



DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS

Marta Palomo Gálvez

ISBN: 978-84-693-8862-4
Dipòsit Legal: T.1945-2010

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS

Marta Palomo Gálvez

TESI DOCTORAL

dirigida per

Dra. Carme Aguilar Anguera i Dr. Francesc Borrull i Ballarín

Departament

de Química Analítica i Química Orgànica



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona
2010

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
Departament de Química Analítica
i Química Orgànica

La Dra. CARME AGUILAR i ANGUERA, Professora Agregada del Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Facultat de Química de la Universitat Rovira i Virgili i,

El Dr. FRANCESC BORRULL i BALLARÍN, Catedràtic de Química Analítica del Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Facultat de Química de la Universitat Rovira i Virgili,

CERTIFIQUEN:

Que la present Tesi Doctoral, que porta per títol: "DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS", presentada per MARTA PALOMO GÁLVEZ per optar al grau de Doctor per la Universitat Rovira i Virgili, ha estat realitzada sota la nostra direcció, a l'Àrea de Química Analítica del Departament de Química Analítica i Química Orgànica d'aquesta universitat, i que tots els resultats presentats són fruit d'experiències realitzades per l'esmentada doctoranda.

I, per a que consti, expedim aquest certificat a Tarragona, 8 de setembre de 2010.

Dra. Carme Aguilar i Anguera

Dr. Francesc Borrull i Ballarín

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

Una vegada veig la llum al final d'aquest camí, és el moment d'agraïr a totes les persones que, d'una manera o una altre i, molts cops sense saber-ho, m'han ajudat a seguir endavant. Tot i que aquesta part hauria de ser la més fàcil, per a mi, és la que resulta més difícil. Qui em coneix sap que em costa expressar el que sento en paraules, però d'una manera o una altra, ho intentaré.

En primer lloc, m'agradaria mostrar el meu agraïment als meus tutors, la Dra. Carme Aguilar i el Dr. Francesc Borrull, per donar-me l'oportunitat de realitzar aquesta tesi en el seu grup. També m'agradaria agrair la col·laboració i suport de la Dra. Sandra Peñalver, amb la que hem compartit el dia a dia del laboratori i que també ha fet de tutora amb les seves correccions i consells. Amb aquesta tesi s'inicia una nova línia de recerca i, per aquest motiu, no ha estat fàcil. Considero que el procés ha estat un aprenentatge mutu.

També agrair a tots els companys del grup de cromatografia amb el que he coincidit durant la meva etapa dins del grup. No he format part del dia a dia amb vosaltres pels motius que ja sabeu, però sempre m'heu fet sentir bé i m'heu fet un foradet quan pujava a la universitat. Les que van acabar (Patri, Alba, Rosa i Vanessa), els que varem començar aquesta etapa junts (Marta, Antonio, Toni i Anna) i als que han anat arribant (Noelia, Jasper, Sílvia Marine, Igor, Jordi, Vero, Dominika, Blanca, Maria, Laura, Silvia i Paula). Moltes gràcies a tots per fer-me sentir una més tot i la distància. I en especial a l'Irene, per les estonetes de pitis i cervesetes fora de les parets de la universitat.

Aquesta tesi va començar a caminar a la Fundació Universitat Rovira i Virgili (FURV) on vaig passar dos anys en companyia de bona gent i d'on em vaig endur bons amics: Fernando (*al final conseguiremos hacer esa cervecita*), Santi (amb els teus mil experiments al laboratori), Mari Carmen (*porque siempre te preocupabas de todos y siempre estabas ahí ¿qué sería de la FURV sin ti?*), Maria José, Antolin, Sira i molts més que han anat passant pels despatxos i laboratoris de la FURV. Molt especialment, m'agradaria agrair a l'Edu, el meu company de laboratori els primers anys, que va haver d'aguantar els meus tics i amb el que hem compartit molt bones estones.

Els últims tres anys d'aquesta tesi s'han dut a terme a les instal·lacions del Consorci d'Aigües de Tarragona. Per tant en primer lloc voldria agrair al Salvador Plana, al

Xavier Pujol, al Josep Ruana i l'Agustí Colom, per la seva col·laboració i suport. I en aquest punt m'agradaria tenir unes paraules molt especials per als meus companys de laboratori: Roser, Miquel, Jordi (el nostre *pepito grillo*, que sempre està allà per donar-te un consell), al Pedrito, a l'Alicia, la Montse (molts ànims i molta sort i pensa que al final s'aconsegueix). A l'Aldea, l'Anna i l'Amaya per les abraçades de *teletubi* i les estones al confessionari i, tot i que no tornarà a ser com aquell viatge a Sevilla, crec que per a les quatre va ser molt especial. Moltes gràcies. Amaya, tu i jo sabem que, com diu la cançó, "les petites coses ens demostren que ens en sortim".

