43.4 (0.5)	43.3 (3.4)	37.7 (0.9)	3.7 (0.2)	684.2 (12.7)
BS1	NPK	33.1 (1.1)	36.3 (1.8)	35.4 (0.4)	36.3 (2.8)	27.7 (0.7)	2.8 (0.2)	578.9 (10.5)
BB1	Sin tratamiento	40.1 (1.1)	38.9 (3.2)	44.1 (0.4)	51.7 (2.9)	35.7 (0.8)	3.5 (0.2)	716.9 (12.1)
BO2	Gallinaza	33.7 (1.2)	37.2 (4.3)	39.6 (0.5)	36.6 (3.3)	33.3 (0.9)	3.3 (0.2)	615.6 (12.1)
BS2	NPK	33.8 (1.2)	32.9 (3.7)	38.8 (0.5)	28.3 (3.3)	31.1 (0.9)	3.3 (0.2)	616.8 (11.9)
BB2	Sin tratamiento	31.3 (0.9)	40.7 (3.1)	40.1 (0.4)	47.1 (2.7)	32.5 (0.7)	3.7 (0.2)	613.2 (10.4)
BO3	Gallinaza	31.1 (1.2)	36.6 (4.1)	35.6 (0.5)	41.1 (3.4)	28.8 (0.9)	3.4 (0.2)	596.3 (11.8)
BS3	NPK	36.3 (1.1)	35.2 (4.7)	42.1 (0.5)	38.3 (3.2)	33.5 (0.9)	3.3 (0.2)	657.2 (12.1)
BB3	Sin tratamiento	34.2 (1.1)	37.9 (3.5)	39.2 (0.5)	41.1 (3.3)	31.9 (0.9)	3.2 (0.2)	623.2 (11.8)

Sobre estos resultados (Tablas 4.11 y 4.12), se ha realizado un análisis en componentes principales para averiguar si existen agrupamientos en función del tipo de suelo o fertilizante empleado. Al representar las muestras en función de las nuevas componentes originadas en el ACP, se observa un claro comportamiento diferenciado de los dos suelos, (Fig 4.11), sin embargo no es posible establecer pautas de comportamiento en relación al fertilizante empleado.

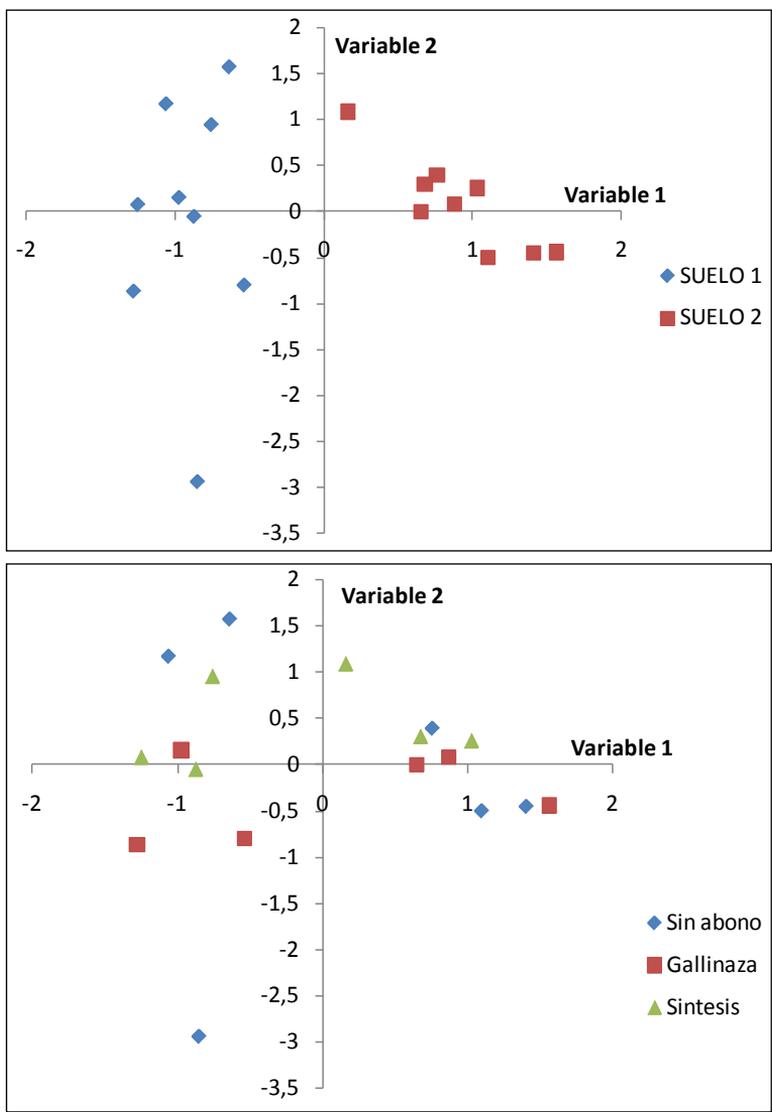


Fig. 4.11. Representación del ACP a los radionucleidos en los suelos

Para estudiar si existe alguna relación entre el fertilizante añadido sobre cada tipo de suelo y la concentración presente de cada uno de los radionucleidos en los mismos, se ha aplicado un análisis de varianza multivariante, MANOVA, con dos factores (tipo de suelo y tratamiento fertilizante). Esto nos permitirá conocer en qué medida cada uno de los radionucleidos tienen influencia en el comportamiento observado anteriormente con el ACP.

El objetivo del MANOVA es buscar diferencias entre los vectores de las medidas. Si no se demuestran diferencias entre los vectores, entonces tampoco existen entre las medidas individuales. El MANOVA es una extensión del análisis de varianza (ANOVA), en la cual se emplean matrices de resultados de varios radionucleidos en lugar de resultados individuales de cada variable observada. De esta manera, en el caso del MANOVA, se obtienen las matrices de los datos de las sumas de cuadrados de los productos cruzados (SCPC), frente a los valores de la suma de cuadrados (SC) del ANOVA. Si bien para el ANOVA se empleaba como estadístico de contraste, la prueba F, ahora se pueden emplear cuatro test multivariantes, cada uno de ellos asociado a su propia F crítica. De todos ellos, el más empleado es la Λ de Wilks.

Los resultados del análisis multicomponente de la varianza (MANOVA), aplicado a las concentraciones de radionucleidos reflejadas en las tablas 4.11 y 4.12, se muestra en la siguiente tabla 4.13

Tabla 4.13. Resultados del MANOVA sobre los radionucleidos de los suelos

MANOVA para Suelo			
Criterio	Estadística de prueba	F _{crit}	P
Λ de Wilks	0.003	51.007	< 0.02

MANOVA para Abono			
Criterio	Estadística de prueba	F _{crit}	P
Λ de Wilks	0.008	1.616	0.35

Como se puede observar, el valor de la λ de Wilks es mucho menor que la F , por lo que se concluye que existen diferencias significativas en cuanto a la concentración de metales pesados de los dos suelos estudiados. Esto también ocurre en el caso de los abonos, sin embargo el nivel de significación de la prueba es mucho menor, y no se puede aceptar la existencia de diferencias significativas.

En la matriz SCPC para error es las sumas de los cuadrados de error y la matriz de los productos cruzados, los elementos diagonales son las sumas de los cuadrados de error del ANOVA univariado cuando las variables de respuesta sean Suelo y Fertilizante respectivamente. Los elementos fuera de la diagonal de esta matriz son los productos en cruz. Esta matriz puede utilizarse para evaluar como de relacionadas están las variables de respuesta, esto es, los radionucleidos.

Se puede utilizar el análisis de valores y vectores propios para evaluar cuánto difieren las medias de respuesta entre los niveles de los diferentes términos del modelo. La matriz de valores y vectores propios es $\mathbf{A} = \mathbf{HE}^{-1}$, donde H es la matriz SCPC de las variables de respuesta y E , es la matriz SCPC de error. Éstos son los valores propios que se utilizan para calcular las pruebas de MANOVA.

Si se representan los valores absolutos de los valores propios significativos para cada uno de los radionucleidos, se puede observar que los elementos de la serie del torio: ^{232}Th , ^{212}Pb , ^{208}Tl tienen las diferencias más grandes entre los dos tipos de suelo, por lo que contribuyen más a diferenciarlos. En relación con los tratamientos fertilizantes, el ^{137}Cs es el que presenta mayor variación, seguido de los radionucleidos ^{212}Pb , ^{232}Th , y después, ^{214}Pb y ^{214}Bi . El resto de radionucleidos presentan diferencias pequeñas (Fig. 4.12).

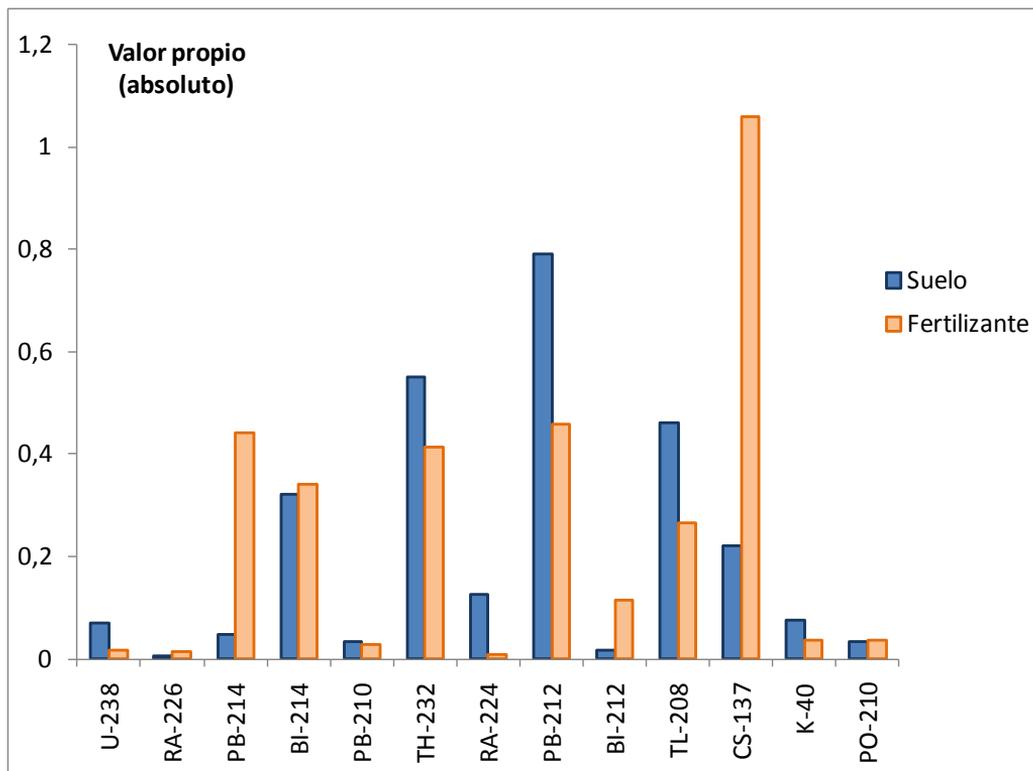


Fig. 4.12. Contribución de cada radionucleido a la variación total

Después de encontrar los efectos significantes en el MANOVA, es importante encontrar qué concentraciones se encuentran afectadas por la elección de fertilizante y/o el suelo empleado. Para ello, se ha aplicado un análisis de varianza ANOVA con dos factores (tipo de suelo y tratamiento fertilizante) para cada uno de los radionucleidos individualmente (tabla 4.14). Las hipótesis de la prueba son las siguientes:

- No existe relación entre el tipo de fertilizante empleado y la concentración del radionucleido (H_0), frente a la alternativa (existe alguna relación, H_1).
- El tipo de suelo no ejerce ningún efecto en la presencia del radionucleido (H_0), frente a la alternativa (algún efecto es no nulo, H_1).
- Los efectos de las interacciones son nulas (H_0), frente a la alternativa (alguna interacción es no nula, H_1).

Tabla 4.14. Tabla ANOVA: Radionucleidos en los suelos.

	EFECTO	S.C.	g.d.l.	F	F_{v1,v2,0.05}	RESULTADO
²³⁸U	Fertilizante	13.5	2	0.45	3.89	H 0
	Suelo	284.8	1	18.75	4.75	H 1 (p=0.001)
	Interacción	88.0	2	2.90	3.89	H 0
	Error	182.2	12	-	-	
	Total	568.6	17	-	-	
²²⁶Ra	Fertilizante	49.2	2	0.13	3.89	H 0
	Suelo	56.5	1	0.30	4.75	H 0
	Interacción	13.4	2	0.04	3.89	H 0
	Error	2234.5	12	-	-	
	Total	2353.7	17	-	-	
²¹⁴Pb	Fertilizante	5.6	2	0.61	3.89	H 0
	Suelo	207.4	1	44.83	4.75	H 1 (p=0.000)
	Interacción	2.6	2	0.28	3.89	H 0
	Error	55.5	12	-	-	
	Total	271.2	17	-	-	
²¹⁴Bi	Fertilizante	6.6	2	1.19	3.89	H 0
	Suelo	134.5	1	48.54	4.75	H 1 (p=0.000)
	Interacción	2.8	2	0.51	3.89	H 0
	Error	33.2	12	-	-	
	Total	177.1	17	-	-	
²¹⁰Pb	Fertilizante	101.7	2	1.37	3.89	H 0
	Suelo	206.0	1	5.56	4.75	H 1 (p=0.036)
	Interacción	0.7	2	0.01	3.89	H 0
	Error	445.0	12	-	-	
	Total	753.5	17	-	-	
²³²Th	Fertilizante	0.7	2	0.04	3.89	H 0
	Suelo	698.1	1	77.82	4.75	H 1 (p=0.000)
	Interacción	0.9	2	0.05	3.89	H 0
	Error	107.7	12	-	-	
	Total	807.4	17	-	-	

Tabla 4.14. Tabla ANOVA: Radionucleidos en los suelos. Continuación

	EFECTO	S.C.	g.d.l.	F	F_{v1,v2,0.05}	RESULTADO
²²⁴Ra	Fertilizante	18.4	2	2.66	3.89	H 0
	Suelo	737.3	1	213.11	4.75	H 1 (p=0.000)
	Interacción	25.5	2	3.68	3.89	H 0
	Error	41.5	12	-	-	
	Total	822.7	17	-	-	
²¹²Pb	Fertilizante	11.5	2	0.70	3.89	H 0
	Suelo	1082.7	1	131.45	4.75	H 1 (p=0.000)
	Interacción	0.6	2	0.04	3.89	H 0
	Error	98.8	12	-	-	
	Total	1193.7	17	-	-	
²¹²Bi	Fertilizante	179.3	2	5.98	3.89	H 1 (p=0.016)
	Suelo	1210.3	1	80.77	4.75	H 1 (p=0.000)
	Interacción	88.4	2	2.95	3.89	H 0
	Error	179.8	12	-	-	
	Total	1657.9	17	-	-	
²⁰⁸Tl	Fertilizante	11.2	2	0.79	3.89	H 0
	Suelo	728.3	1	101.99	4.75	H 1 (p=0.000)
	Interacción	3.7	2	0.26	3.89	H 0
	Error	85.7	12	-	-	
	Total	828.7	17	-	-	
¹³⁷Cs	Fertilizante	0.3	2	2.44	3.89	H 0
	Suelo	0.4	1	6.57	4.75	H 1 (p=0.025)
	Interacción	0.1	2	1.00	3.89	H 0
	Error	0.7	12	-	-	
	Total	1.6	17	-	-	
⁴⁰K	Fertilizante	3196	2	1.02	3.89	H 0
	Suelo	372759	1	237.71	4.75	H 1 (p=0.000)
	Interacción	58	2	0.02	3.89	H 0
	Error	18817	12	-	-	
	Total	394830	17	-	-	
²¹⁰Po	Fertilizante	191.0	2	1.84	3.89	H 0
	Suelo	50.0	1	0.96	4.75	H 0
	Interacción	72.3	2	0.70	3.89	H 0
	Error	622.6	12	-	-	
	Total	935.9	17	-	-	

En todos los casos en los que al efectuar el contraste de las hipótesis, las interacciones no resultan significativas, se procede a realizar una nueva estimación de la varianza del error experimental sumando las sumas de cuadrados (S.C.) de los efectos interacción y error. Como resultado, las conclusiones obtenidas previamente se siguen manteniendo.

Este análisis de varianza pone de manifiesto las diferencias significativas entre ambos suelos en cuanto a su contenido en radionucleidos. La concentración de los radionucleidos en el suelo A es menor que en el suelo B. El contenido en ^{137}Cs es ligeramente mayor en el suelo de la finca B, que es el que presenta menor concentración de potasio. Esta observación se encuentra en concordancia con el trabajo Kaunisto y col. 2002, que afirma que los suelos con menores contenidos en potasio suelen tener mayores concentraciones de ^{137}Cs .

Con respecto al ^{210}Po no se encuentran diferencias significativas entre los suelos, en función del abono recibido. Como en el apartado de los lixiviados (4.5.2.2.), estas diferencias sí que se reflejaban, podemos plantearnos que la movilidad del ^{210}Po en el suelo por la presencia de agua (riego, lluvia, etc.) nos impide realizar una diferenciación entre suelos tratados con fertilizantes sintéticos y los que no lo han sido.

4.6. CONCLUSIONES

- Se ha puesto a punto un método para determinar ^{210}Po en muestras de agua de lixiviados de suelos agrícolas, por espectrometría alfa, mediante el uso de discos de níquel para la deposición del polonio.
- La medida del ^{210}Po en los lixiviados en tierra de cultivo induce a pensar en una baja retención de este radionucleido por el suelo ya que se han encontrado mayores concentraciones del mismo en los lixiviados de los suelos tratados con fertilizantes de síntesis.
- Se ha comprobado que el número de radionucleidos en el lodo de EDAR cuando se aplica como fertilizante, es menor que en los otros dos fertilizantes, no detectándose ya la presencia de ^{131}I .
- En los niveles habituales de uso de fertilizante, no se han observado diferencias significativas en la concentración de radionucleidos en los suelos, si bien sería necesario profundizar en este aspecto, teniendo en cuenta factores como: otros tipos de abonado, condiciones ambientales, riego, prácticas de labrado, etc.

4.7. REFERENCIAS

- Abril JM, García - Tenorio R, Manjon G.** Extensive Radioactive Characterization of a Phosphogypsum Stack in SW Spain: ^{226}Ra , ^{238}U , ^{210}Po Concentrations and ^{222}Rn Exhalation. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2-3) 790- 797; 2009.
- Abril JM, García-Tenorio R, Periañez R, Enamorado SM, Andreu L, Delgado A.** Occupational dosimetric assessment (inhalation pathway) from the application of phosphogypsum in agriculture in South West Spain. *Journal of Environmental Radioactivity* 100 (1) 29-34 2009
- Agencia Europea Medioambiental.** Sludge Treatment and Disposal. Environmental Series Issues nº7, 1997.
- Anderson DL, Kusow WR, Corey RB.** Phosphate rock dissolution in soil: indications from plant growth studies. *Soil Science Society American Journal* 49, 918-925, 1998.
- Aslani MAA, Akyil S, Aytas S, Gurboga G, Eral M.** Activity concentration of ^{210}Pb (^{210}Po) in soils taken from cultivated lands. *Radiation Measurements*, 39, 129-135, 2005.
- Ballayan D.** Current Trends in the Production, Trade and Consumption of Chemical Fertilizers. FAO. 1999.
- Blanco P, Lozano JC, Gomez Escobar V, Vera Tomé F.** A simple method for Pb-210 determination in geological samples by liquid scintillation counting. *Applied Radiation and Isotopes* 60 (1) 83-88, 2004.
- Bolívar JP, Martín JE, Garcia-Tenorio R, Pérez Moreno JP , Mas JL.** Behaviour and Fluxes of Natural Radionuclides in the Production Process of a Phosphoric Acid Plant. *Applied Radiation and Isotopes* 67 (2) 345-356, 2009
- Carvahlo 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. *Science of the Total Environment* 159 (2-3) 201-214, 1995

- Carvahlo FP.** Distribution, cycling and mean residence time of ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po in the Tagus estuary. *Science of the Total Environment* 196 (2) 151-161, 1997
- Casacuberta N, Masqué P, Garcia-Orellana J, Bruach JM, Anguita M, Gasa J, Villa M, Hurtado S, Garcia-Tenorio R.** Radioactivity contents in dicalcium phosphate and the potential radiological risk to human populations. *Journal of Hazardous materials*. En prensa , 2009
- Casacuberta N, Masqué P, García Orellana J, Bruach-Menchen JM , Anguita M, Gasa J, , Villa M, Hurtado S, Manjon G, Garcia-Tenorio R.** Fluxes of the ^{238}U -Series Isotopes in the Industrial Production of Dicalcium Phosphate and the Radiological Impact Due to the Incorporation to Poultry Diets. *Radioprotection Colloques. International Conference on Radioecology and Environmental Radioactivity* (). Bergen, Norway. *Radioprotection Colloques*. 2009
- Choppin, GR, Rydberg J.** *Nuclear Chemistry, Theory and Applications*. Pergamon Press, New York, p 667. 1980.
- CONSLEG 1991R2092.** Texto consolidado del Reglamento CEE 2092/1991 de 24 de junio de 1991 sobre la producción ecológica y su indicación en los productos agrarios y alimenticios. *Diario Oficial L 198* de 22 de julio de 1991. Texto consolidado a 1 de mayo de 2004.
- Culliney TW, Pimentel D.** Ecological effects of organic agricultural practices on insect populations. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 15 (4) 253-266, 1986.
- Currie LA.** Detection and quantification limits: basic concepts, international harmonization, and outstanding (“low-level”) issues. *Applied Radiation and Isotopes* 61, 145-149. 2004.
- Directiva Europea 1986/50933** relativa a la protección del medioambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de lodos de depuradora en agricultura. *Diario Oficial de la Comunidad Europea L 181/1986* del 14 de julio de 1986.
- Eikenberg J, Bajo S, Beer H, Hitz J, Ruethi M, Zumsteg I, Letessier P.** Fast methods for determination of antropogenic actinides and U/Th-series isotopes in aqueous samples. *Applied Radiation and Isotopes* 61 (2-3), 101-106, 2004.
-

- EPA 3051A.** Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils. Rev. 1. 1998
- EPA 503.** The Standards for the use or Disposal of Sewage Sludge. Part 503. 1993.
- Erickson MD, Chieco NA.** The procedures manual of the environment measurements laboratory HASL-300 V.I, 28th Ed., 1997.
- FAO e IFA.** Los Fertilizantes y su uso. 4ed. FAO e IFA. Roma, 2002.
- Fleer AP, Bacon MP.** Determination of Pb and Po in Sea Water and Marine Particulate Matter. Nuclear instruments and Methods in Physics Research 223, 243-249, 1984.
- Georgescu D, Aurelian F, Popescu M, Radulescu C.** Sources of Tenorm – Inventory of Phosphate Fertilizer and Aluminium Industry. NORM IV. 87-96. 2004.
- Gómez I, del Moral R, Navarro J, García Orenes F, Mataix J.** Efecto fertilizante NPK de un lodo de depuradora. I Congreso de la Sociedad Española de Agricultura Ecológica. 1994.
- Gomosa A, Chibowski S, Reszka M.** Natural radioisotope Level Differentiation in Arable and non-cultivated Soils at Leczna – Wlodawa Lake District. NORM IV. 117-126. 2004.
- Habib L, Chien SH, Carmona G, Henao J.** Rape response to a Syrian phosphate rock and its mixture with triple superphosphate on a limed alkaline soil. Com. Soil Science Plant Anal. 30, 449-456, 1999.
- Heiraud M, Cherry RD, Dowdle EB.** The Subcellular Localization of Natural ²¹⁰Po in the Hepatopancreas of the Rock Lobster (*Jasus lalandii*). Journal of Environmental Radioactivity 5, 249-260, 1987.
- Hofmann J, Leicht R, Wingender HJ, Wörner J.** Natural Radionuclide Concentrations in Materials Processed in the Chemical Industry and the Related Radiological Impact. European Comission Nuclear Safety and the Enviroment. 2000.
- Houmani ZMM, Bradley DA, Maah MJ, Ahmed Z.** Concentration of ²¹⁰Po, ²²⁶Ra and ²²⁸Ac in non-Siliceous Environmental Materials. Radiation Physics and Chemitry 61, 665-668, 2001.
- Howard BJ, Beresford NA, Barnett CL, Fesenko S.** Radionuclide Transfer to Animal Products: Revised Recommended Transfer Coefficient Values. Journal of Environmental Radioactivity 100 (3) 263-273, 2009

- Hursh JB.** Polonium in water and urine. USAEC Report AECU-4024. 1958.
- IAEA, International Atomic Energy Agency.** Assessing the Need for Radiation Protection Measures in Work Involving Minerals and Raw Materials. Safety Report Series n° 49. 2006
- Jia G, Belli M, Blasi M, Marchetti A, Rosamilia S, Sansone U.** ^{210}Pb and ^{210}Po determination in environmental samples. Applied Radiation and Isotopes, 53, 115-120, 2000.
- Kather Ashraf EM.** Polonium-210 Budget in Cigarettes. Journal of Environmental Radioactivity 71 (1) 33-41, 2004
- Kaunisto S, Aro L, Rantavaara A.** Effect of Fertilization on the Potassium and Radiocaesium Distribution in Tree Stands (*Pinus sylvestris L.*) and Peat on a Pine Mire. Environmental Pollution 117 111-119, 2002.
- Kim YJ, Kim CK, Lee JI.** Simultaneous Determination of ^{226}Ra and ^{210}Pb in Groundwater and Soil Samples by using the Liquid Scintillation Counter – Suspension Gel Method. Applied Radiation and Isotopes 54, 275-281, 2001.
- Kirchmann H., Thorvaldsson G.** Challenging targets for future agriculture. European Journal of Agronomy 12, 145-161, 2000.
- Larsen IL, Essien F, Robinson L, Weaver J.** Radionuclide Distribution in Soils Periodically Treated with Multiple Sewage Sludge. 43th BAER Conference. Charleston, 1997.
- Marley NA, Gaffney JS, Drayton PJ, Cunningham MM, Orlandini KA, Paode R.** Measurement of ^{210}Pb , ^{210}Po and ^{210}Bi in Size-Fractionated Atmospheric Aerosols: An estimate of Fine-Aerosol Residence Times. Aerosol Science and Technology 32, 569-583, 2000.
- Navarro-Pedreño J, Gómez I, Moral R, Mataix J.** Improving the Agricultural value of a Semi-Arid Soil by Addition of Sewage Sludge and almond Residue. Agriculture, Ecosystems and Environment 58, 115-119, 1996.
- Ogunleye PO, Mayaki MC, Amapu IY.** Radioactivity and heavy metal composition of Nigerian phosphate rocks: possible environmental implications. Journal of Environmental Radioactivity 62 (1), 39-48, 2000.
- Pérez-Murcia MD, Moral R, Moreno-Caselles J, Pérez-Espinosa A, Paredes C.** Use of Composted Sewage Sludge in Growth Media for Broccoli. Bioresource Technology 97, 123-130, 2006.

- Pietrzak-Flis Z, Chrzanowski E, Dembinska S.** Intake of ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po with food in Poland. *The Science of the Total Environment* 203, 157-165, 1997.
- Plan Nacional de Lodos de Depuradoras de Aguas Residuales 2001-2006.** BOE 166, del 12 de julio de 2001.
- Real Decreto 1310/1990**, de 29 de octubre de 1990, por el que se regula la utilización de lodos de depuración en el sector agrario. Boletín Oficial del Estado 262, 1 de noviembre 1990.
- Real decreto 824/2005**, de 8 de Julio, sobre productos fertilizantes. BOE núm. 171 del 19 de julio de 2005.
- Rieth U, Hummrich H, Kratz JV.** Electrodeposition of Po-210 on Various Electrode Materials. 2002GSI Report, Dramstadt, p183; 2003.
- Rieth U, Kratz JV.** Electrodeposition of ^{210}Po on Cu and Ag electrodes from various aqueous solutions and their mixtures with organic solvents. 2003GSI Report, Dramstadt, p200; 2004.
- Robinson JS, Syers JK, Bolan NS.** Importance of proton supply and calcium-link size in the dissolution of phosphate rock materials of different reactivity in soil. *Journal on Soil Science*, 43, 447-459, 1992
- Samavat H, Seaward MRD, Aghamiri SMR, Shabestani Monfared A.** ^{210}Po and ^{210}Pb content in environmental and human body samples in the Ramsar area, Iran. *International Congress Series* 1276, 225– 226, 2005.
- Sanchez-Cabeza JA, Masqué P, Ani-Rigolta I.** ^{210}Pb and ^{210}Po Analysis in Sediments and Soils by Microwave Acid Digestion. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 227 (1-2) 19-22, 1998.
- Schmid S, Wieland J.** Radionuclide Contamination of Surface Waters, Sediments, and Soil Caused by Coal Mining Activities in the Ruhr District (Germany). *Mine Water and the Environment* 22, 130-140. 2003.
- Sill CW, Olsen DG.** Sources and prevention of recoil contamination of solid-state detectors. *Analytical Chemistry* 42, 1596-1607, 1970.
- Stoate C, Boatman ND, Borralho RJ, Rio Carvalho RC, de Snoo GR, Eden P.** Ecological Impacts of Arable Intensification in Europe. *Journal of Environmental Management*. 63, 337-365, 2001.
- Tanu, Prakash A, Adholeya A.** Effect of Different Organic Manures/Composts on Herbage and Essential Oil Yield of *Cymbopogon*

- winterianus* and their Influence on the Native AM Population in a Marginal Alfisol. *Bioresource Technology* 92, 311-319, 2004.
- Tateda Y, Carvahlo FP, Fowler SW, Miguel JC.** Fractionation of ^{210}Po and ^{210}Pb in coastal waters of the NW Mediterranean continental margin. *Continental Shelf Research* 23 (3-4) 295-316, 2003
- Taylor MP, Hibbert P, Lambert BE.** Determination of Polonium-210 in Urine by Tract Counting. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes* 15, 11 (1964) 665-669.
- Tokieda T, Narita H, Harada K, Tsunogai S.** Sequential and Rapid Determination of ^{210}Po , ^{210}Bi and ^{210}Pb in Natural Waters. *Talanta* 41 (12), 2079-2085, 1994.
- Tracy BL, Prantl FA, Quinn JM.** Transfer of ^{226}Ra , ^{210}Pb and Uranium from Soil to Garden Produce: Assessment of Risk. *Health Physics* 44 (5) 469-477. 1983.
- Ugur A, Ozden B, Sac MM, Yener G.** Biomonitoring of ^{210}Po and ^{210}Pb using lichens and mosses around a uraniumiferous coal-fired power plant in western Turkey. *Atmospheric Environment* 37 (16) 2237-2245, 2003.
- Ugur A, Yener G, Bassari A.** Trace metals and ^{210}Po (^{210}Pb) concentrations in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) consumed at western Anatolia. *Applied Radiation and Isotopes* 57 (4), 565-571, 2002.
- Vajda N, LaRosa J, Zeisler R, Danesi P, Kis-Benedek Gy.** A novel technique for the simultaneous determination of Pb-210 and Po-210 using a crown ether. *Journal of Environmental Radioactivity* 37 (3) 355-372, 1997.
- van der Westhuizen AJ.** Exposure from a Igneous Phosphate Mine Operation. *NORM IV*. 39-47. 2004.
- Veronneau C, Aupiais, Dacheux N.** Selective determination of polonium by photon electron rejecting alpha liquid scintillation (PERALS® System). *Analytica Chimica Acta* 415, (1-2) 229-238, 2000.
- Vesterbacka P, Ikäheimonen TK.** Optimization of ^{210}Po determination via spontaneous deposition of Po-210 on a silver disk. *Analytica Chimica Acta* 545 (2), 252-261, 2005.
- Vioque I, Manjón G, García-Tenorio R, El-Daoushi F.** Determination of alpha-emitting Pu isotopes in environmental samples. *Analyst* 127 530 - 535, 2002.

- Vreček P, Benedick L, Pihlar B.** Determination of Pb-210 and Po-210 in sediment and soil leachates and in biological materials using a Sr-resin column and evaluation of column reuse. *Applied Radiation and Isotopes* 60 (5) 717-723, 2004.
- Waters RL, Johnson JE, Hansen WR.** A Study of Unsupported ^{210}Po for Ion Exchange in Soil and Uptake in Vegetation. Second Technical Progress Report to USAEC. 1969.
- Watson AP.** Polonium-210 and Lead-210 in Food and Tobacco Products: A Review of Parameters and Estimate of Potential Exposure and Dose. ORNL/TM-8831 Report for the US Department of Energy, 1983.
- Zapata F, Roy RN.** Use of phosphate rocks for sustainable agriculture. *FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin* 13, 2004.

N: 5
bekommest du Weiß und Roth auß unsern Äpfeln
by Sarai ein ∇ und Observiere das Gewicht



Abraham Eleazar, *Uraltes chemisches Werk*. Leipzig, 1760

Abraham Eleazar, Uraltes chemisches Werk (tratado de química muy antiguo). Leipzig, 1760

El viejo roble es "nuestro terrón viejo y pesado, nuestro Albaón" (antimonio). De él nacen las rosas rojas que son "la sangre del anciano o de nuestro oro secreto y también el "agua blanca lunar", llamada "nuestra pitón" (mercurio vivo) , humedad para la putrefacción y sol para el crecimiento y recolección.

Tomada de de Alexander Roob."El museo hermético. Alquímica y mística", Taschen GmbH, 2006.

Anexos

ANEXO 1

Esquemas de la producción industrial de fertilizantes.

ANEXO 2

Ejemplos de espectros de radiación alfa.

ANEXO 3

Ejemplos de espectros de radiación gamma.

ANEXO 4

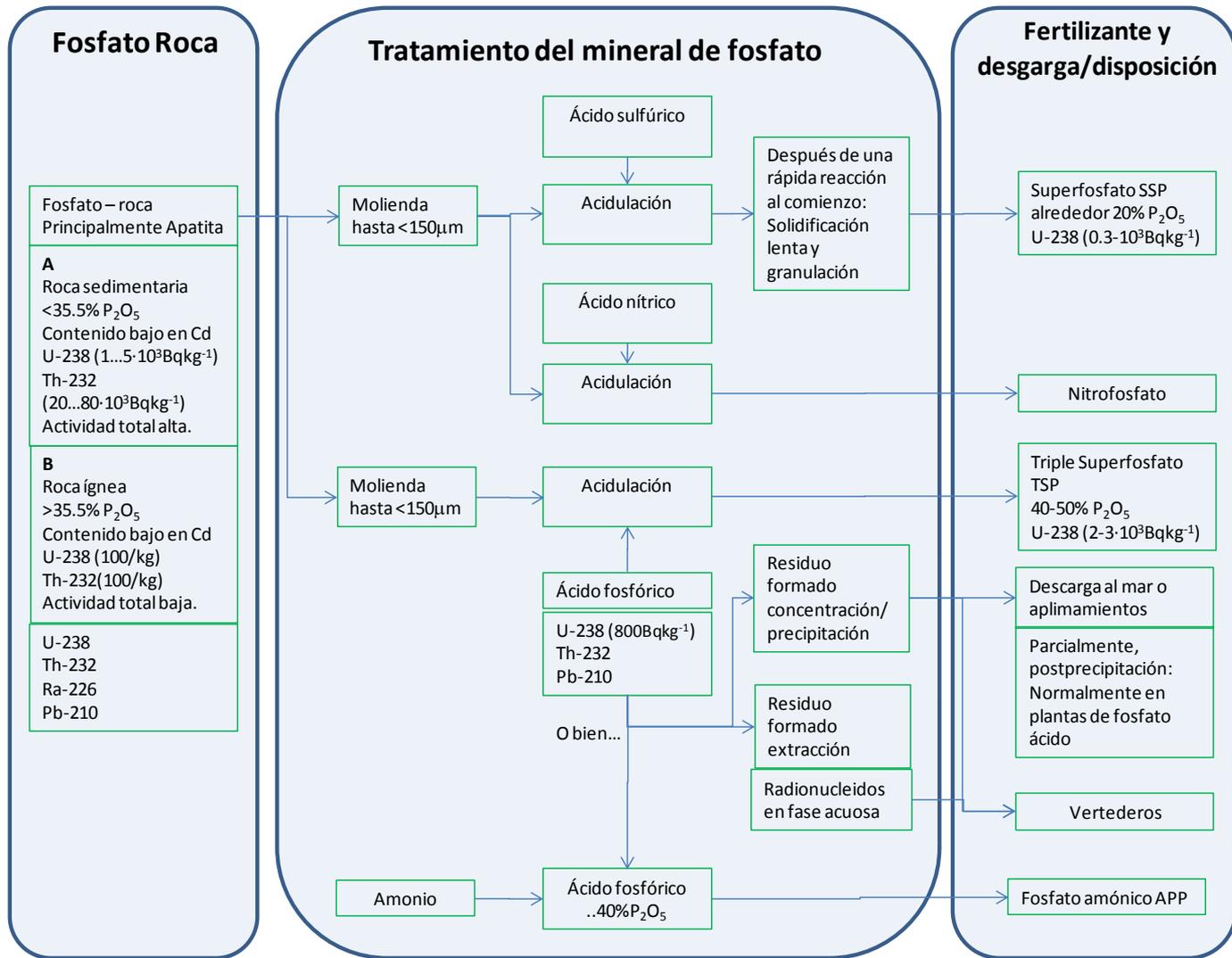
Ejemplos de espectros de centelleo líquido.

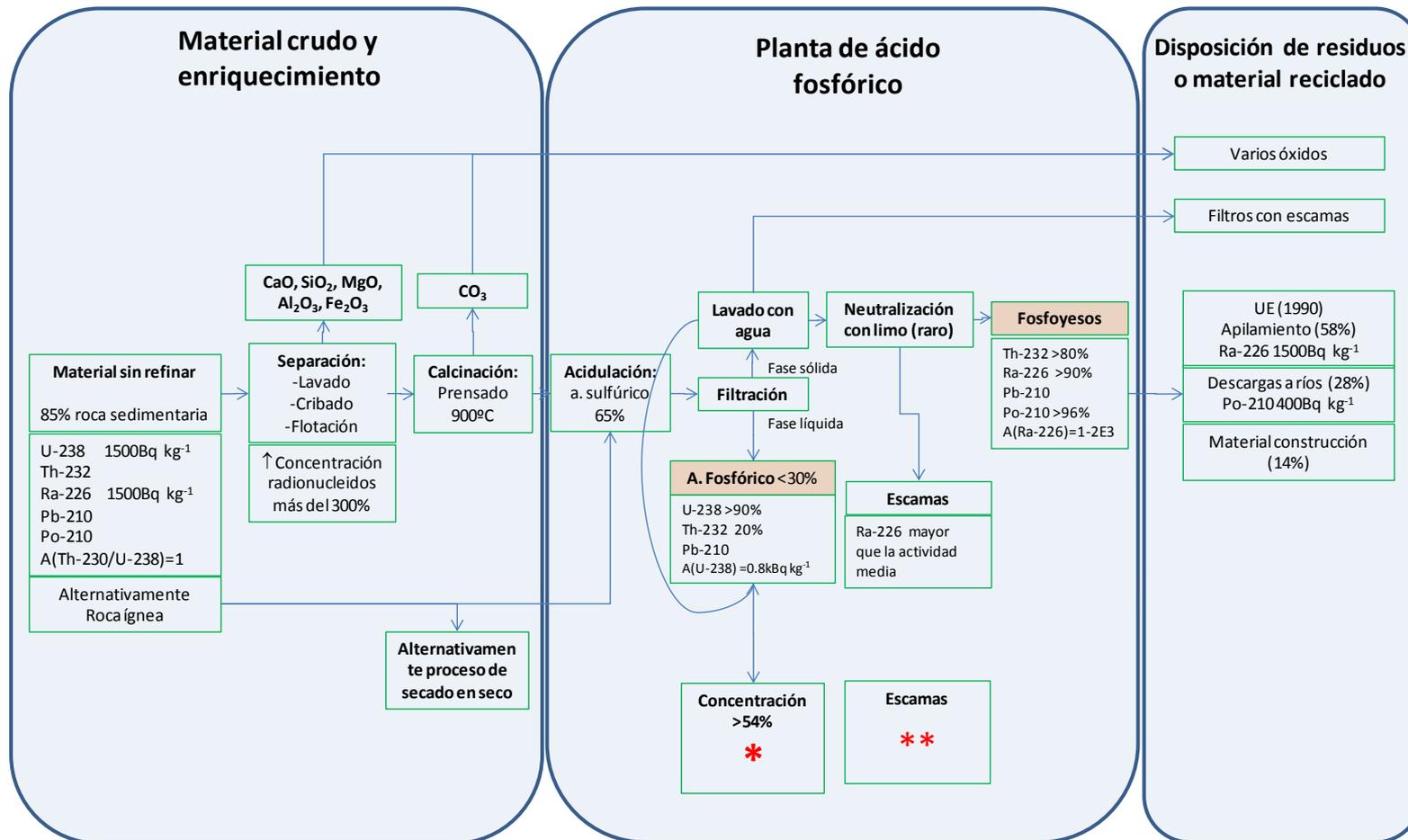
ANEXO 1

Esquemas de la producción industrial de fertilizantes

Adaptado de:

Hofmann J, Leicht R, Wingender HJ, Wörner J. Natural Radionuclide Concentrations in Materials Processed in the Chemical Industry and the Related Radiological Impact. European Commission Nuclear Safety and the Environment. 2000.





ANEXO 2

Ejemplos de espectros de radiación alfa

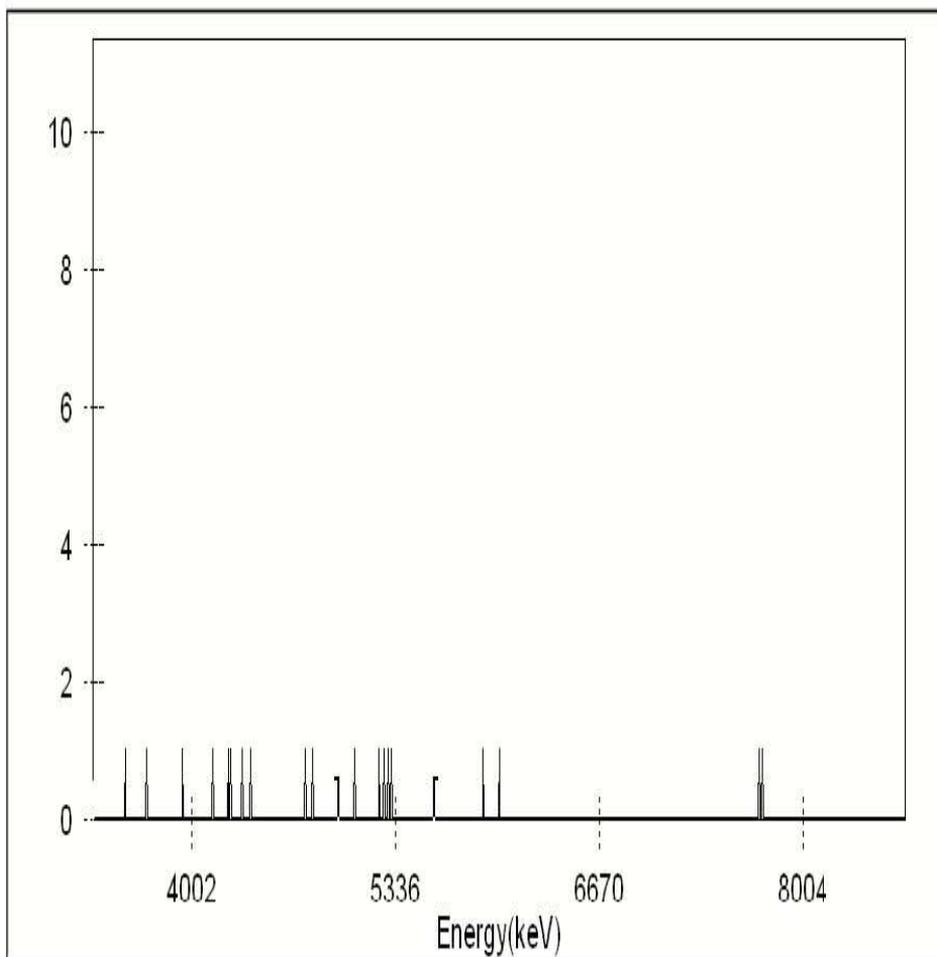
Equipo empleado:

Espectrómetro NIM (Canberra, Mod. A450-18AM 7401VR) con seis detectores semiconductores PIPS (450 mm² de área activa) y acoplados a preamplificadores de bajo ruido, amplificadores y analizador multicanal DSA 2000.

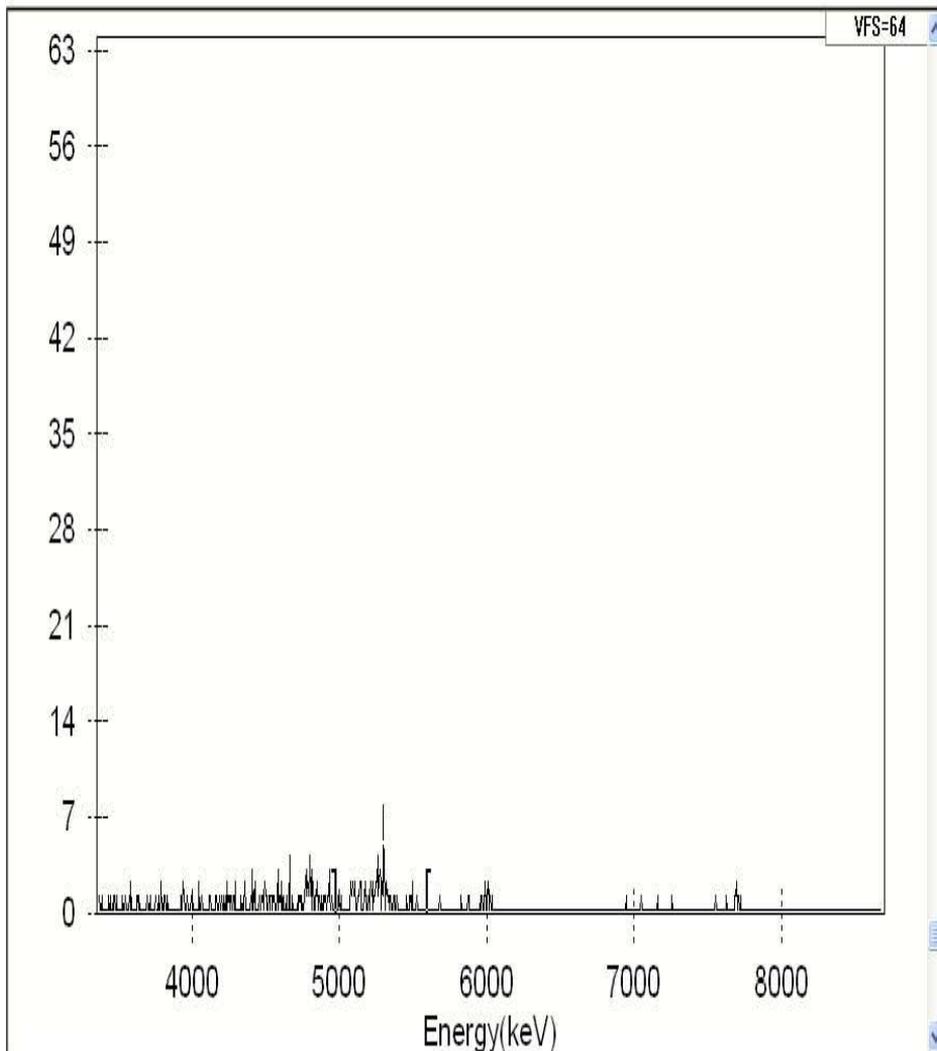
Software de adquisición y análisis de los espectros:

Genie 2000, Alpha Analysis. ed. 2.1A, de Canberra

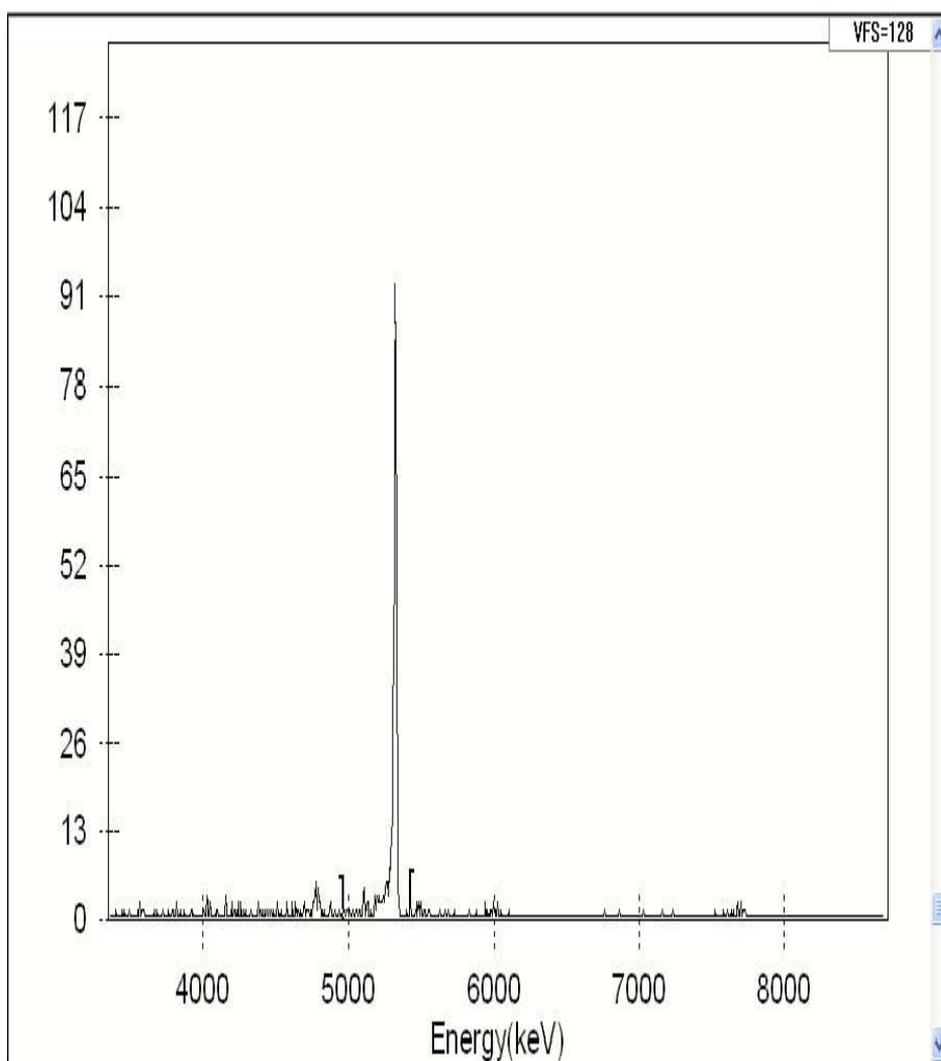
Fondo equipo



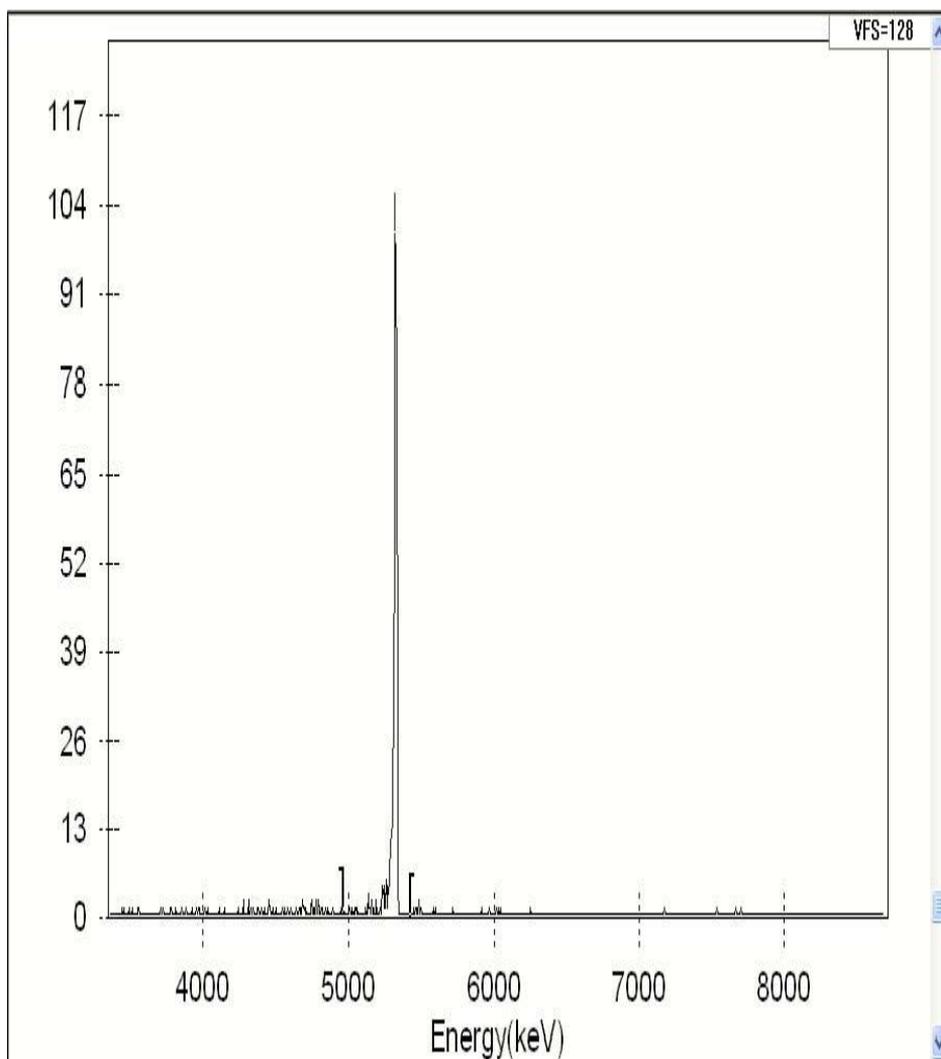
Fondo disco de níquel



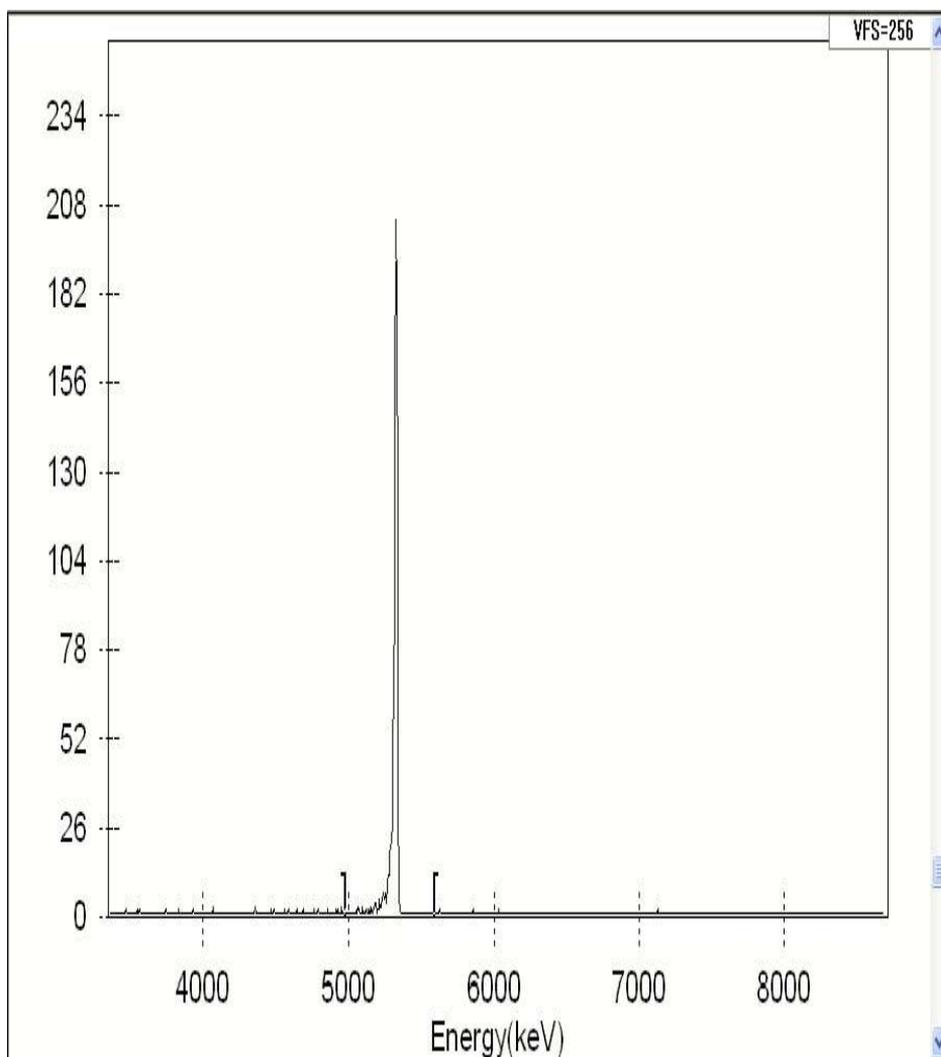
Espectro del ^{210}Po depositado sobre disco de níquel a partir de una disolución patrón (ejemplo I)



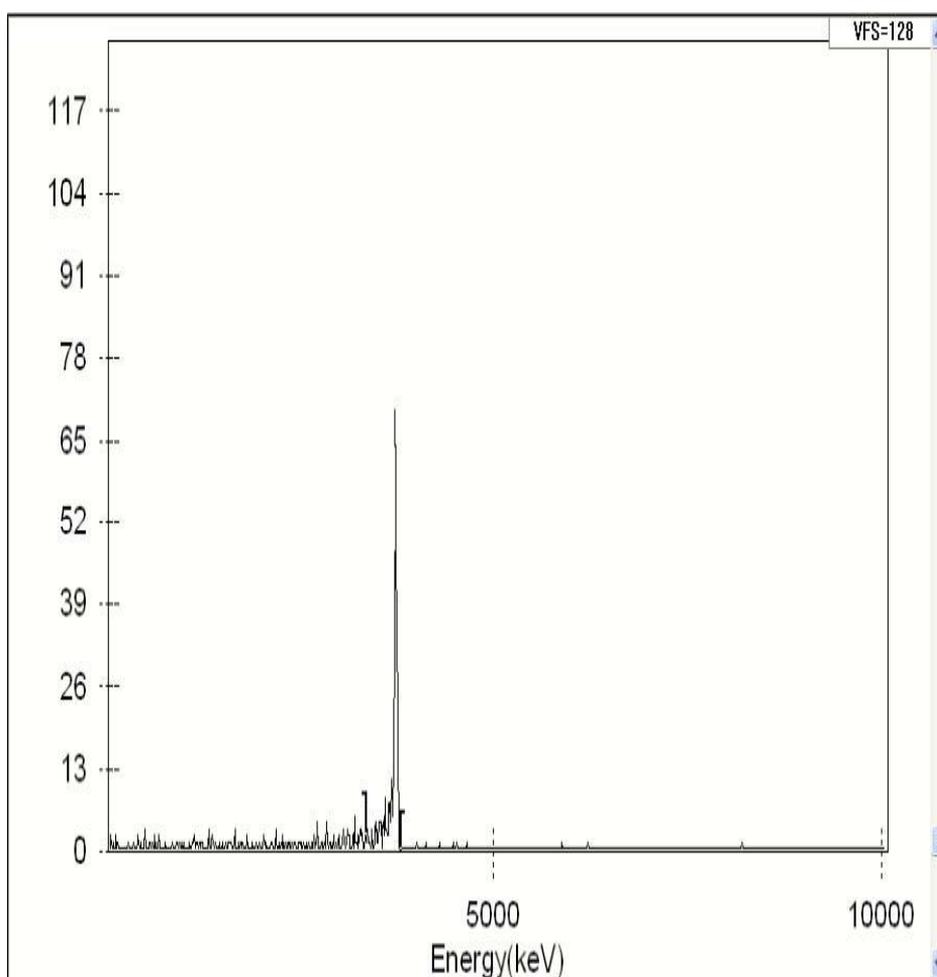
Espectro del ^{210}Po depositado sobre disco de níquel a partir de una disolución patrón (ejemplo II)



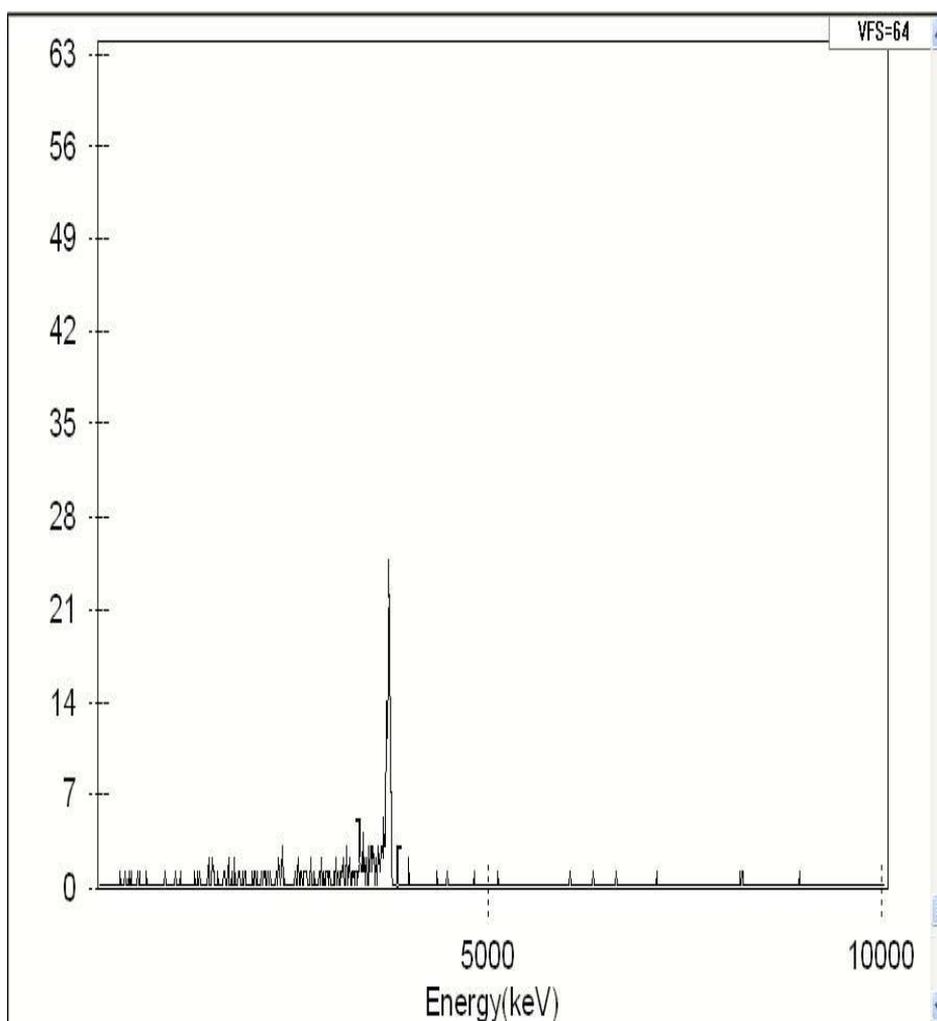
Espectro del ^{210}Po depositado sobre disco de níquel a partir de una disolución patrón (ejemplo III)



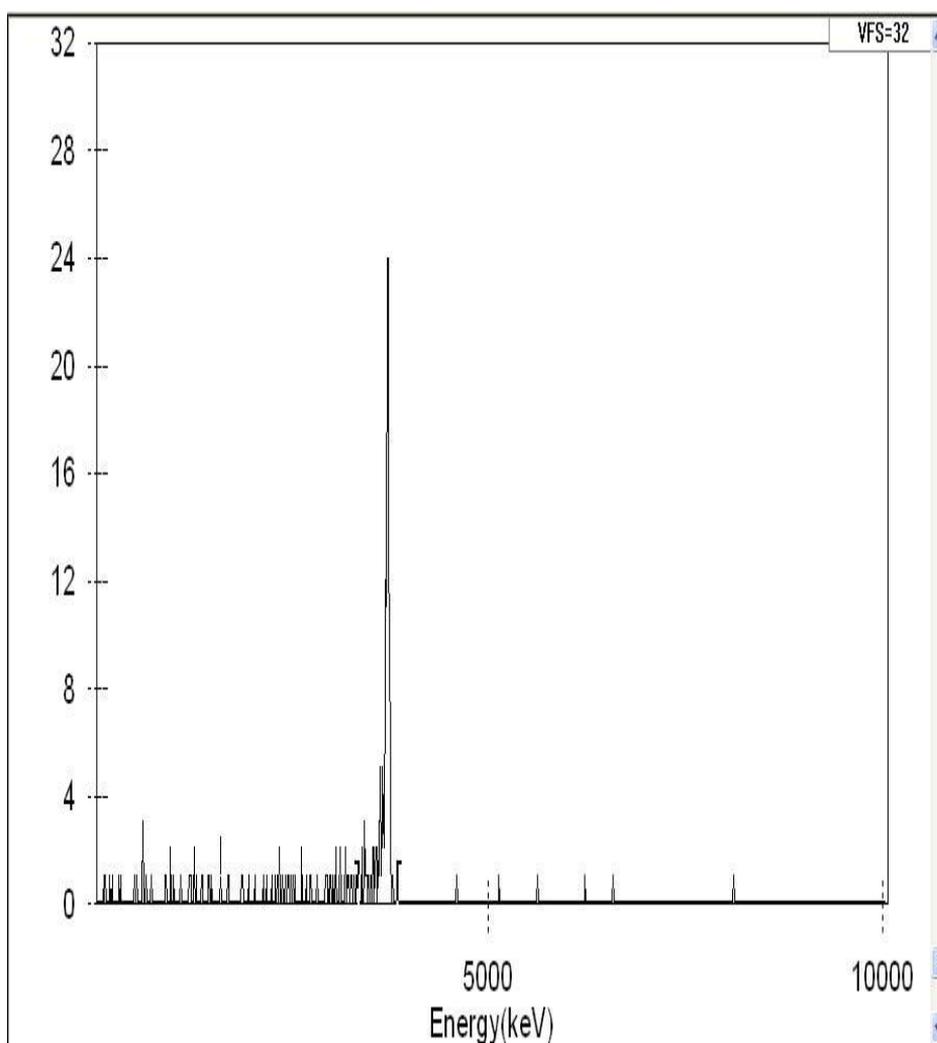
Espectro del ^{210}Po depositado sobre disco de níquel a partir de una muestra de lixiviado proveniente de cultivo con fertilización con abono ecológico (gallinaza). Tiempo de medida: 493818s



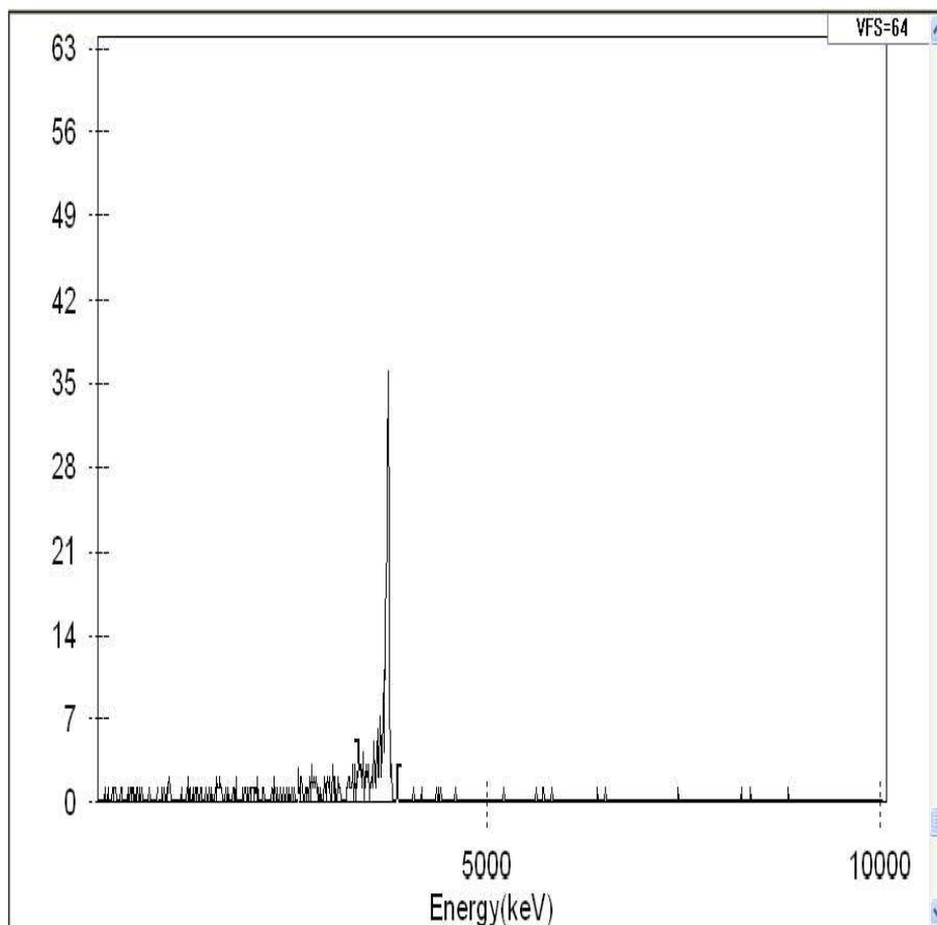
Espectro del ^{210}Po depositado sobre disco de níquel a partir de una muestra de lixiviado proveniente de fertilización con lodo de depuradora. Tiempo de medida: 276681s



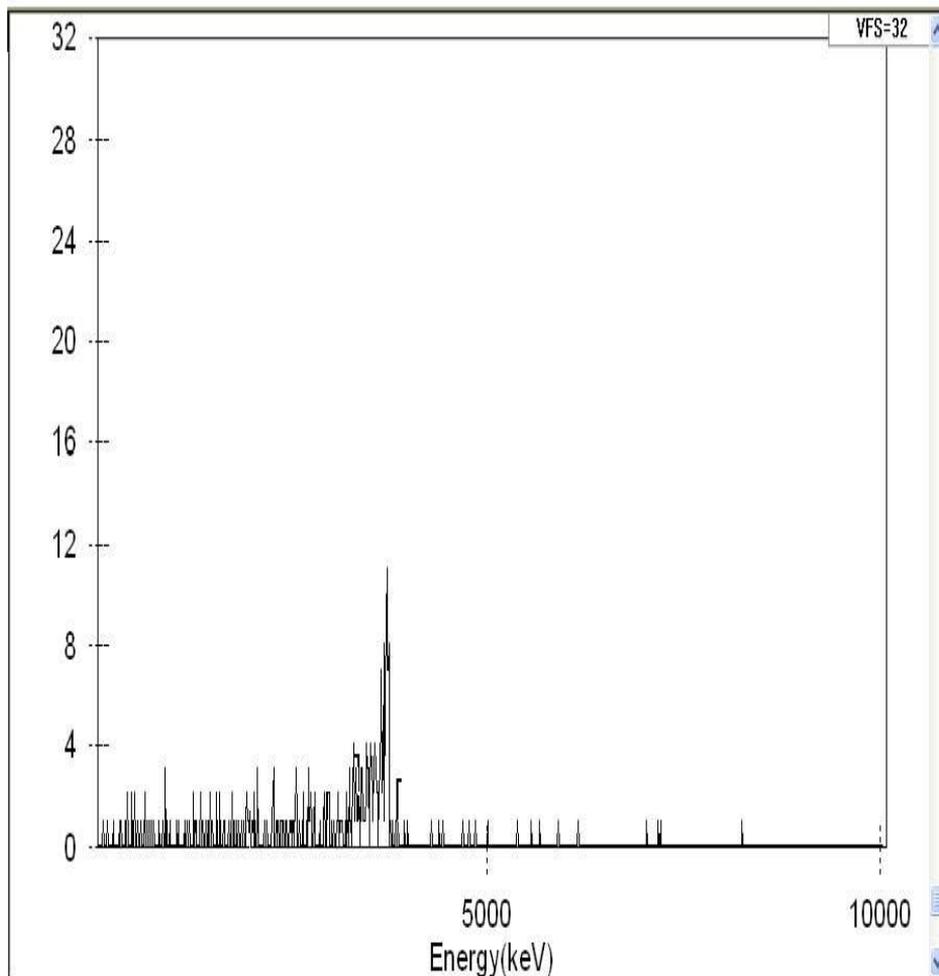
Espectro del ^{210}Po depositado sobre disco de níquel a partir de una muestra de lixiviado proveniente de cultivo con fertilización con abono de síntesis industrial (NPK 8:24:8). Tiempo de medida 267701s



Espectro del ^{210}Po depositado sobre disco de níquel a partir de una muestra de lixiviado proveniente de cultivo utilizando para la fertilización, abono de síntesis industrial (NPK 8:24:8) en una cantidad $\frac{1}{2}$ de la que se emplea habitualmente. Tiempo de medida 419990s



Espectro del ^{210}Po depositado sobre disco de níquel a partir de una muestra de lixiviado proveniente de cultivo utilizando fertilización con abono de síntesis industrial (NPK 8:24:8) en cantidades 5 veces inferiores a las que habitualmente se utilizan. Tiempo de medida 588137s



ANEXO 3

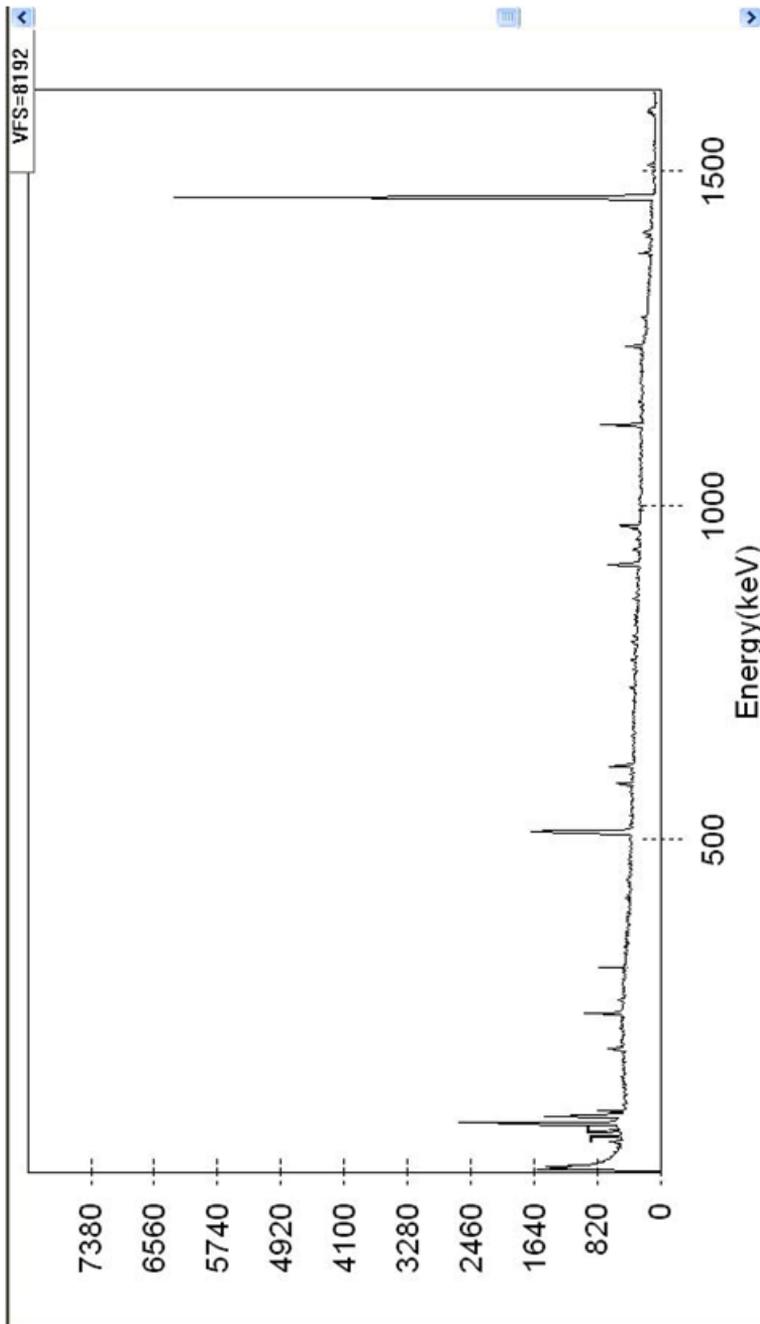
Ejemplos de espectros de radiación gamma

Equipo empleado:

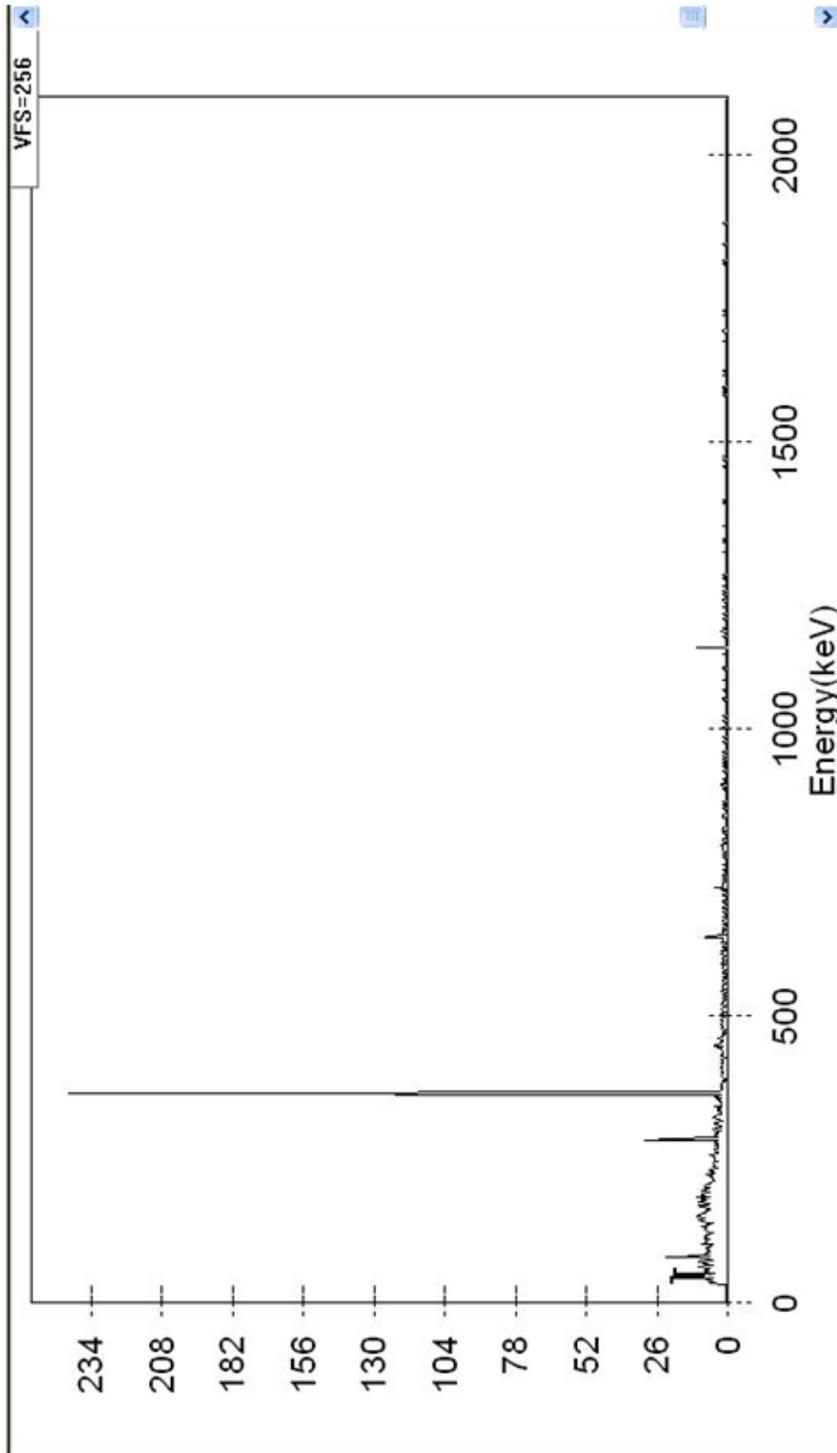
Espectrómetro gamma coaxial tipo n-HPGe, de germanio hiperpuro y geometría 4π , modelo GC 4019, de Canberra, preamplificador modelo Canberra 2002 y un analizador multicanal modelo InSpector 2000 DSP

Software de adquisición y análisis de los espectros:

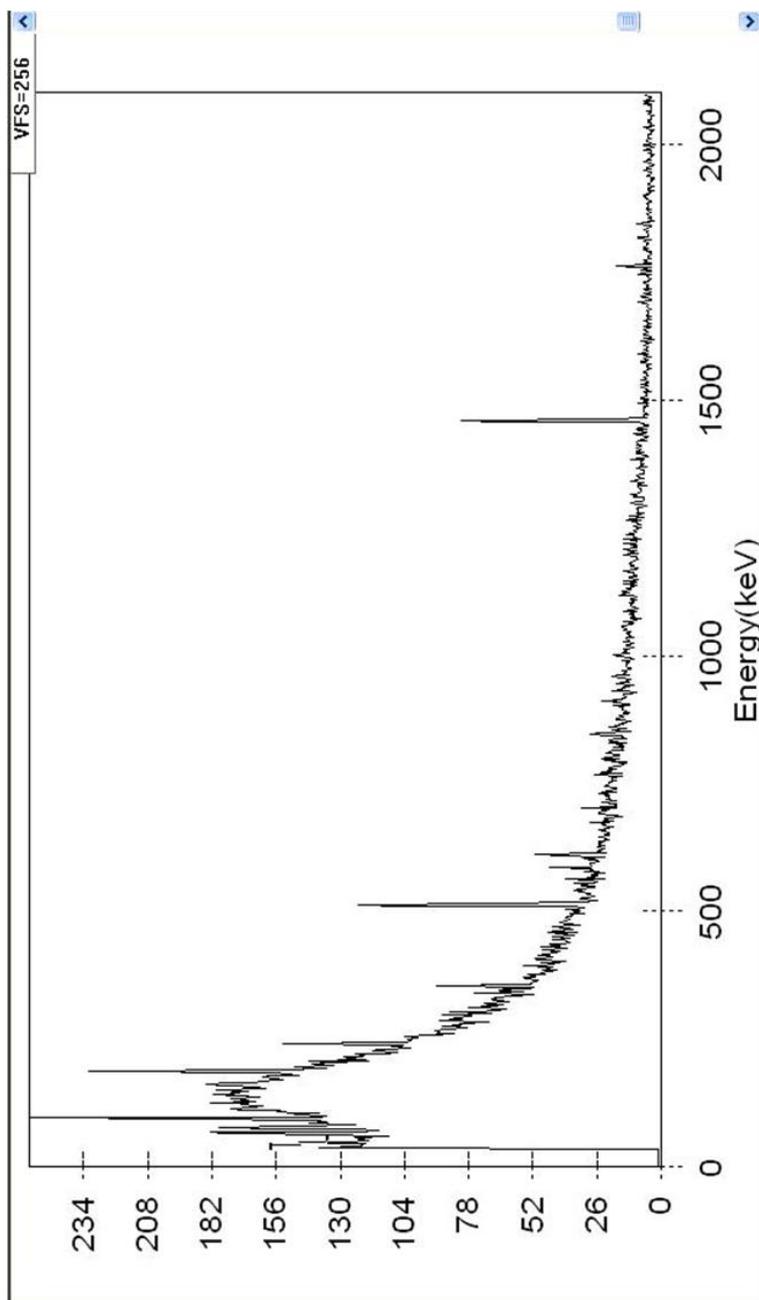
Genie 2000, Software Acquisition & Analysis, versión 2.1A, de Canberra



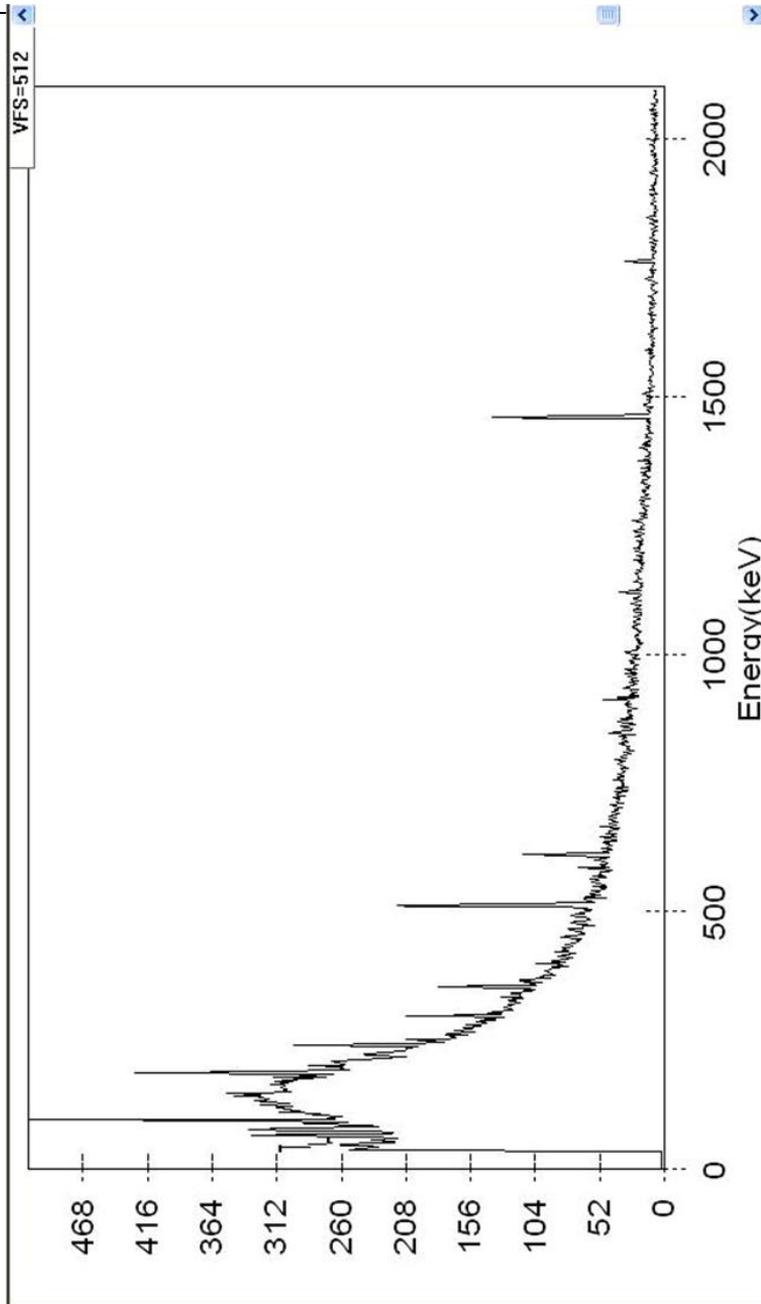
Radiación de fondo del Laboratorio. Tiempo de contaje: 246192s



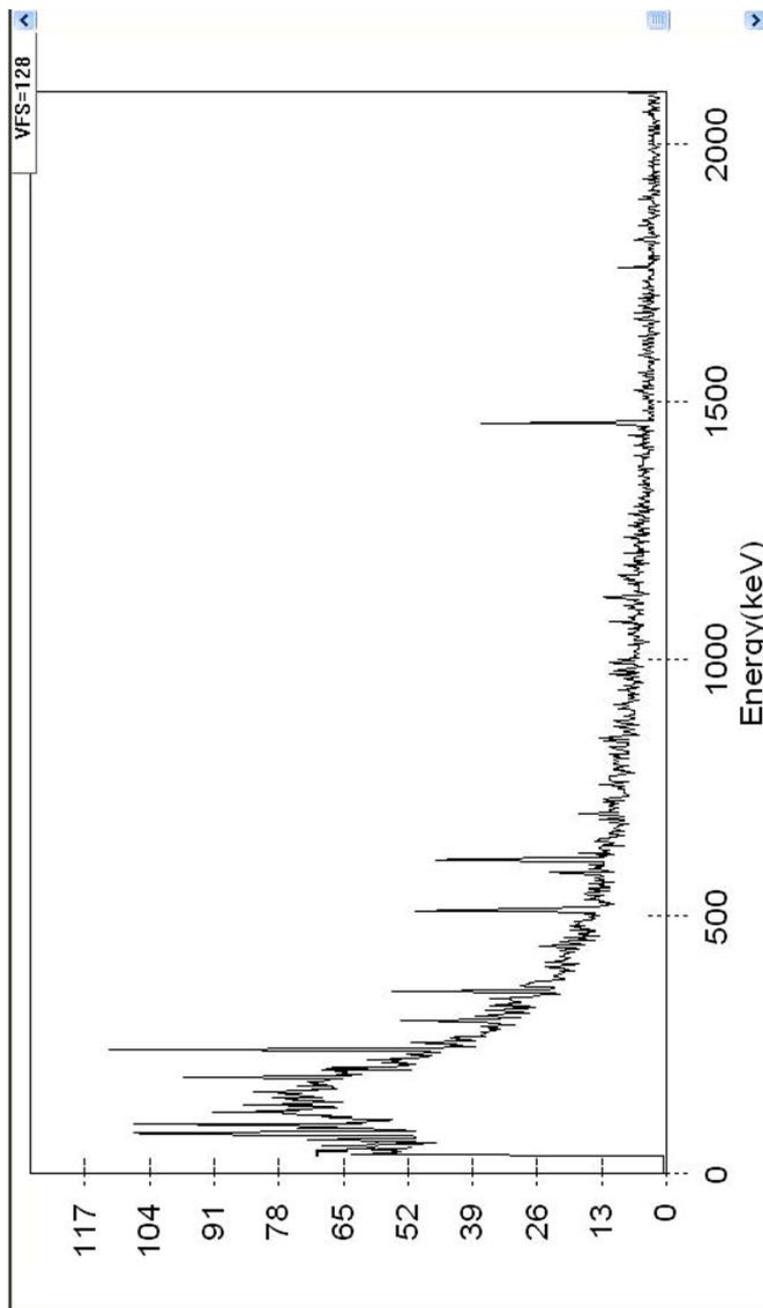
Espectro gamma correspondiente a una disolución patrón de ^{131}I



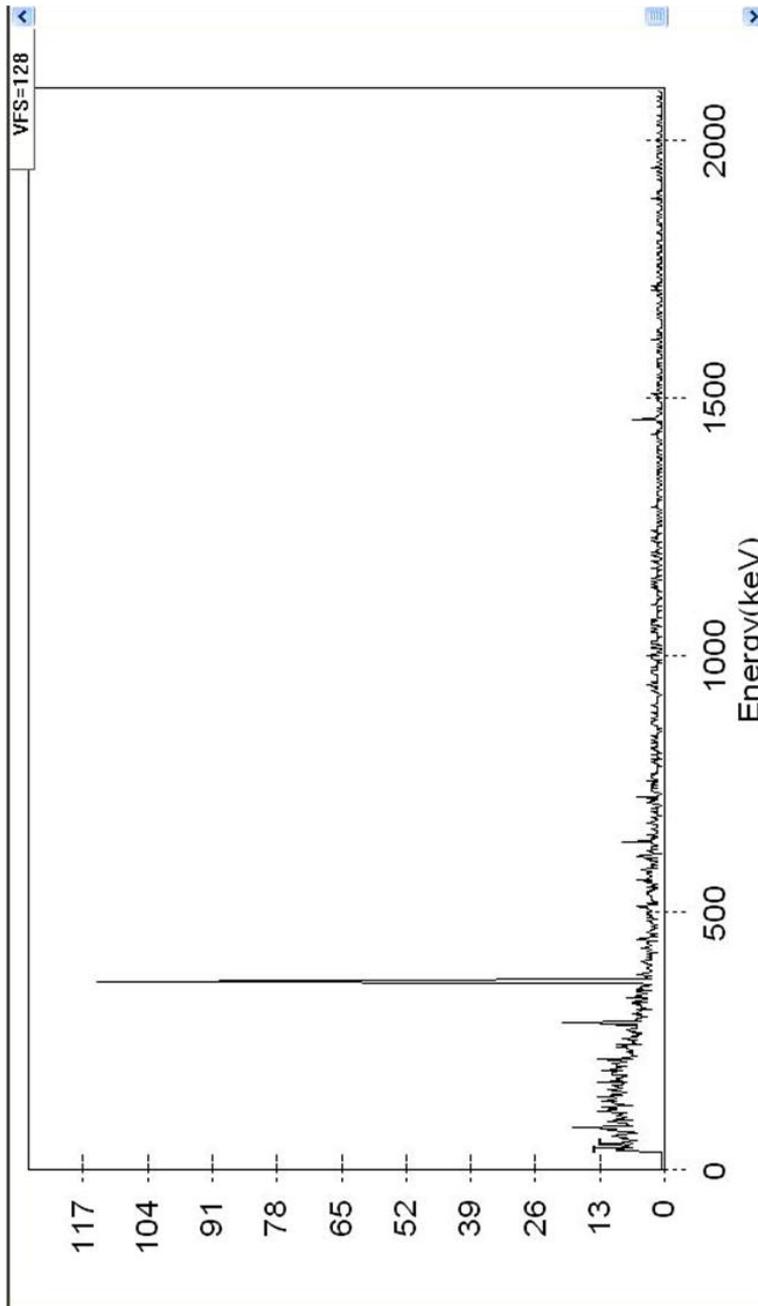
Espectro gamma de una muestra de aire recogida por muestreo activo, usando un filtro de carbono activo, en el laboratorio LIBRA. Flujo de aire $55 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$; tiempo de muestreo: 5 horas; tiempo de contaje: 84618 s



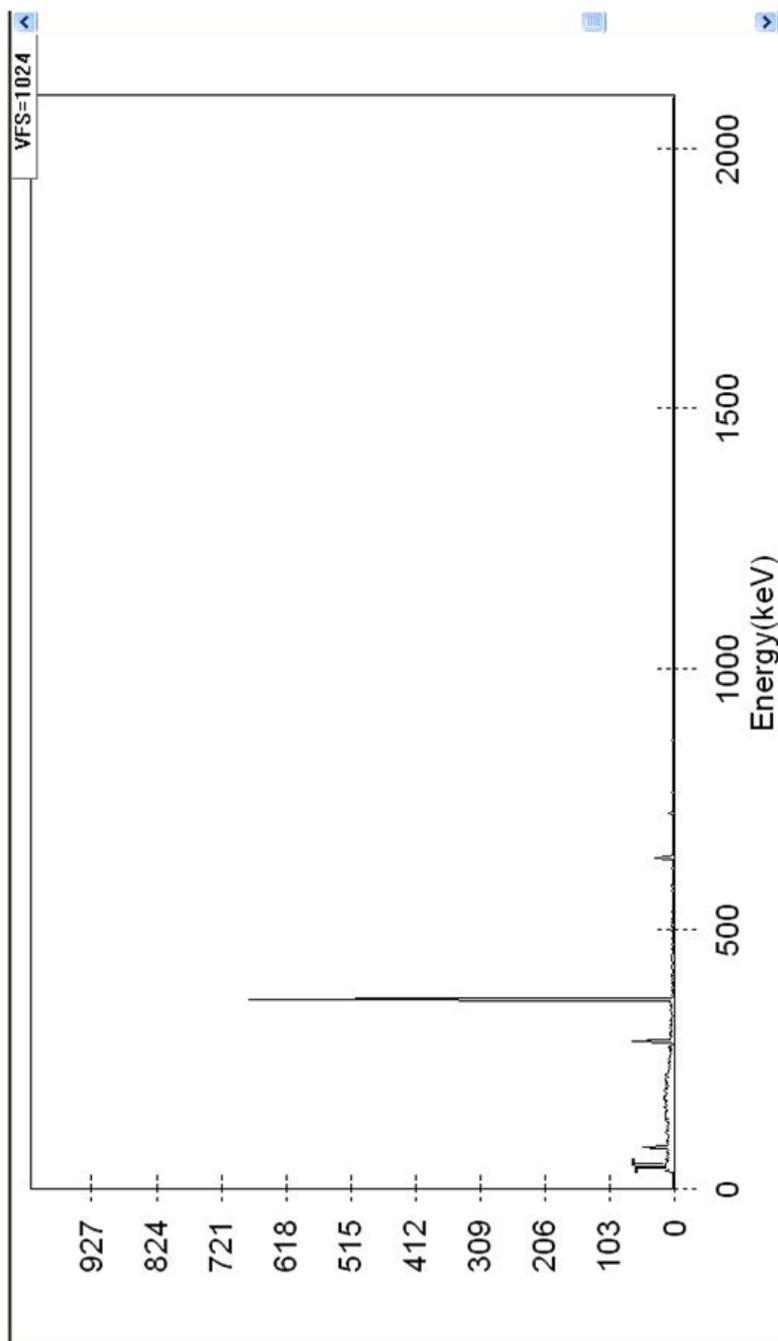
Espectro gamma de una muestra de aire recogida por muestreo activo, usando un filtro de celulosa, de tamaño de poro $0.8 \mu\text{m}$, en el laboratorio LIBRA. Flujo de aire $55 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$; tiempo de muestreo: 5 horas; tiempo de contaje: 163840 s



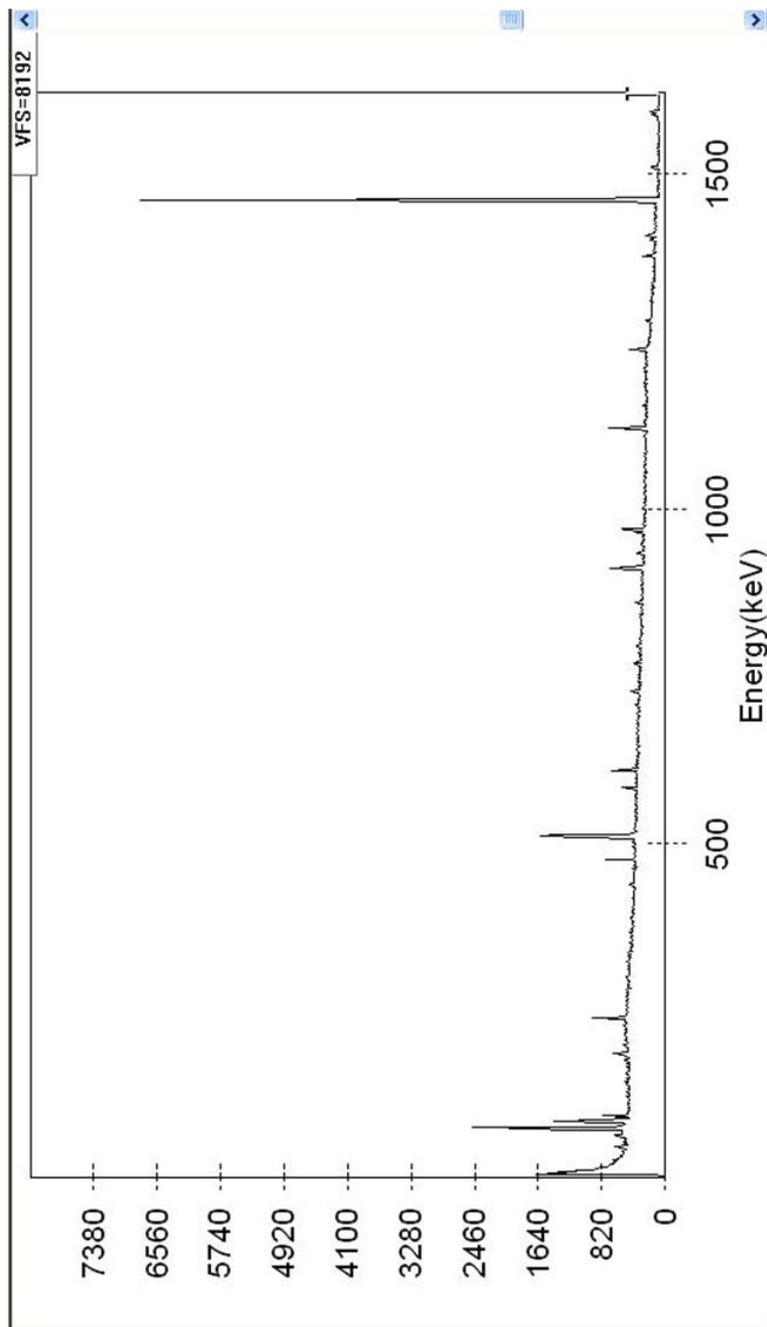
Espectro gamma de una muestra de aire recogida por muestreo activo, usando un filtro de celulosa de tamaño de poro $0.8\mu\text{m}$, en la sala de centrifugación de lodos de la EDAR de Valladolid (18/2/05). Flujo de aire $55\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$; tiempo de muestreo: 3 horas; tiempo de contaje: 34142 s



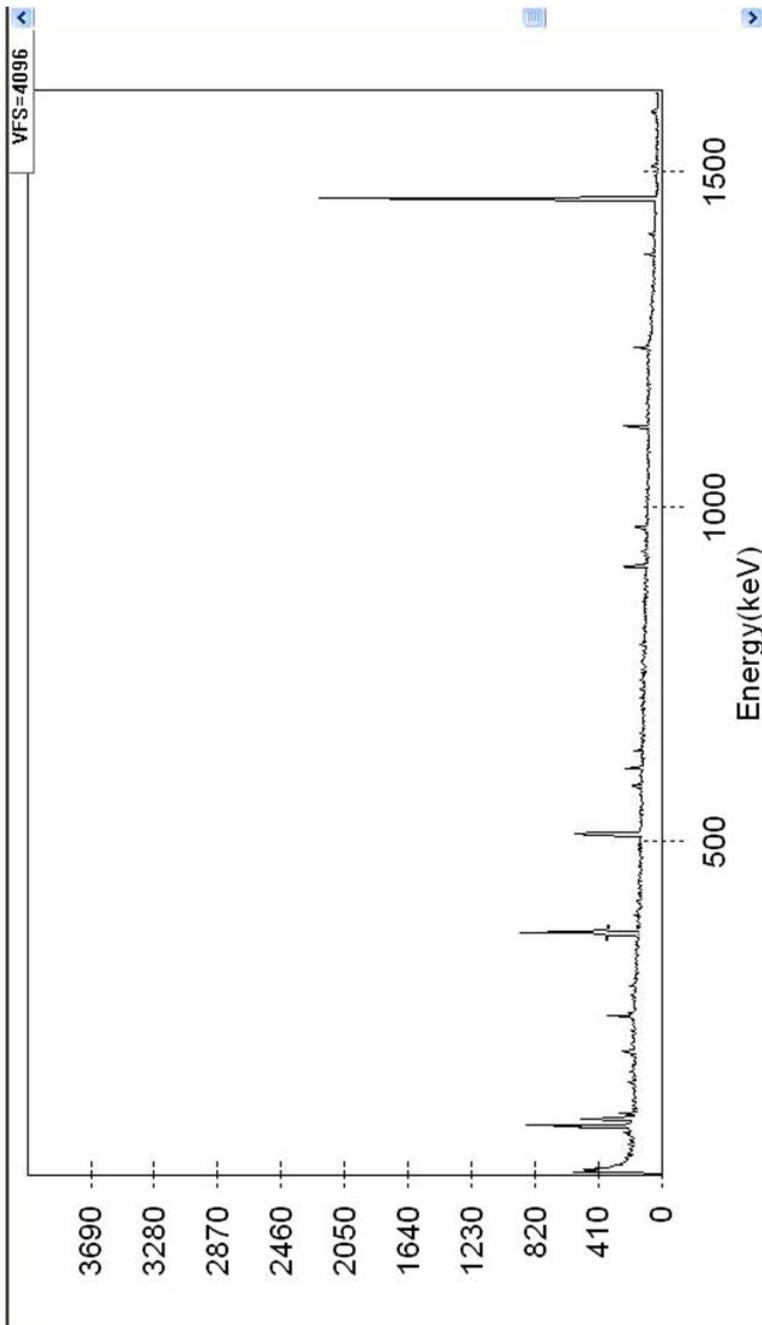
Espectro gamma de una muestra de aire recogida por muestreo activo, usando un filtro de carbono activo, en la sala de los tanques de confinamiento de orina de pacientes de un Servicio de Medicina Nuclear. Flujo de aire $55 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$; tiempo de muestreo: 6 horas; tiempo de conteo: 2432 s



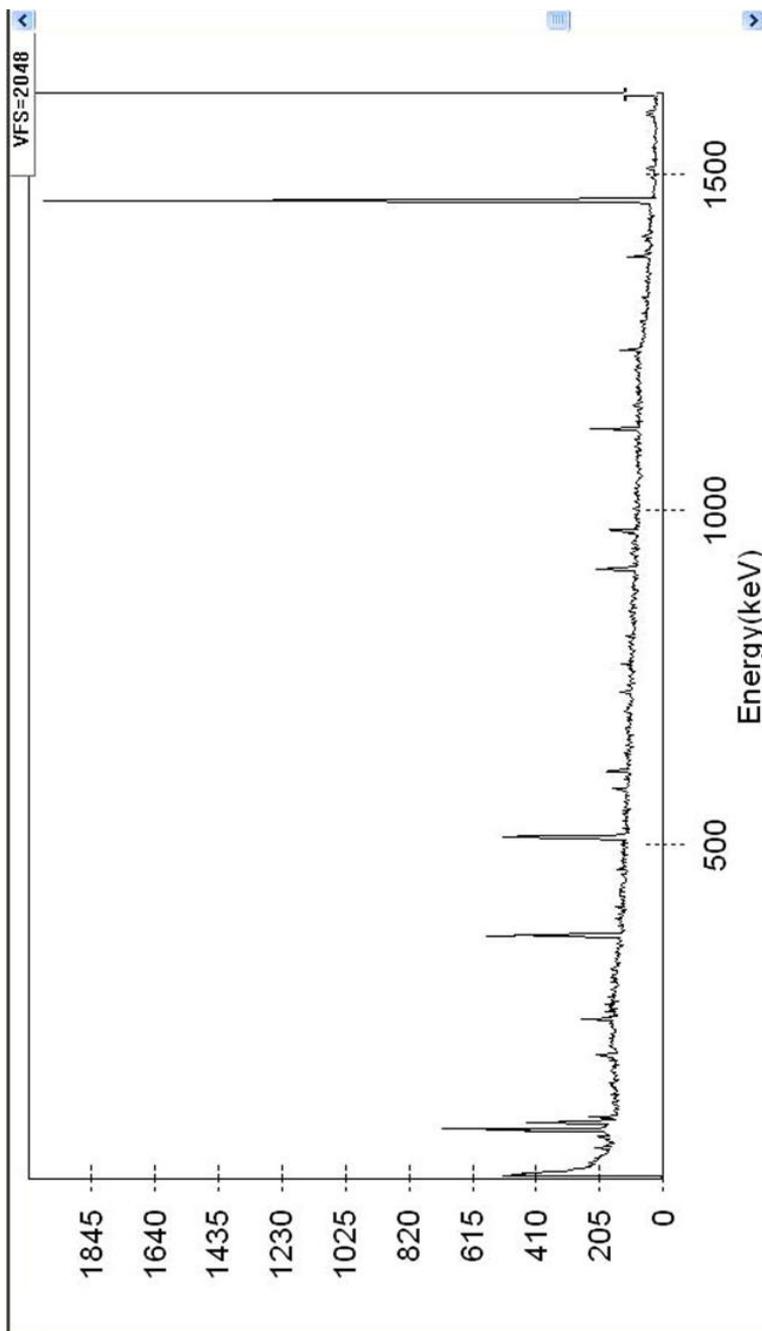
Espectro gamma de un agua residual de una instalación radiactiva, sin concentración previa, recogida a la salida de un tanque de confinamiento de residuos líquidos de pacientes tratados con ^{131}I . Mayo 2005; tiempo de contaje: 300 s



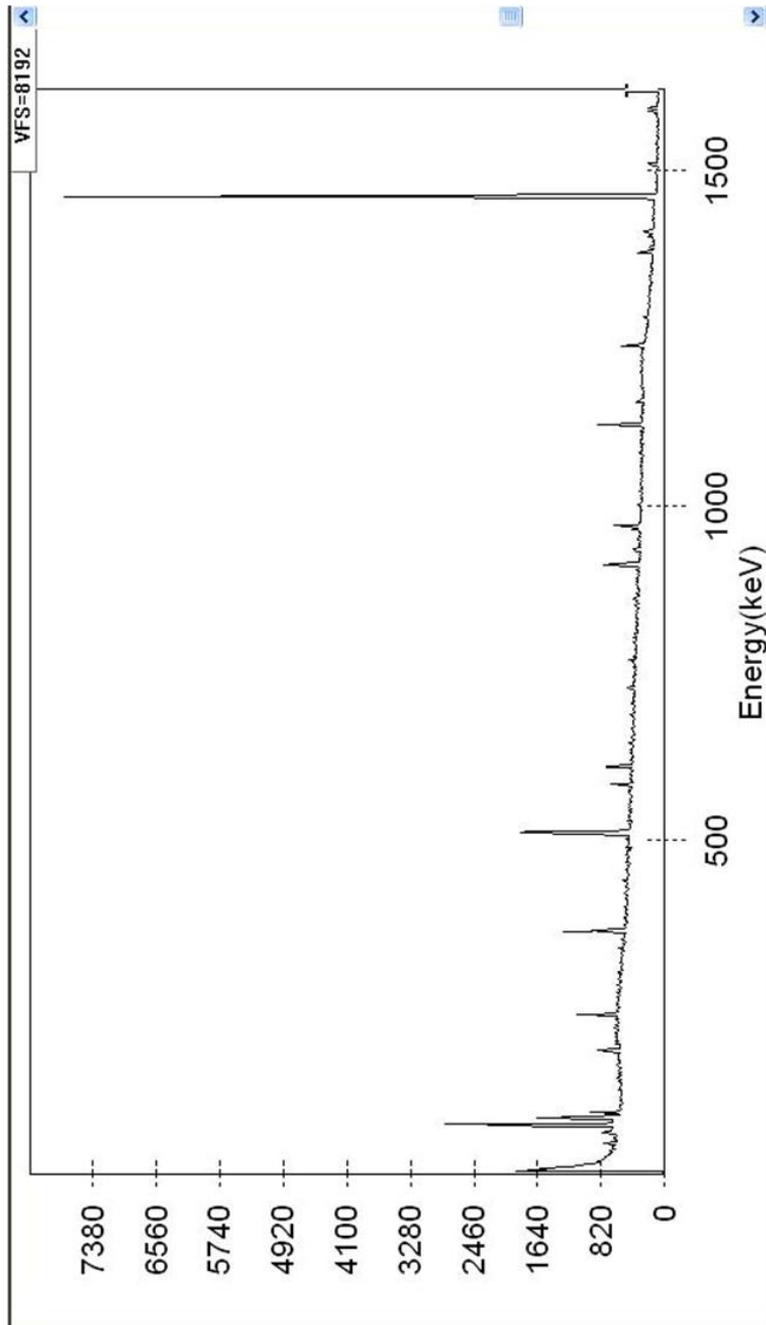
Espectro gamma correspondiente a un agua que no contiene ^{131}I . Blanco siguiendo el método de la ISO. Fecha: Junio2005; tiempo de contaje: 242590s



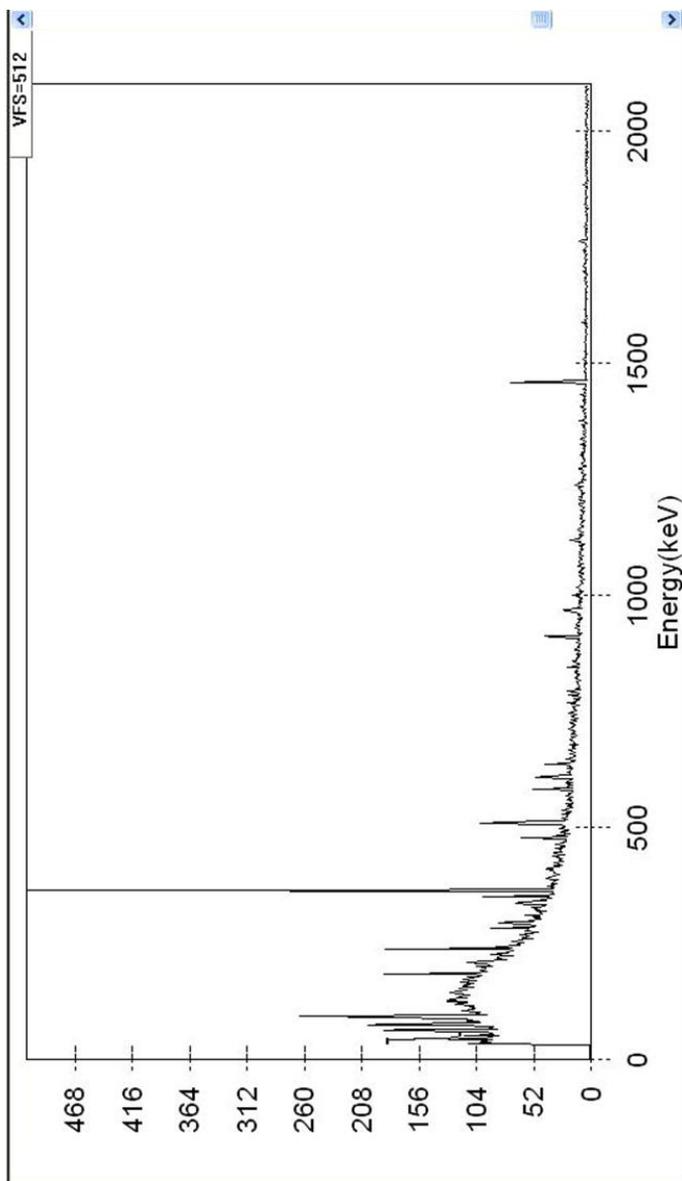
Espectro gamma correspondiente a un agua residual de entrada a la depuradora, concentración mediante el método de la ISO. 24 de enero 2006; tiempo de conteo: 81094 s



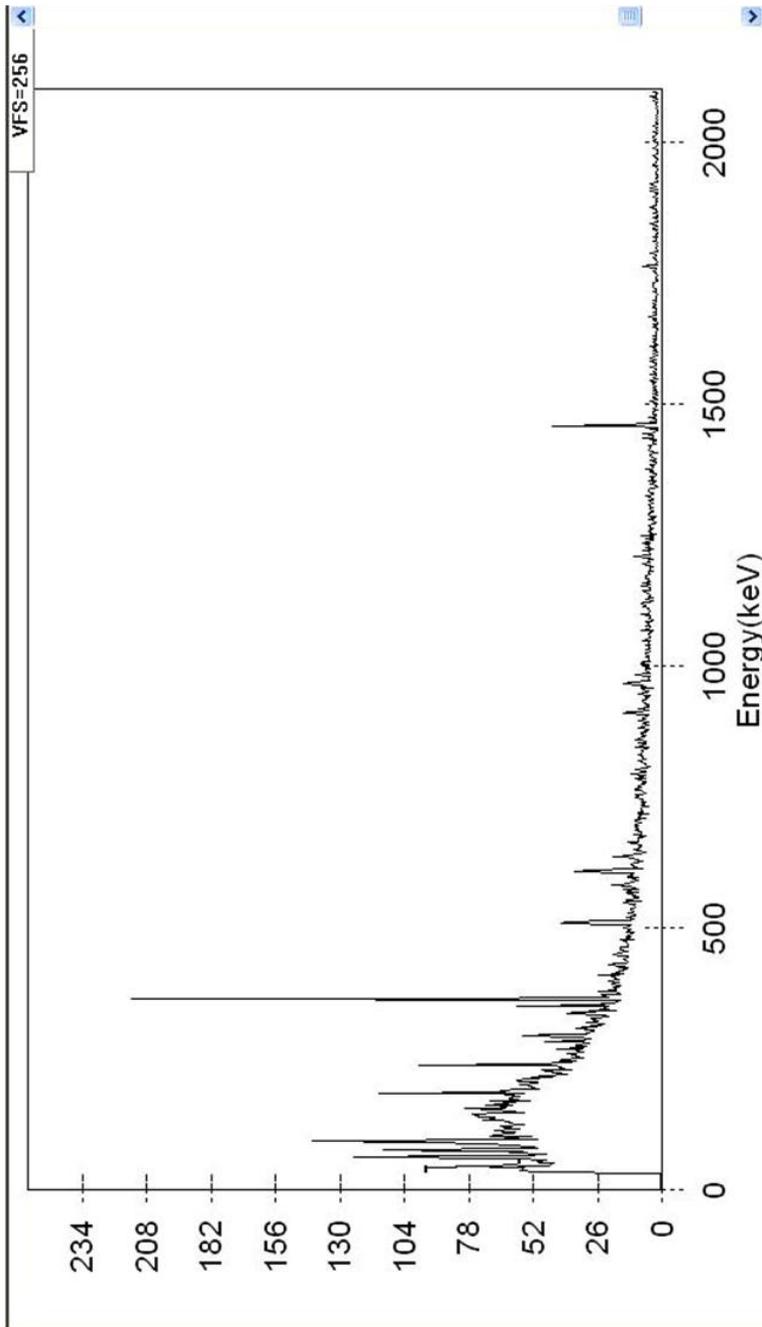
Espectro gamma correspondiente a un agua residual de entrada a la depuradora, concentración mediante el método de la ISO. 1 de noviembre de 2006; tiempo de contaje: 75231 s



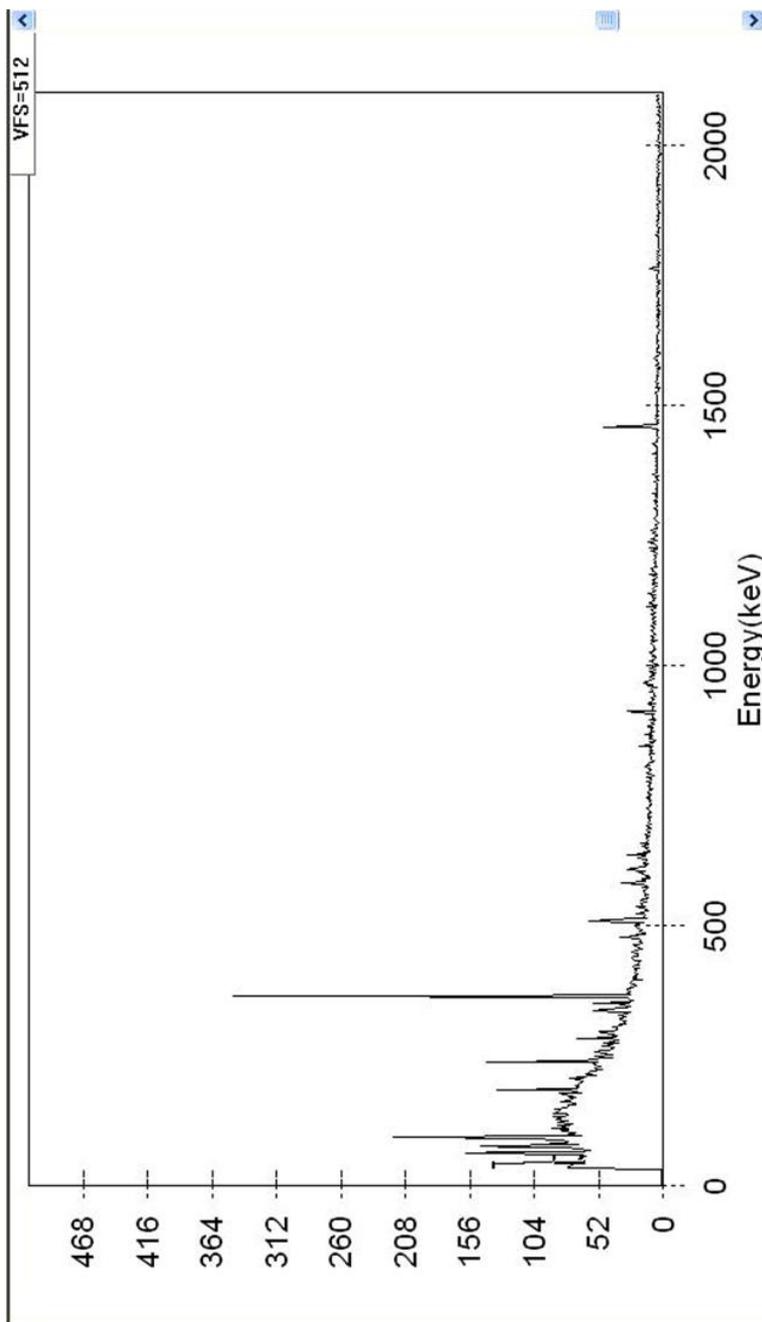
Espectro gamma correspondiente a un agua residual de entrada a la depuradora, concentración mediante el método de la ISO. 1 de noviembre de 2006; tiempo de contaje: 300000 s



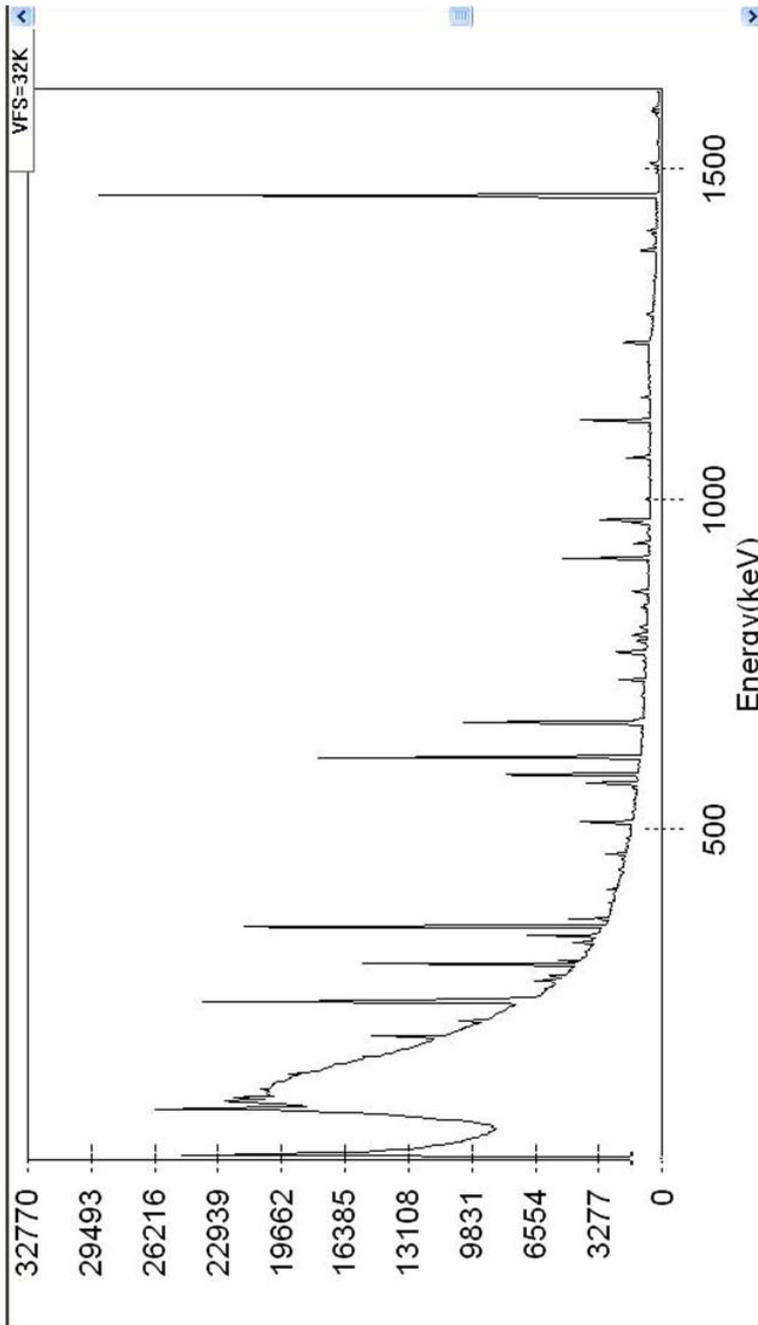
Espectro gamma de una muestra de lodo seco. 4 de febrero de 2005; tiempo de contaje: 50019 s



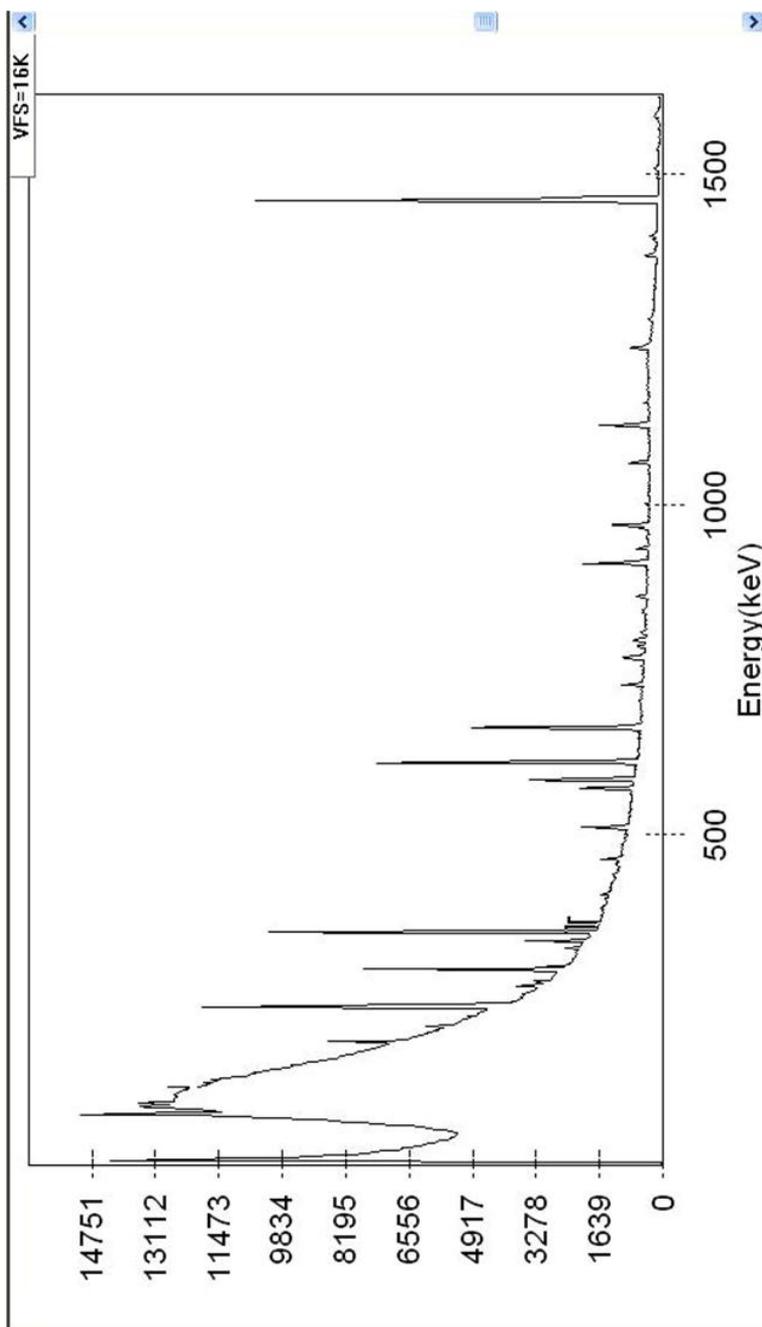
Espectro gamma de una muestra de lodo seco. 22 de marzo de 2005; tiempo de contaje: 27272 s



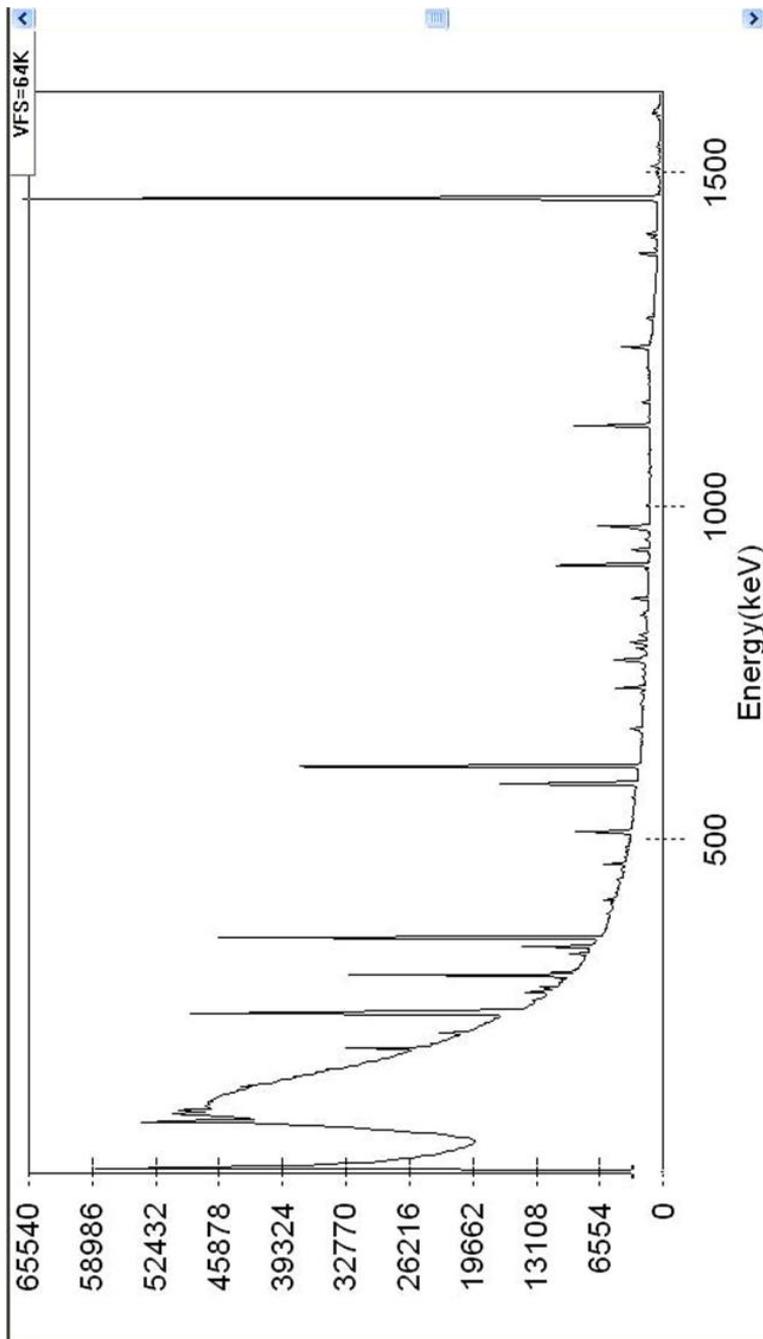
Espectro gamma de una muestra de lodo seco. 29 de marzo de 2005; tiempo de contaje: 34511 s



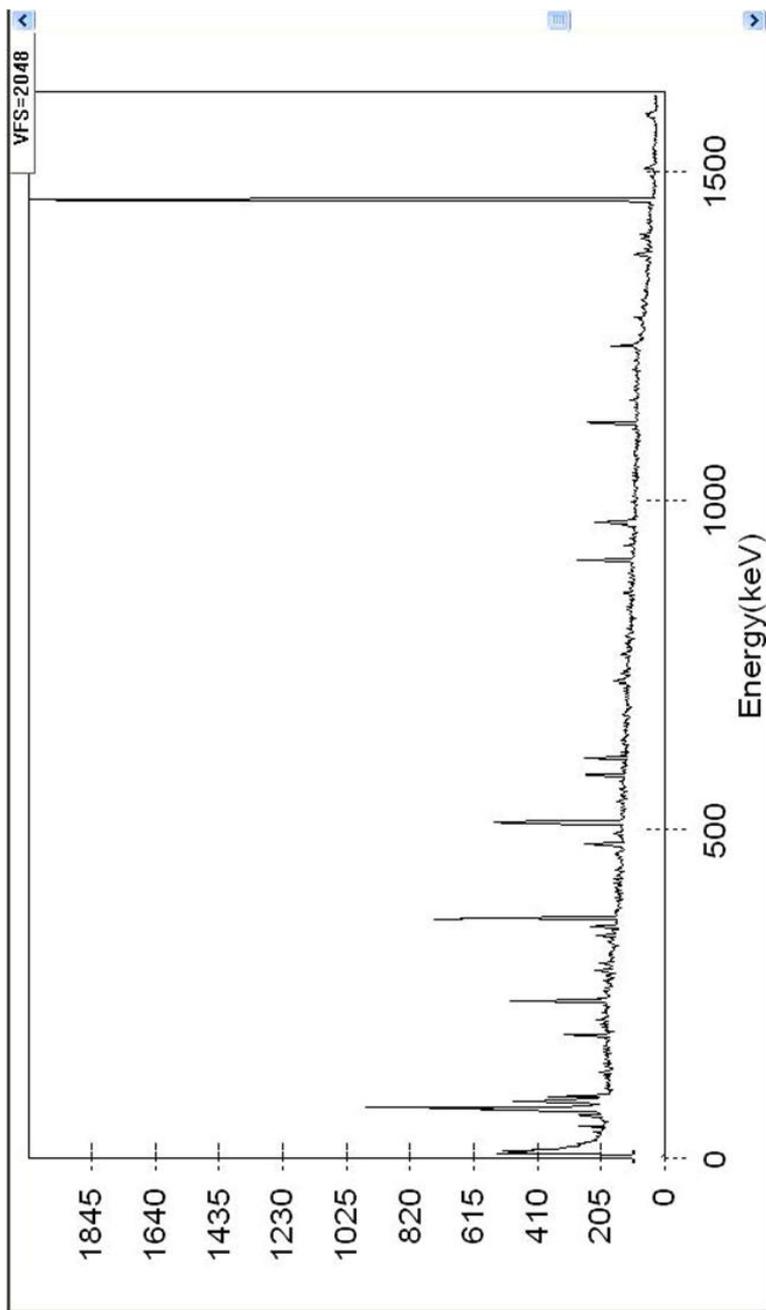
Espectro gamma de una muestra de lodo seco. 5 de abril de 2005; tiempo de contaje: 69347 s



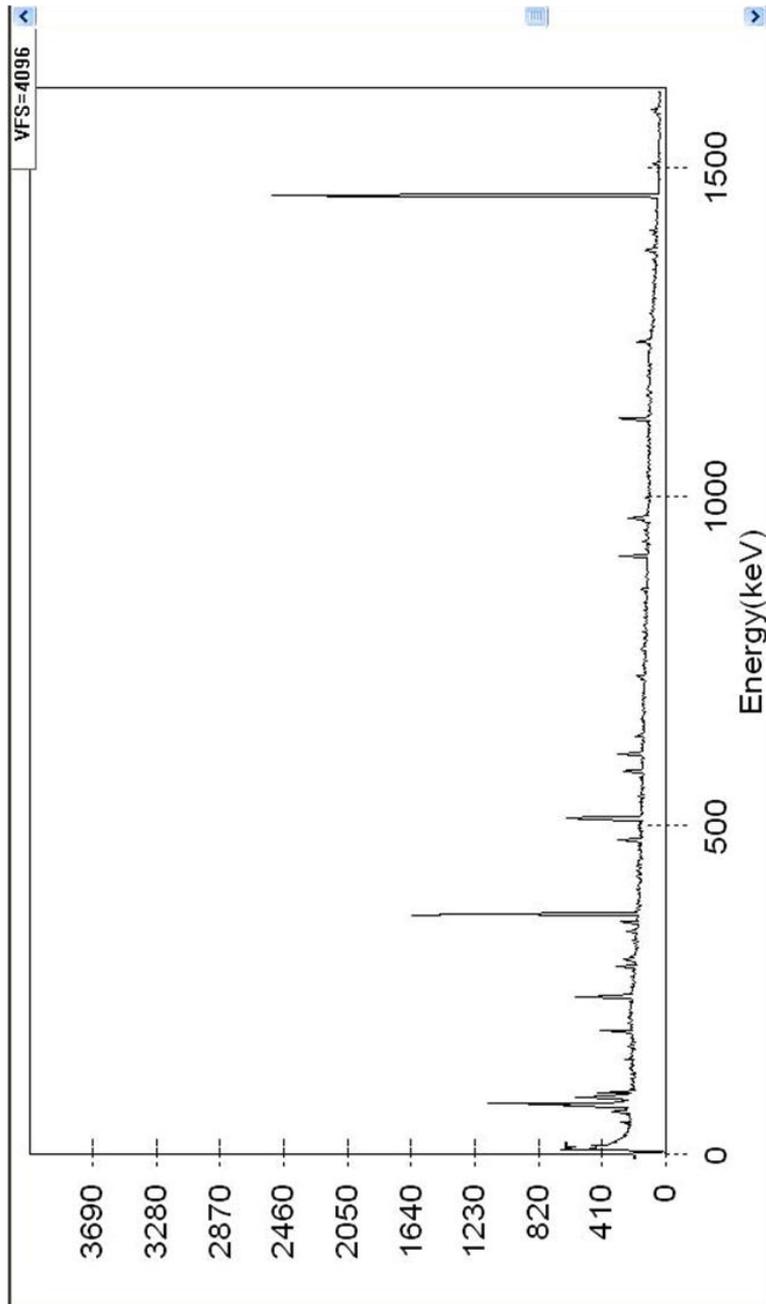
Espectro gamma de una muestra de lodo seco. 21 de mayo de 2005; tiempo de contaje: 77274 s



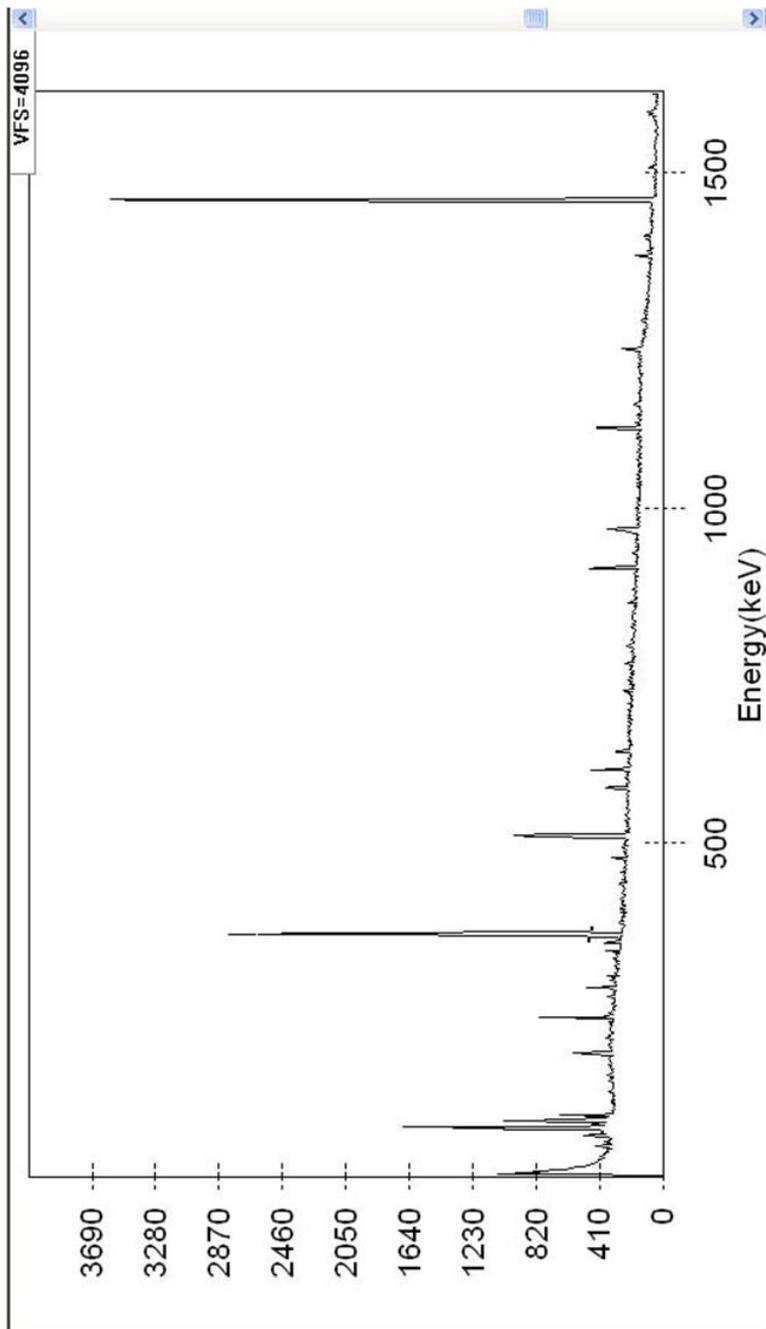
Espectro gamma de una muestra de lodo seco 6 de octubre de 2005;
tiempo de contaje: 169508 s



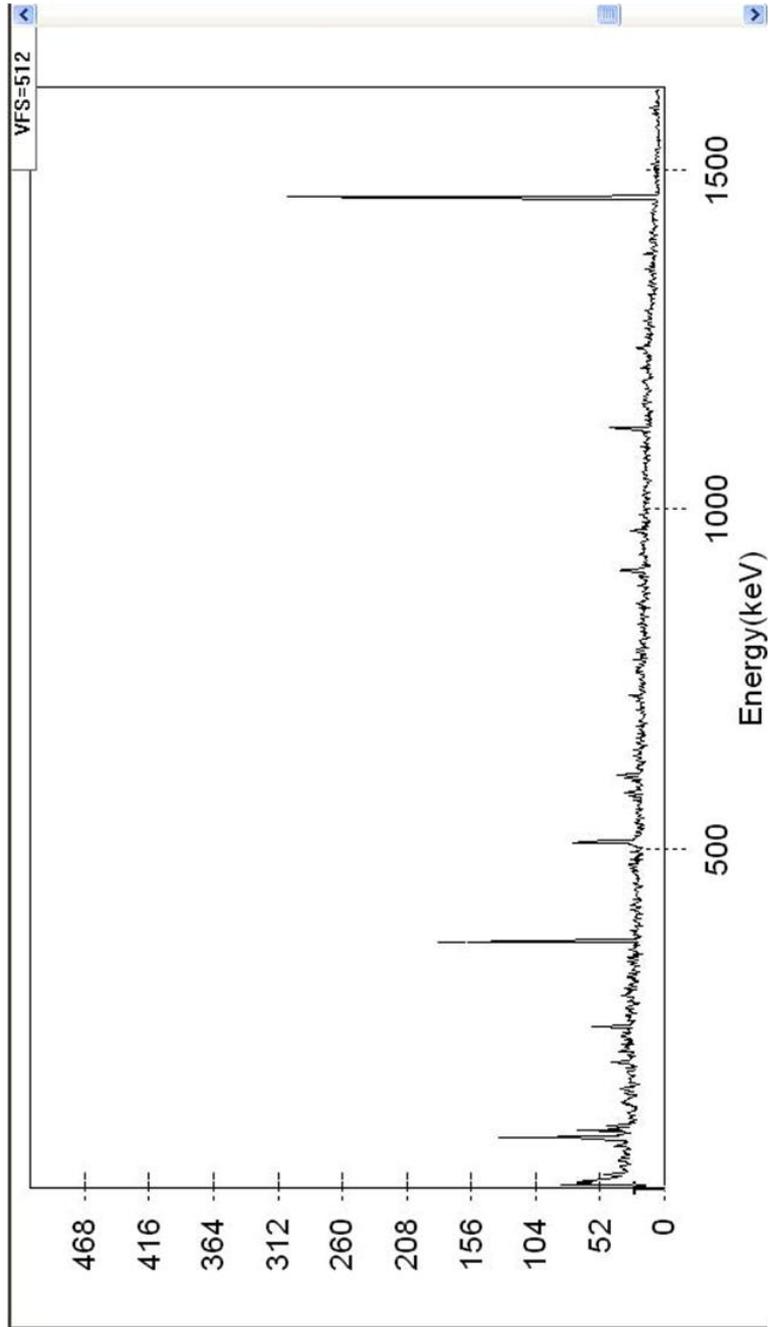
Espectro gamma de una muestra de lodo seco. 12 de noviembre de 2005; tiempo de contaje: 79685 s



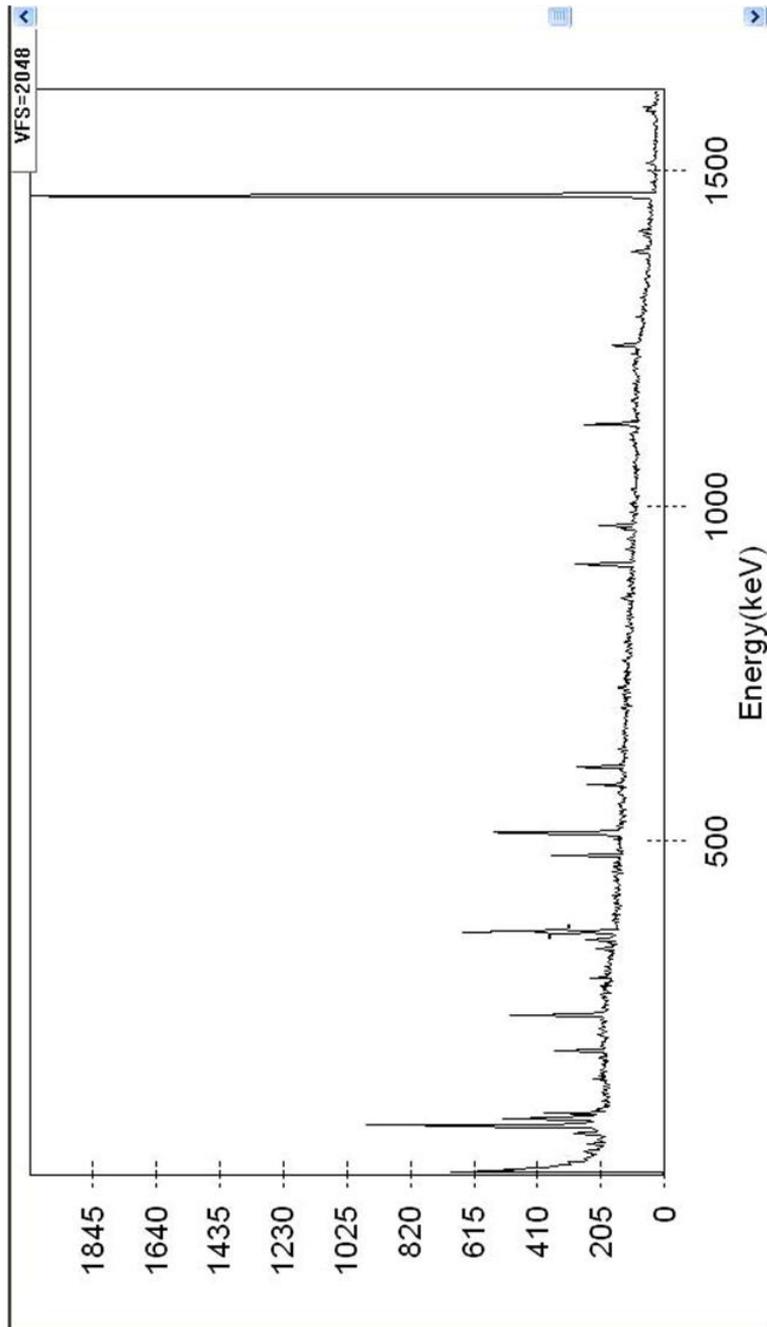
Espectro gamma de una muestra de lodo seco. 18 de noviembre de 2005;
tiempo de contaje: 87397 s



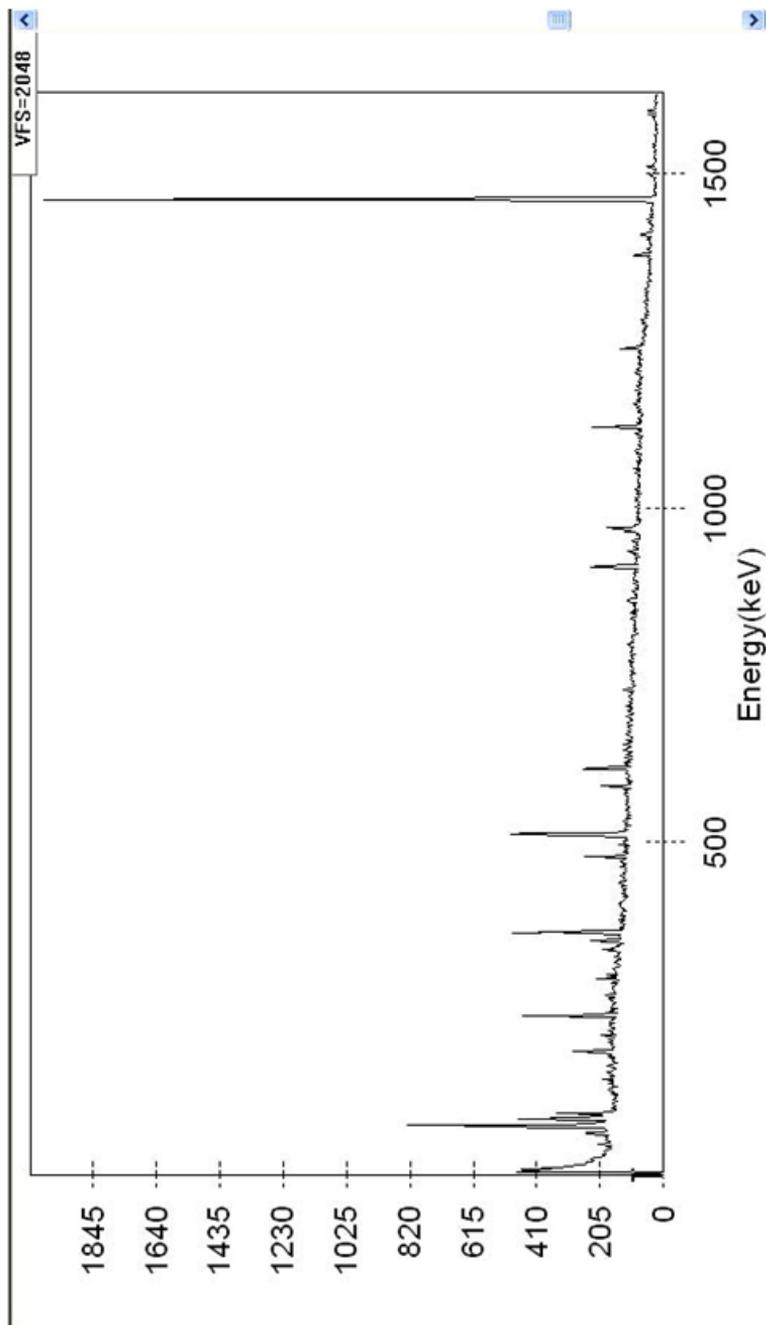
Espectro gamma de una muestra de lodo seco. 2 de enero de 2006 2; tiempo de contaje: 147109 s



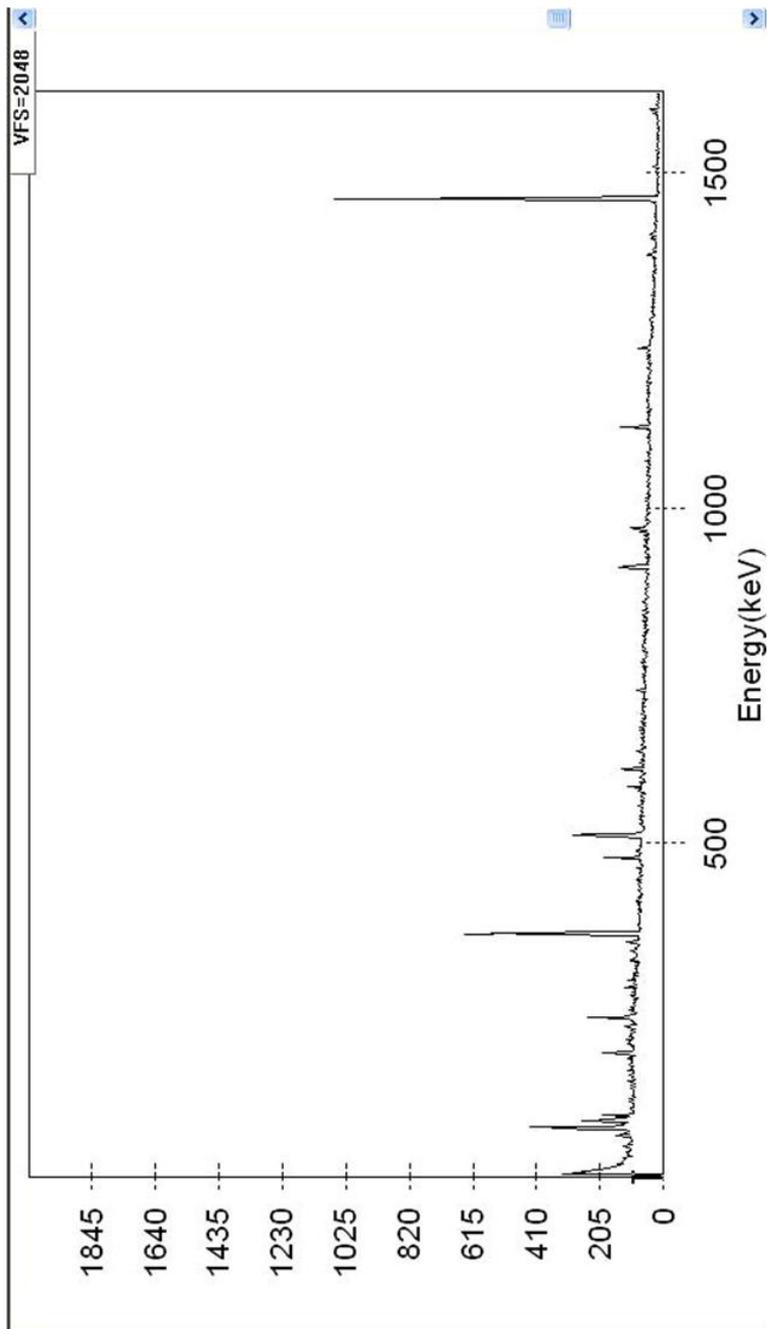
Espectro gamma de una muestra de lodo seco. 11 de enero de 2006; tiempo de contaje: 10052 s



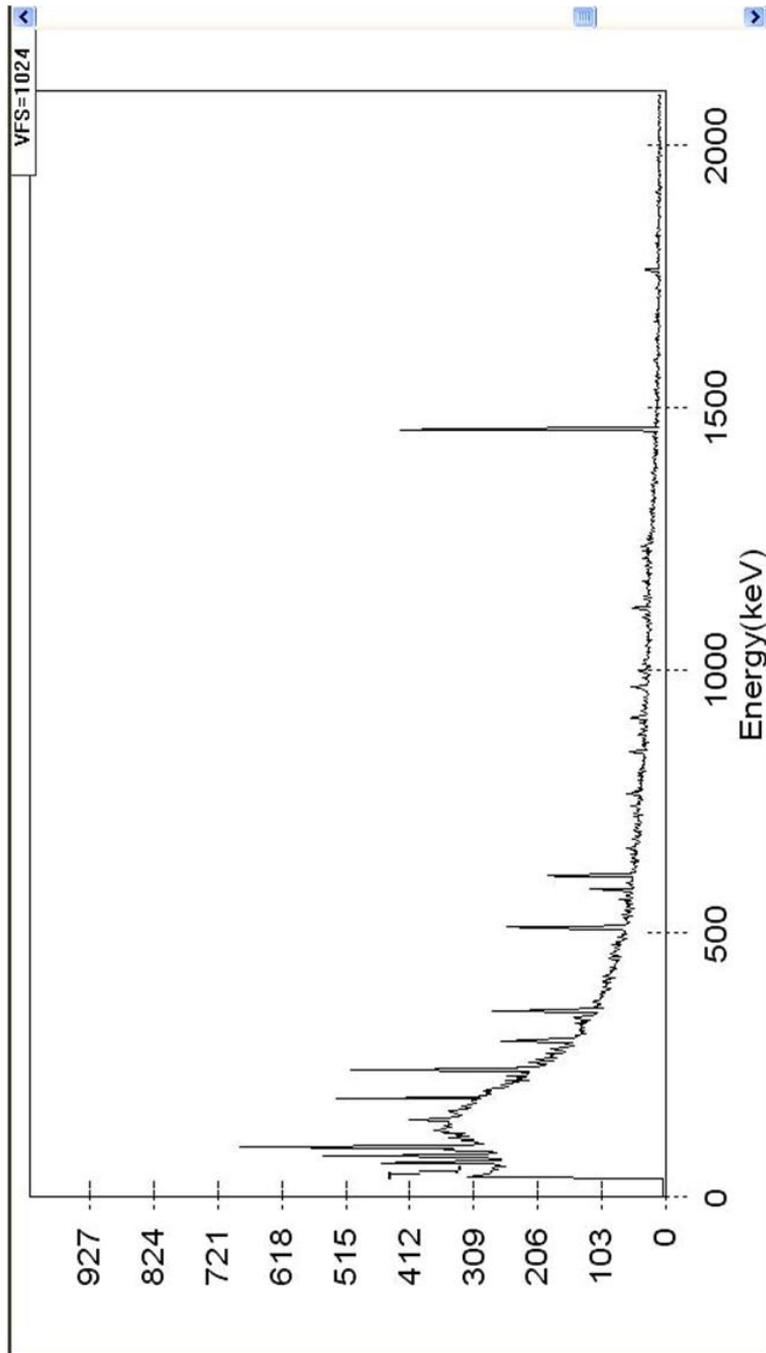
Espectro gamma de una muestra de lodo seco. 9 de agosto de 2006; tiempo de contaje: 214142 s



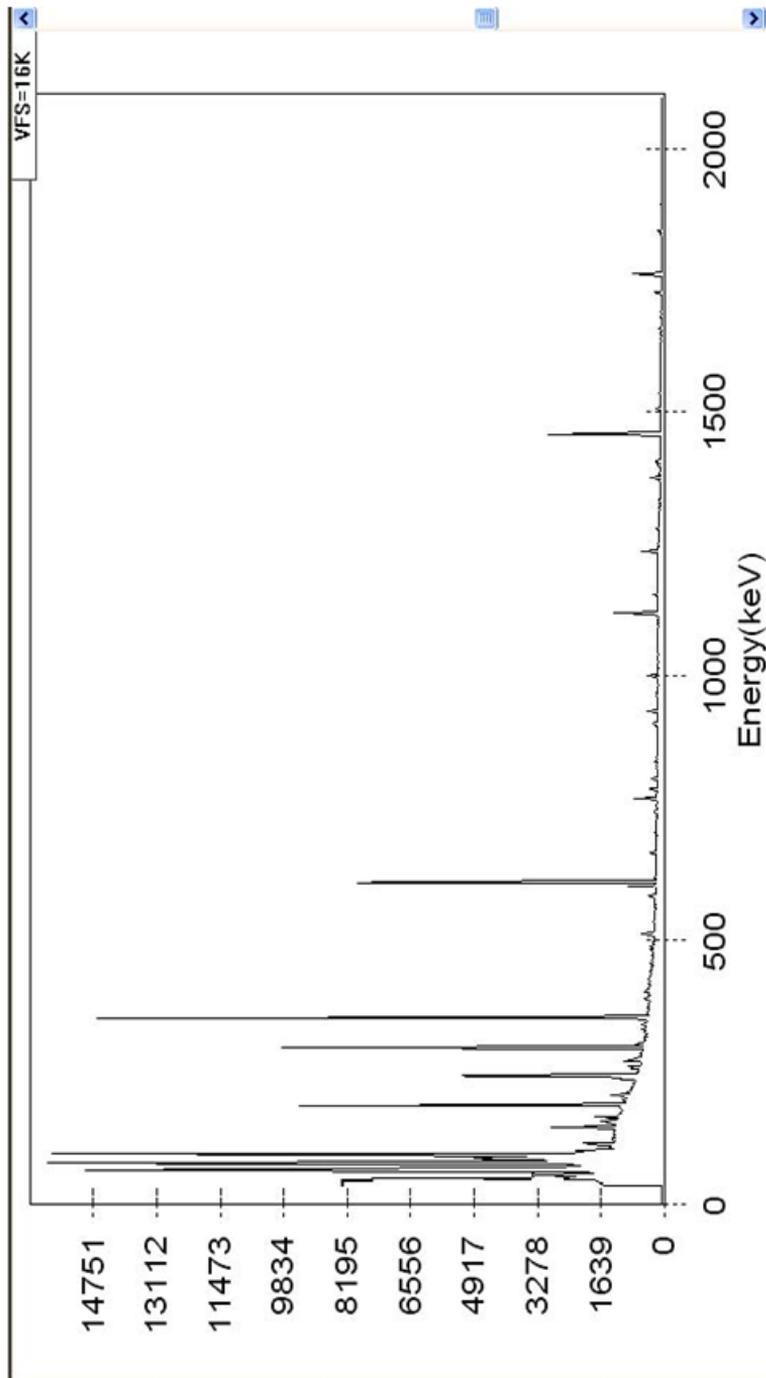
Espectro gamma de una muestra de lodo seco. 6 de septiembre de 2006;
tiempo de contaje: 72415 s



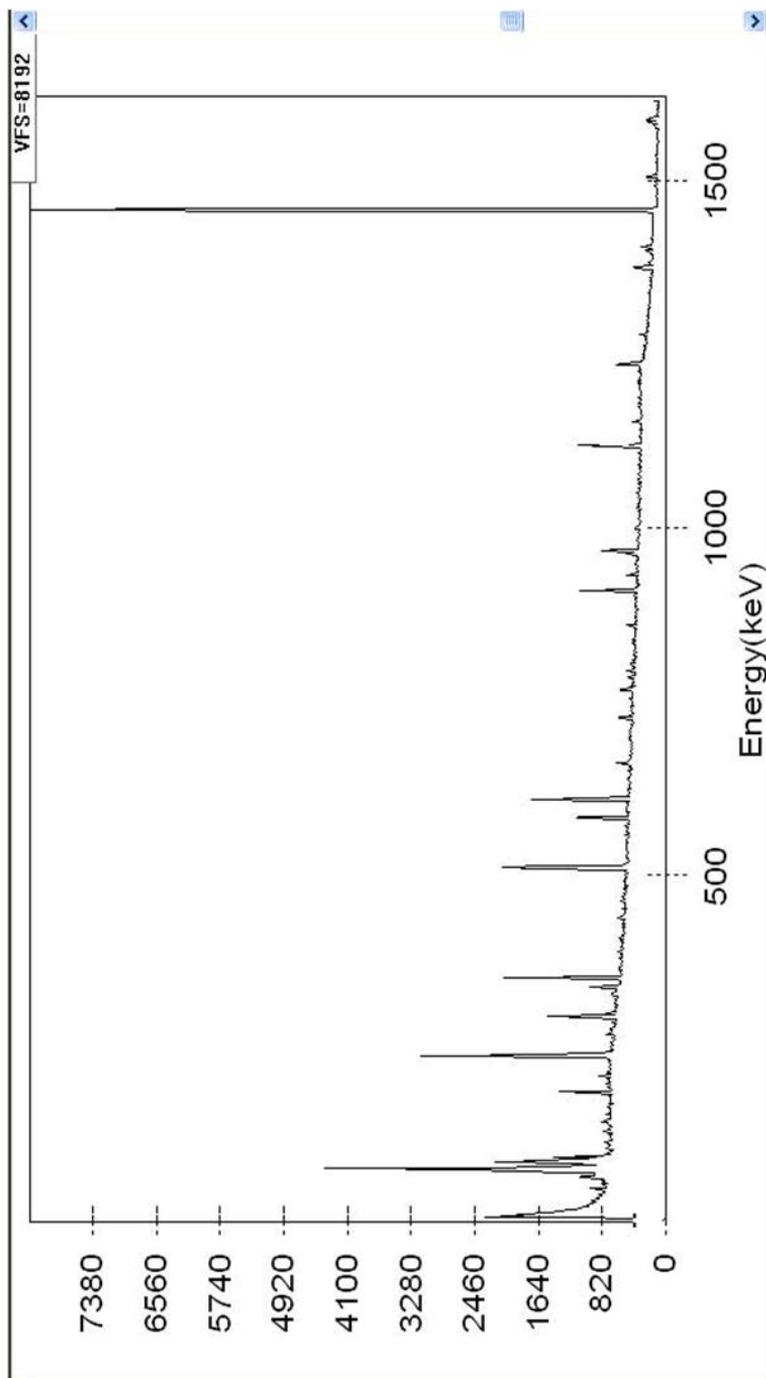
Espectro gamma de una muestra de lodo seco. 2 de noviembre de 2006; tiempo de contaje: 39872 s



Espectro Gamma de un fertilizante ecológico (gallinaza)



Espectro Gamma de un fertilizante tradicional de síntesis (NPK 8:24:8)



Espectro Gamma correspondiente a la tierra utilizada en la parte experimental del Capítulo 4. Tiempo de contaje:300000s

ANEXO 4

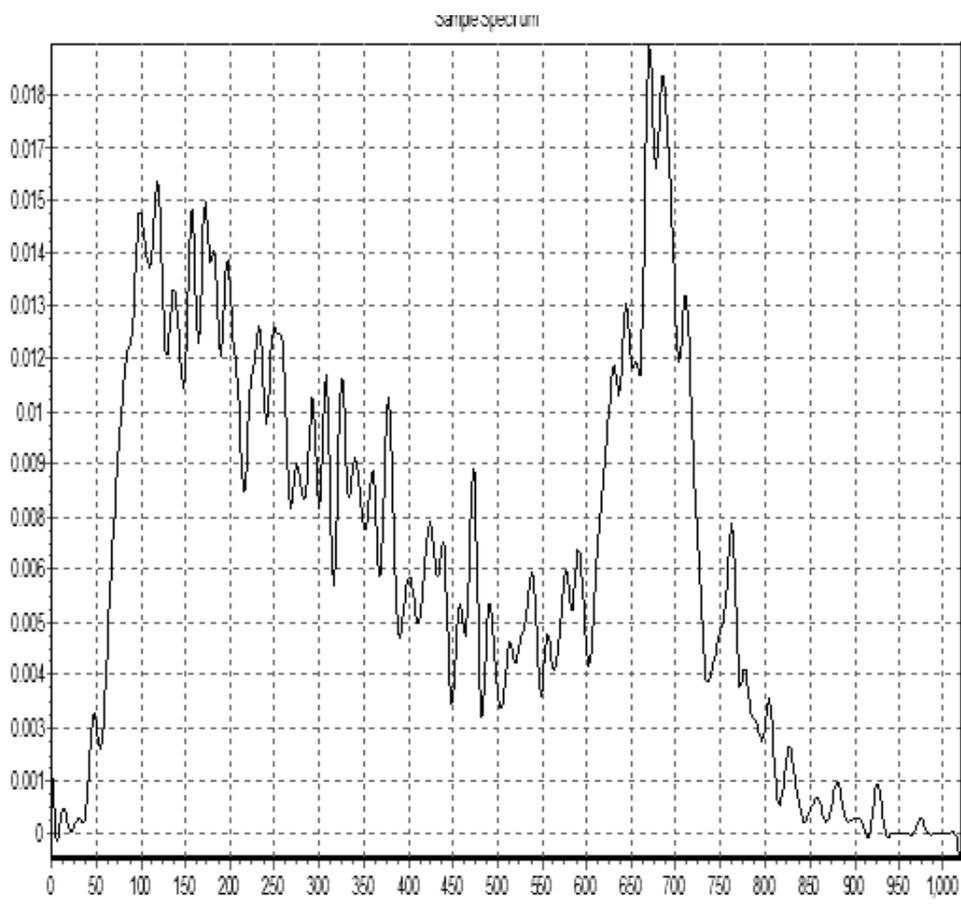
Ejemplos de espectros de Centelleo Líquido

Equipo empleado:

Espectrómetro de centelleo líquido de ultrabajo-fondo, modelo Quantulus 1220, de Wallac – Perkin Elmer.

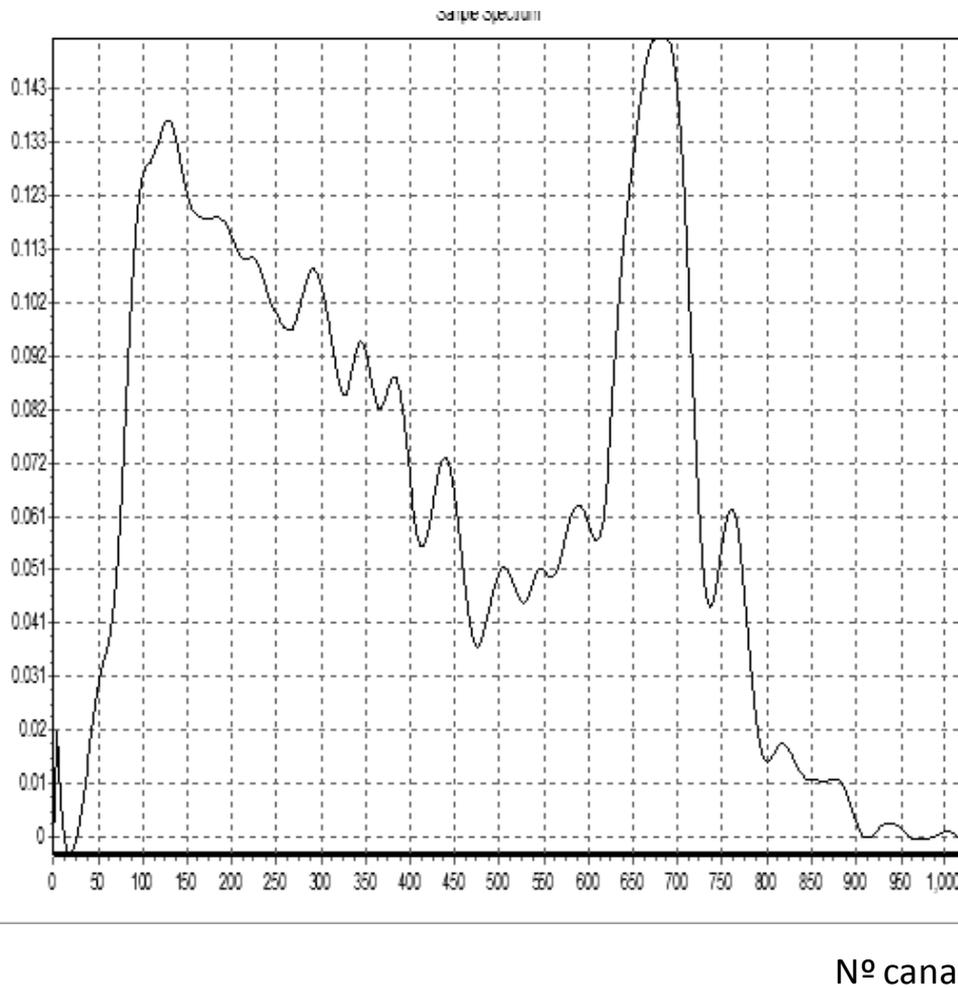
Software de adquisición y análisis de los espectros:

WinQ, versión 1.2, de Perkin Elmer.
Easy View 1.0, de Wallac



Espectro LSC obtenido en la calibración de los tubos de muestreo PicoRad®: Muestra en Blanco

cpm



Espectro LSC obtenido durante la calibración de los tubos de muestreo PicoRad

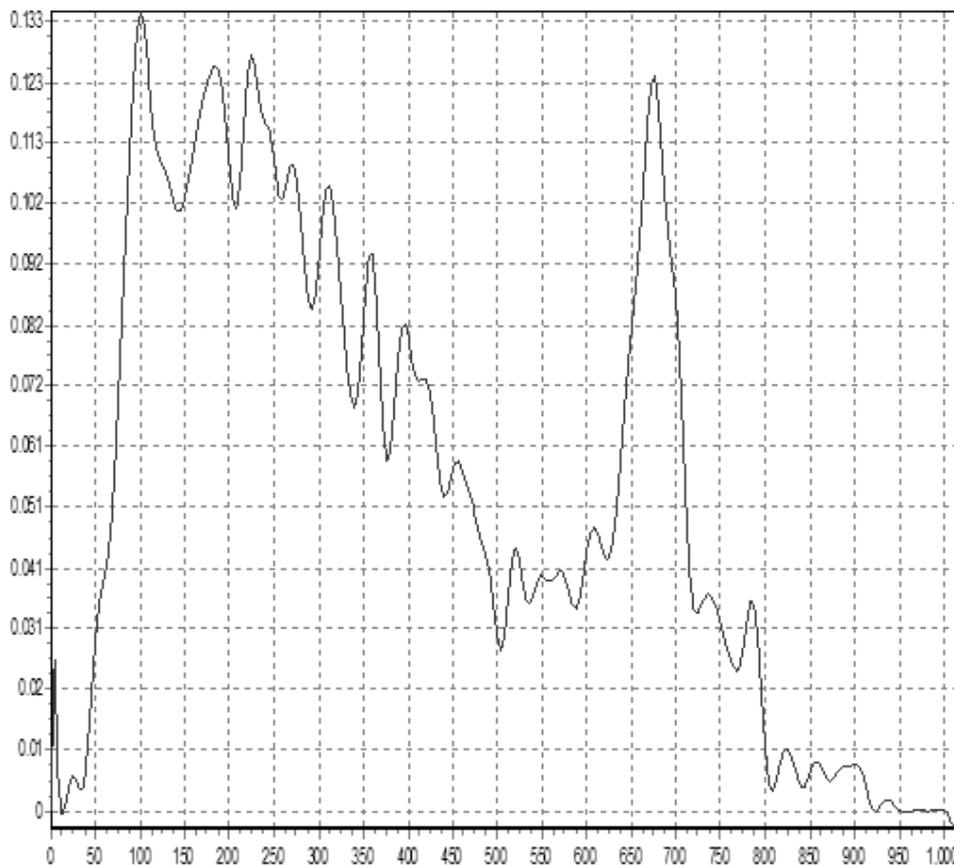
cpm



Nº canal

Espectro LSC obtenido durante la calibración de los tubos de muestreo PicoRad

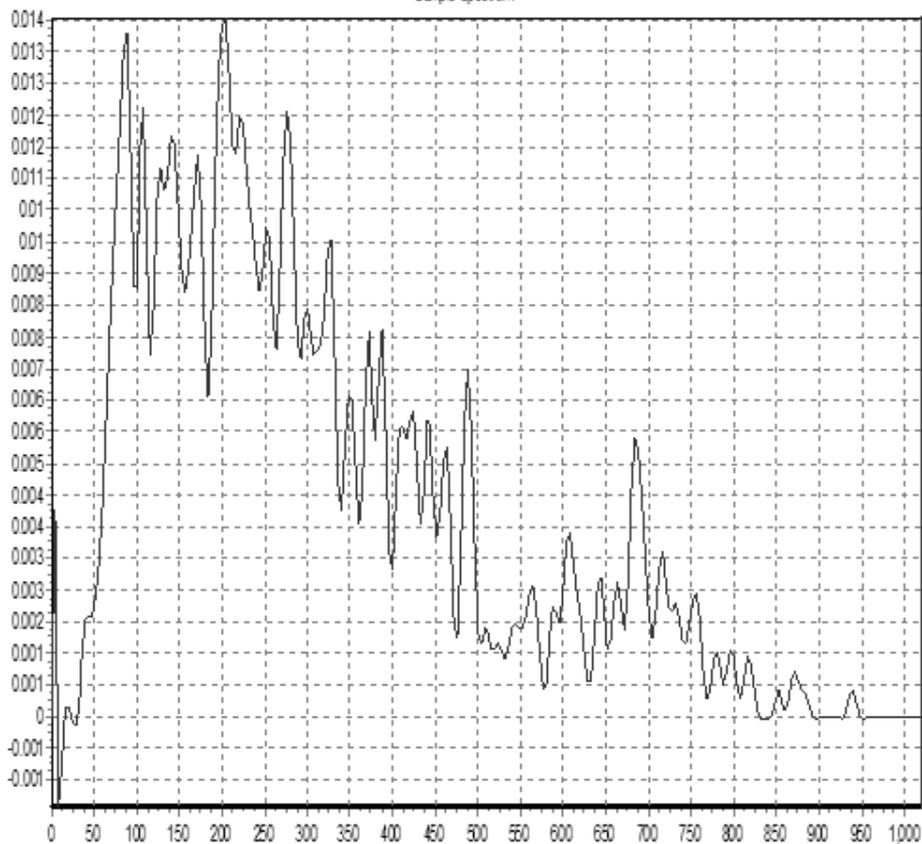
cpm



Nº canal

Espectro LSC obtenido durante la calibración de los tubos de muestreo PicoRad

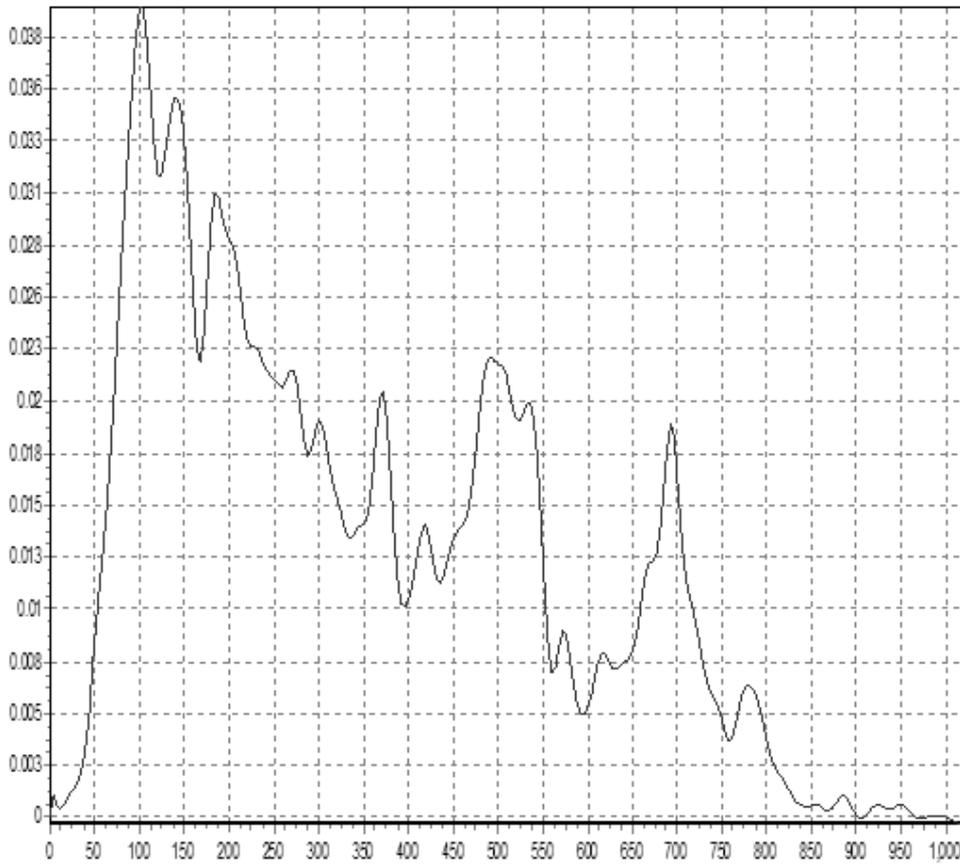
cpm



Nº canal

Espectro LSC, de una muestra de aire. utilizando muestreo pasivo.
Lugar: Oficina no expuesta a ^{131}I

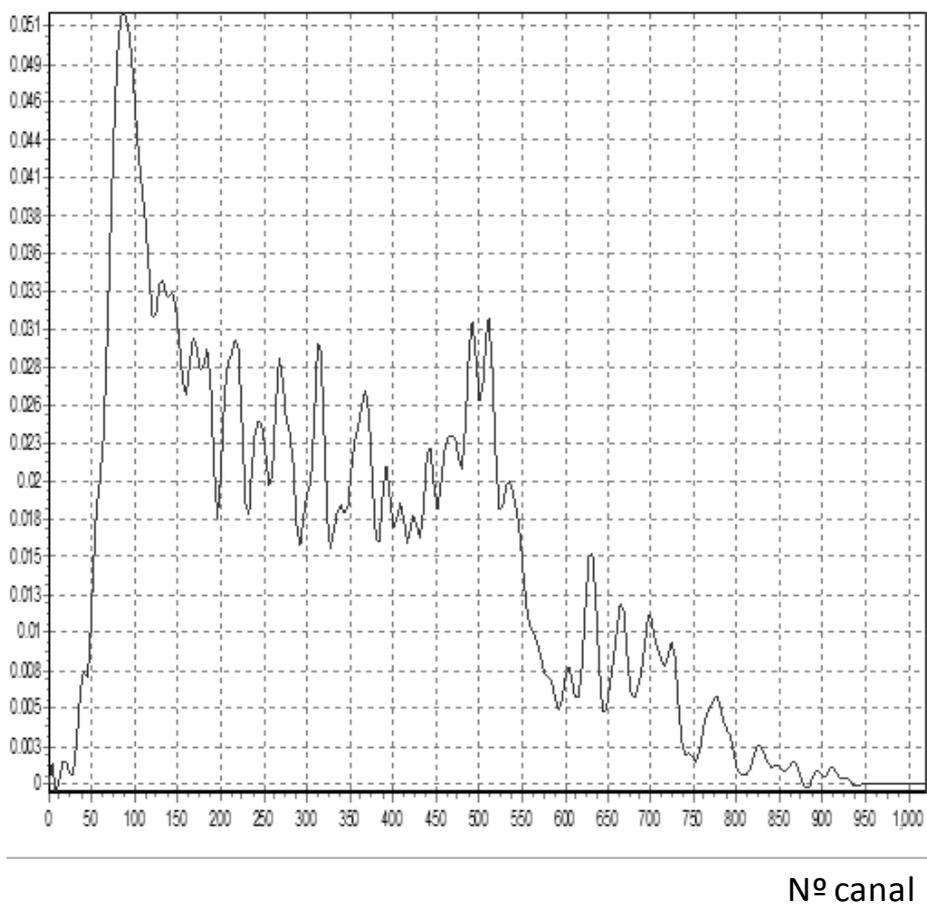
cpm



Nº canal

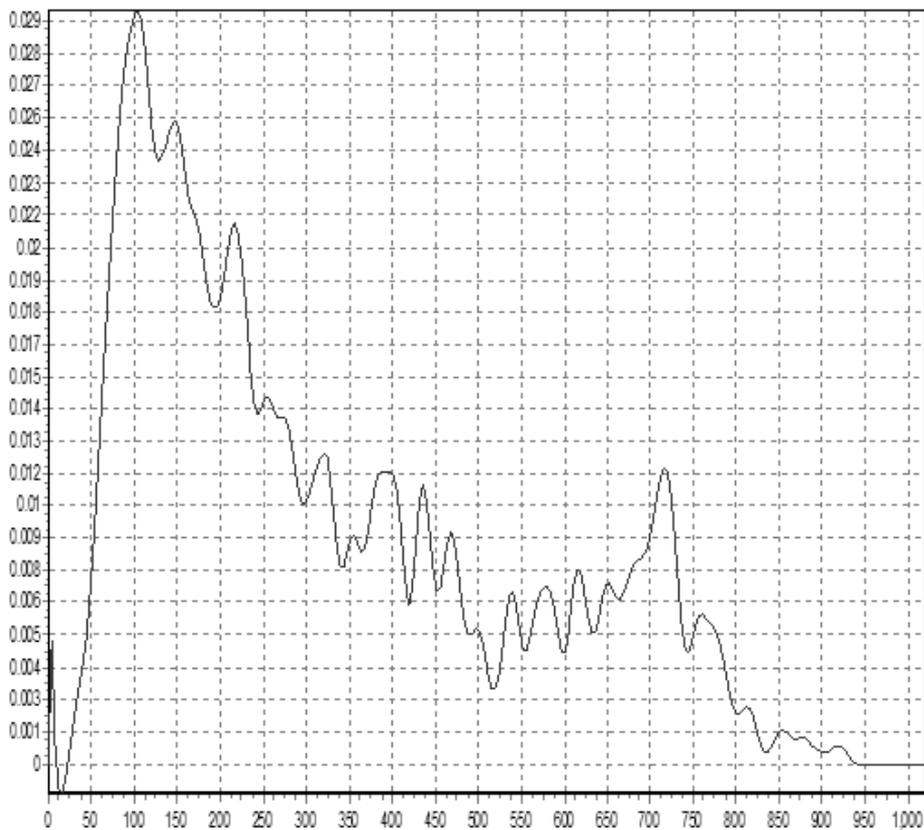
Espectro LSC, de una muestra de aire. utilizando muestreo pasivo.
Lugar: Pasillo del Centro de Medicina Nuclear. Tiempo de captación: 3 días

cpm



Espectro LSC, de una muestra de aire. utilizando muestreo pasivo.
Lugar: Sala de administración de dosis a pacientes en un centro de
Medicina Nuclear. Tiempo de captación: 3 días.

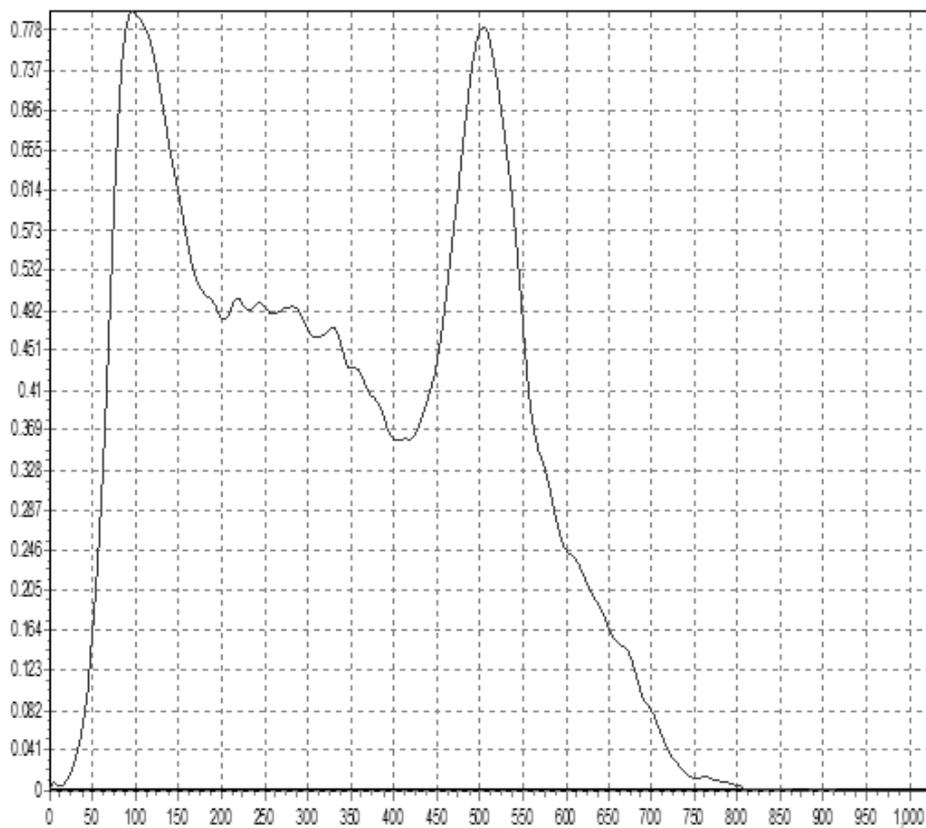
cpm



Nº canal

Espectro LSC, de una muestra de aire. utilizando muestreo pasivo.
Lugar: habitación de paciente sin tratamiento con ^{131}I . Tiempo de captación: 3 días.

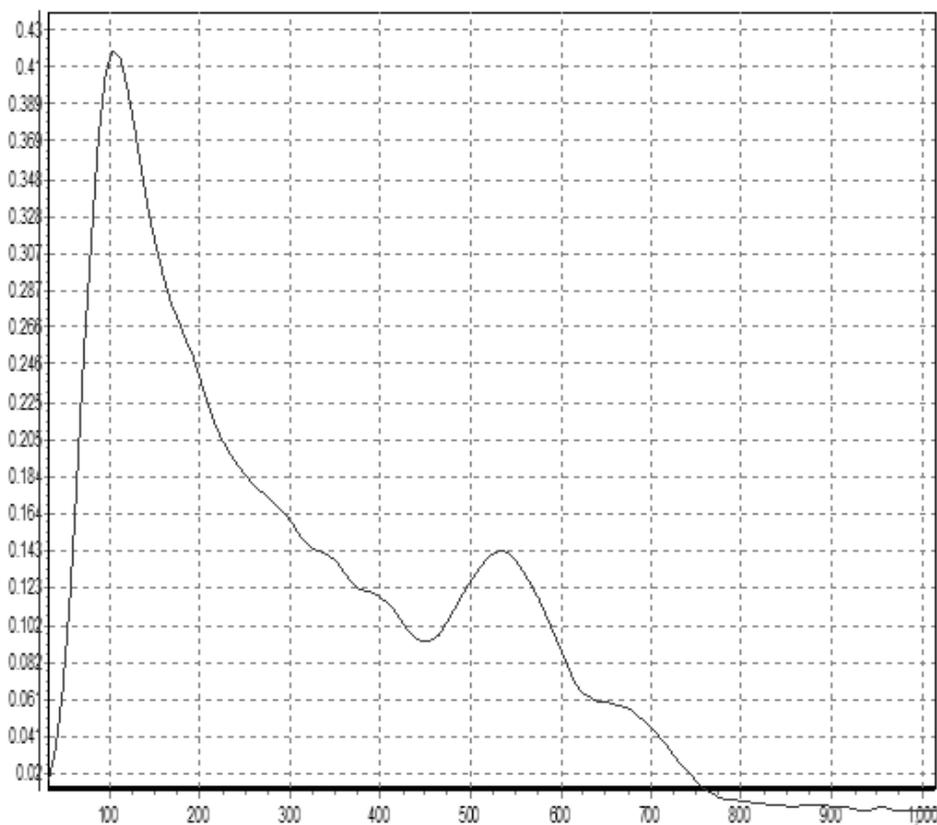
cpm



N° canal

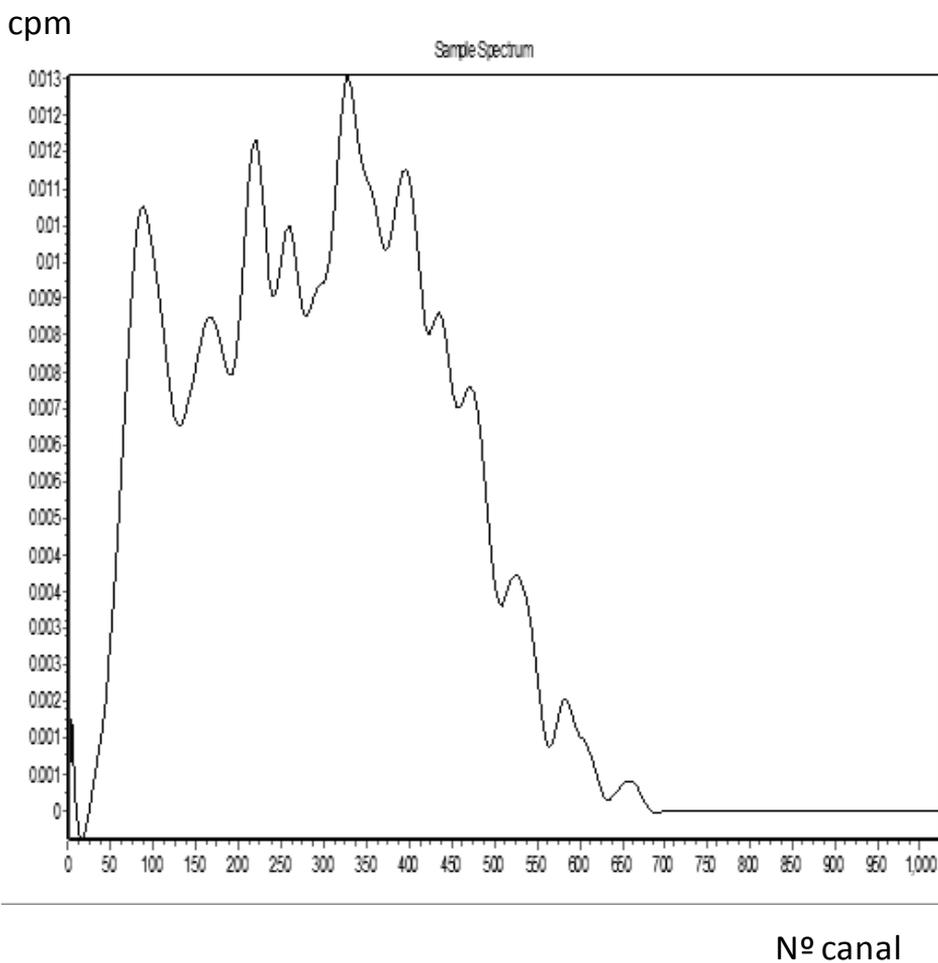
Espectro LSC, de una muestra de aire. utilizando muestreo pasivo.
Lugar: habitación de paciente tratado con 200mCi de ^{131}I . Tiempo de captación:3 días.

cpm

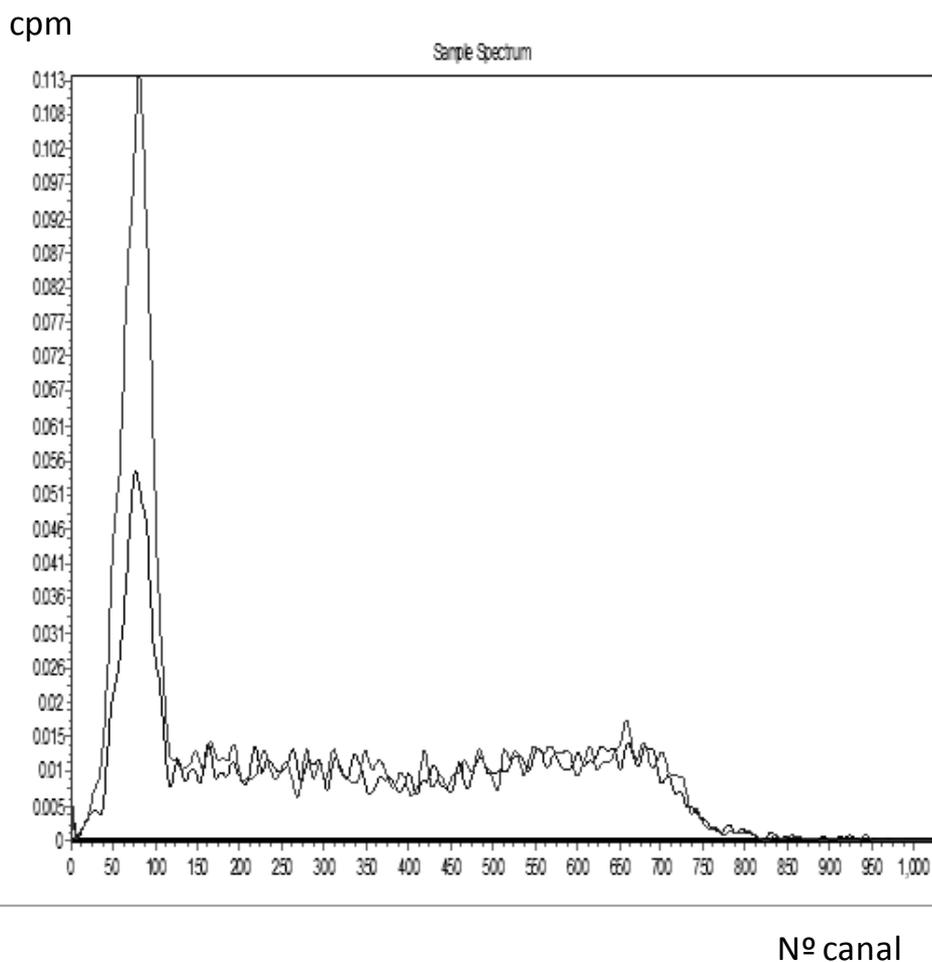


Nº canal

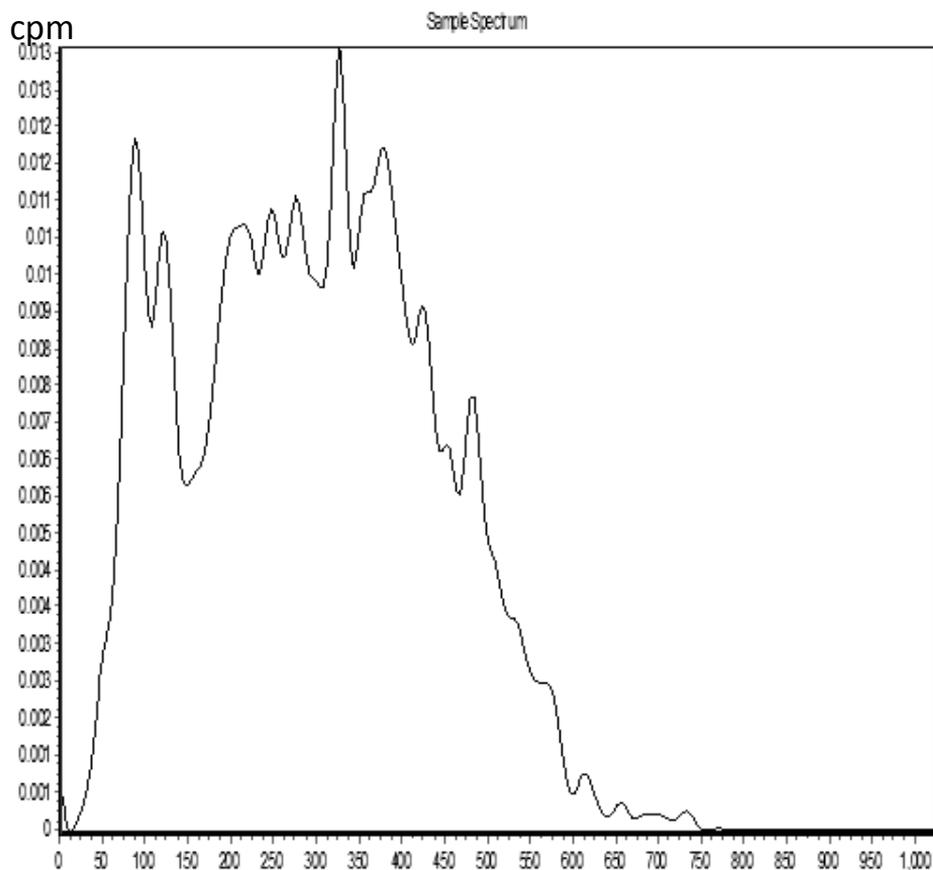
Espectro LSC, de una muestra de aire. utilizando muestreo pasivo.
Lugar: habitación de paciente tratado con 100mCi de ^{131}I . Tiempo de captación:3 días.



Espectro LSC de una muestras de agua destilada sin adición de ^{131}I patrón, obtenido por el método descrito en el capítulo 3. En el eje de abscisas se muestra el número de canal, y en el de ordenadas, las cuentas por minuto.

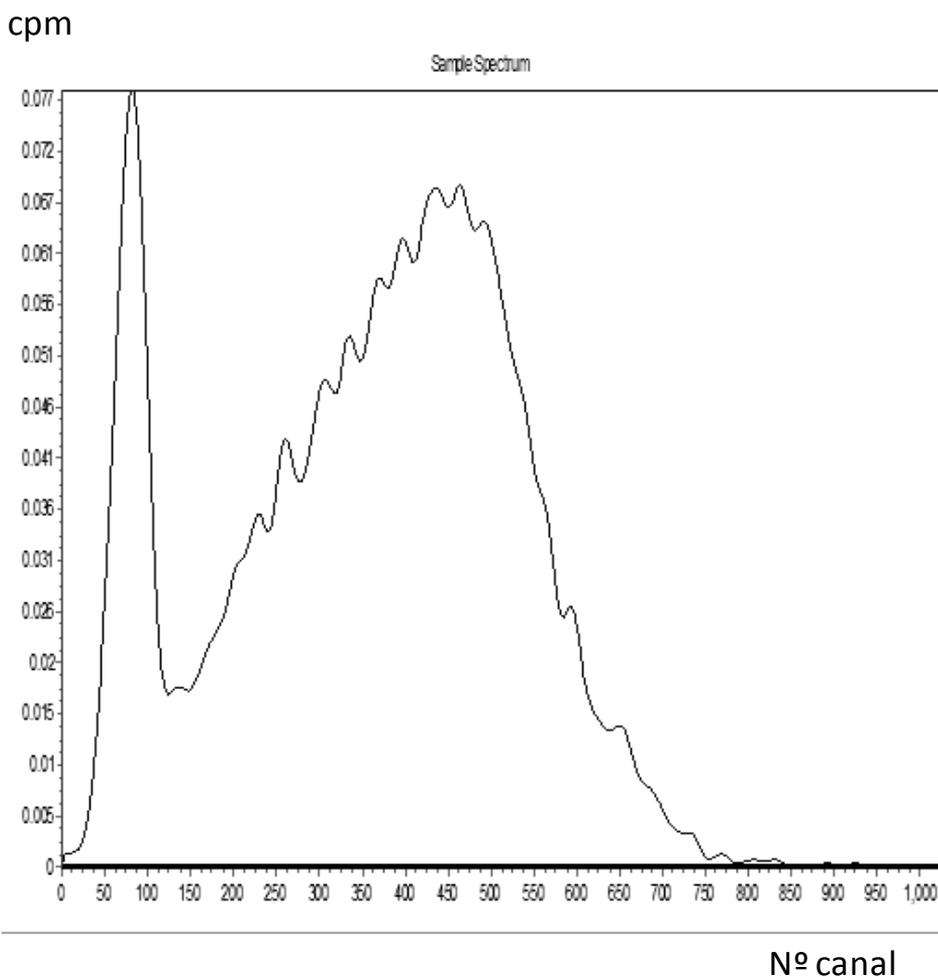


Espectros LSC de dos muestras de agua destilada a la que se añadieron unas cantidades de ^{131}I patrón, obtenidos por el método descrito en el capítulo 3. En el eje de abscisas se muestra el número de canal, y en el de ordenadas, las cuentas por minuto (dos puntos de la línea de calibrado).

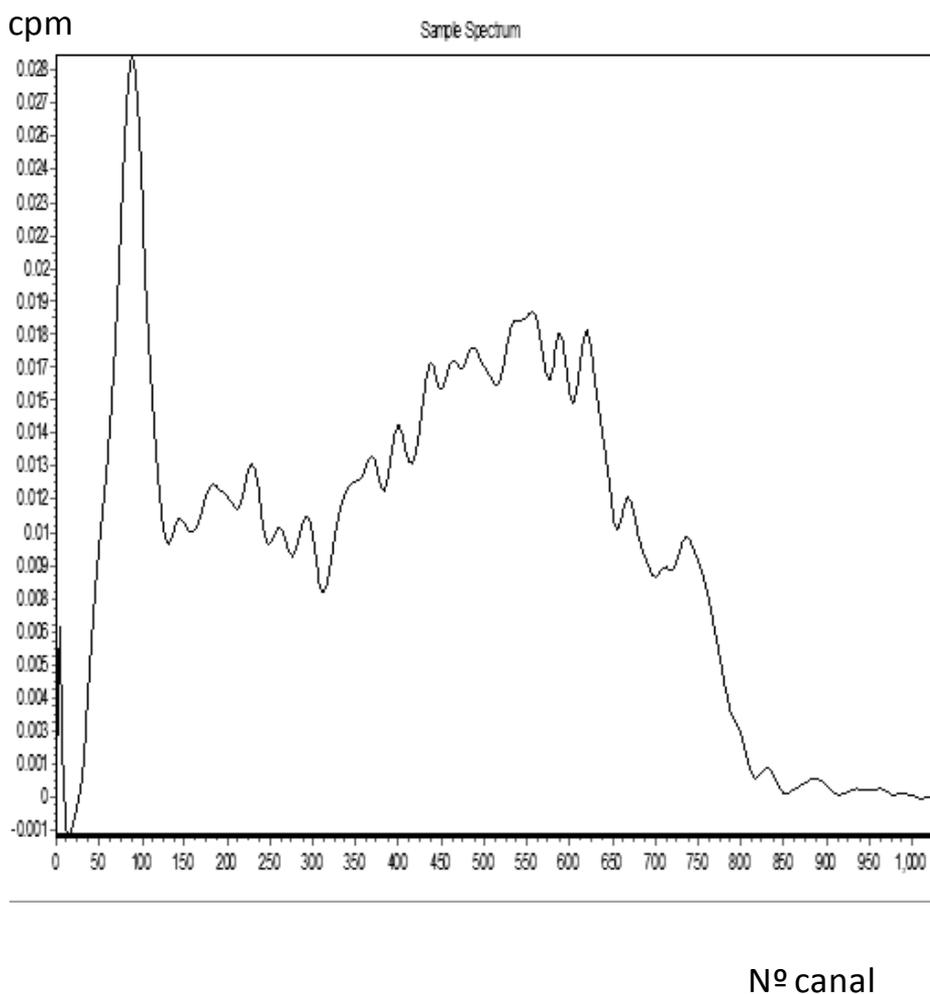


N° canal

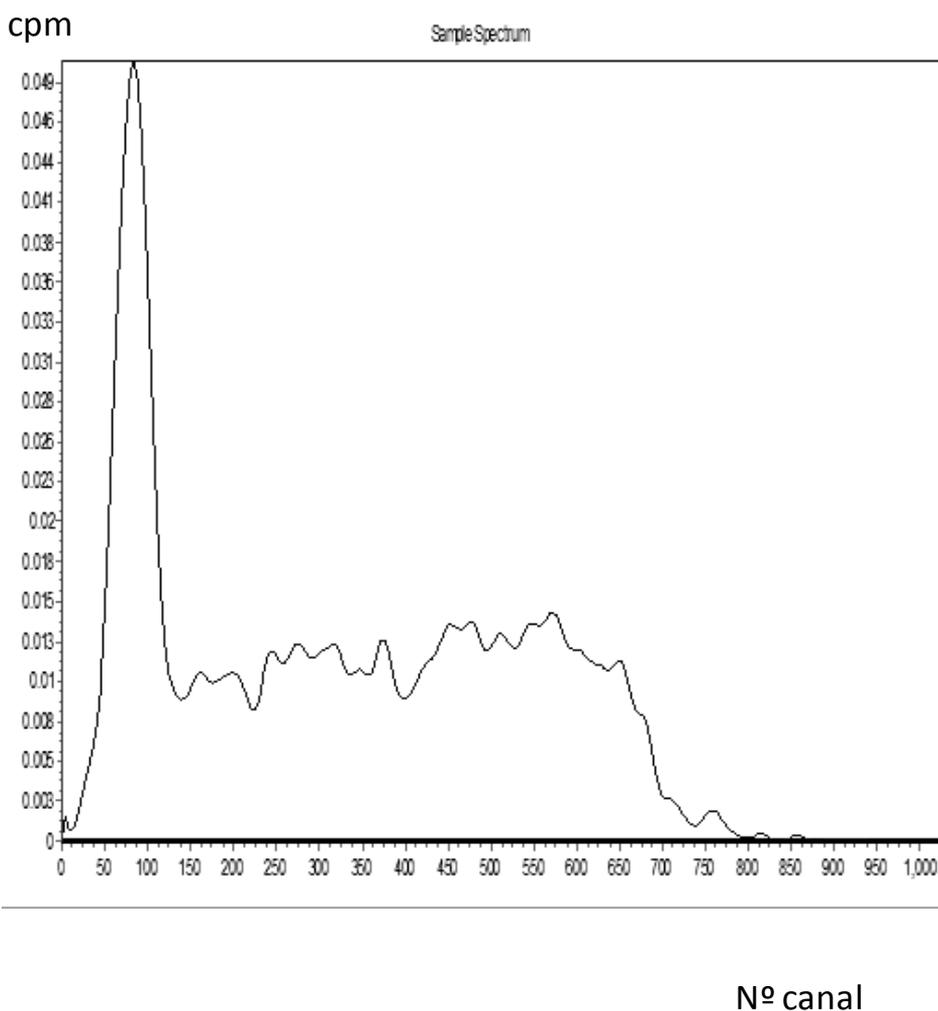
Espectro LSC de una muestra de agua destilada a la que se añadió una cantidad de ^{131}I patrón y se dejó decaer durante 2 meses antes de proceder a la medida, obtenido por el método descrito en el capítulo 3. En el eje de abscisas se muestra el número de canal, y en el de ordenadas, las cuentas por minuto.



Espectro LSC de un agua residual urbana de entrada a la EDAR, obtenido por el método descrito en el capítulo 3. Muestra recogida 22 de febrero de 2006. Cantidad original a tratar: 512 g. En el eje de abscisas se muestra el número de canal, y en el de ordenadas, las cuentas por minuto

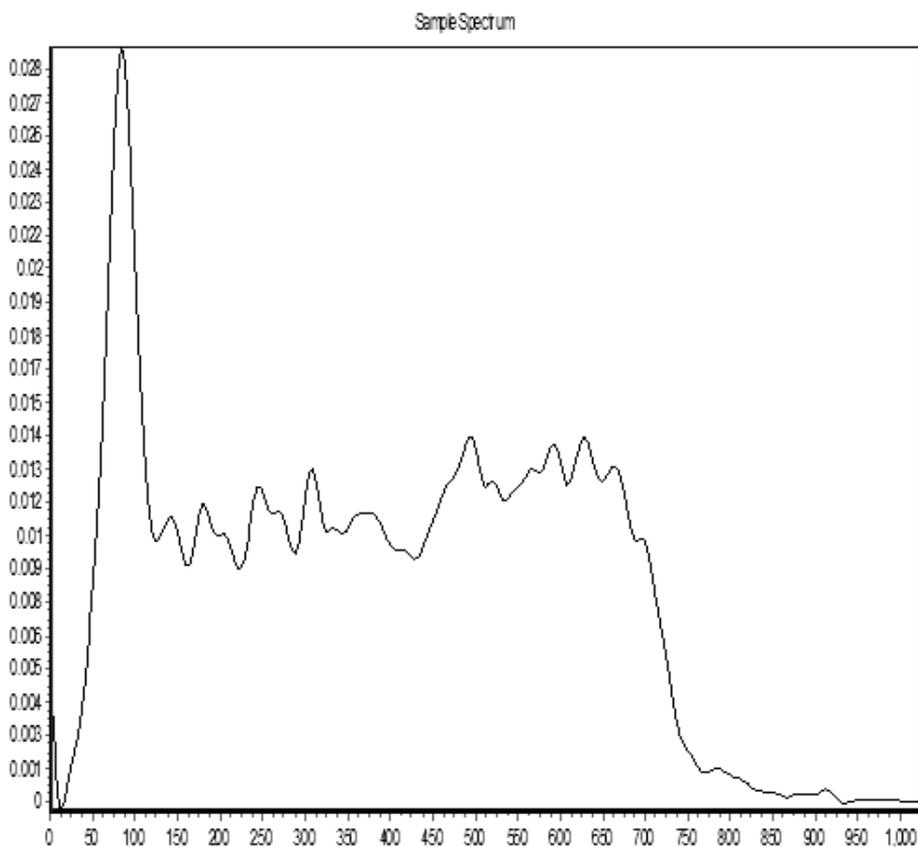


Espectro LSC de un agua residual urbana depurada, obtenido por el método descrito en el capítulo 3. Muestra recogida 22 de febrero de 2006. Cantidad original a tratar: 494 g. En el eje de abscisas se muestra el número de canal, y en el de ordenadas, las cuentas por minuto.



Espectro LSC de un agua residual urbana de entrada a la EDAR, obtenido por el método descrito en el capítulo 3. Muestra recogida 28 de febrero de 2006. Cantidad original a tratar: 500 g. En el eje de abscisas se muestra el número de canal, y en el de ordenadas, las cuentas por minuto.

cpm



Nº canal

Espectro beta por LSC de un agua residual urbana depurada, obtenido por el método descrito en el capítulo 3. Muestra recogida 28 de febrero de 2006. Cantidad original a tratar: 501 g. En el eje de abscisas se muestra el número de canal, y en el de ordenadas, las cuentas por minuto.



Johan Kunckel, *Ars vitraria experimentalis*, Nuremberg, 1744

En este grabado se representa, a la izquierda, la *experientia*, cuya "luz de la Naturaleza se enciende por el sol de la verdad en el espejo de la razón"; a la derecha, la sinrazón, y la fantasía lunática errando por las tinieblas de la locura.

Ilustración procedente de la Staatbibliothek, Mainz (Alemania).