Durant la realització d'aquesta tesi, també he tingut l'oportunitat d'endinsar-me en el món de la radioactivitat gràcies a uns grans professionals i persones. En primer lloc vull agrair al Dr. Pere Masqué (pel seu recolzament incondicional i els seus consells), en Joan Manel Bruach i a la Núria Casacuberta. Nurieta ets una bellíssima persona, plena d'energia i la teva alegria s'encomana ràpidament. Gràcies pels *emails* d'ànims, els bons consells i els moments compartits en els congressos i molta sort a tu també. Ja et queda poc.

También me gustaría agradecer a la Universidad de Sevilla y concretamente al grupo de Física Aplicada, en especial al Dr. Rafael García-Tenorio y al Dr. Guillermo Manjón por acogerme en su universidad. En especial me gustaría tener unas palabras para María Villa por enseñarme como puede ser de apasionante este mundo, por tus ánimos, tu apoyo incondicional y porque eres una gran persona que has estado a mi lado desde que te conocí. A José Luis Mas (Pepe) y Santiago Hurtado (Santi) por vuestras enseñanzas, apoyo y por hacerme de guías por Sevilla.

Durante esta tesis también he asistido a varios congresos en los que he conocido a algunos becarios con los que hemos compartido nuestros miedos y esperanzas en este mundo de la investigación y, por supuesto, unos buenos ratos después de las sesiones en los congresos. Por este motivo quiero tener unas palabras y dar ánimos a aquellos que aún no han acabado; Juan, Dani, Santi (Padi), Ima, Ana, Moluod, y a aquellos que ya acabaron: Fernando, Israel, Jose Luis. A todos espero que nos sigamos viendo en los congresos.

Fora de l'àmbit professional, també m'agradaria tenir unes paraules per aquelles persones que han estat al meu costat i m'han recolzat durant aquest camí. En primer

lloc, agrair a unes persones que han estat i sempre seran molt importants per a mi i amb les que he compartit molt bons moments i altres no tant bons i que portarè sempre al meu cor. Mil gràcies a Esther, Cristina, Gerard, Joan, Roger, Joanet, Uri, i en especial a Berta, Xavi i Laura, pel vostre recolzament en aquest últim any. Nachete no sé com expressar-te el que m'has ajudat i el que t'estimo. Moltes gràcies de tot cor. Esther Alza gracias por esas cervecillas aunque se hacen de rogar, pero al final siempre llegan, muchos ánimos que a ti también te queda poco. Miriam y Rojas nos vemos poco pero sé que puedo contar con vosotros para lo que necesite. Son muchos años juntos.

Al Jordi, aquests anys han estat molt especials. M'has ajudat, t'has convertit en el meu confident i amic i m'has entés i, el més important, estàs al meu costat. Ets una persona molt especial i no sabia com agrair-te i expressar-te tot el que sento. Només et puc dir que *et mutriku*. Coneixent al Jordi, també he conegut a la seva família que m'ha acollit com una més; els seus pares (Rafa i Mari) i els seus germans (Sandra i Fèlix). També voldria tenir unes paraules per a la Mordiskitos i la Latzana que m'han fet companyia en les llargues hores davant de l'ordinador, escrivint la tesi.

I com diuen, els últims seran els primers i per a mi els més importants. La meua família. Gracias a todos. Os quiero. Mama gracias por tus consejos, por tu apoyo y por estar a mi lado y por supuesto por la foto, Papa gracias por confiar en mi, Sebas (porque siempre estas ahí para todo lo que necesito, me ayudas en mis decisiones y siempre serás mi tete), Elena y Patri (mis niñas, siempre estáis ahí, siempre me habéis ayudado y aunque sois la peques siempre puedo contar con vosotras para mis dilemas). A mis titas (Encarna y Rosario), a mi tito (Bartolome), mi iaia y mis primillas (Cristina y Virginia) siempre estáis ahí para lo que necesito y, lo más importante, siempre confiáis en mi.

Todos formáis parte de mi vida, y me habéis ayudado y animado a seguir. Os quiero dar las gracias, esta tesis no habría sido posible sin vuestro apoyo y ánimos.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

ÍNDEX

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

1. OBJECTIUS	1
2. INTRODUCCIÓ	5
2.1. Fonament teòric	8
2.1.1. Tipus de desintegracions	10
2.1.1.1. Decaïment alfa	10
2.1.1.2. Decaïment beta	11
2.1.1.3. Decaïment gamma	13
2.1.2. Llei de desintegració radioactiva	14
2.1.3. Període de semidesintegració	15
2.1.4. Unitats de mesura	16
2.2. Radioactivitat en el medi ambient	17
2.2.1. Radionúclids naturals	17
2.2.2. Radionúclids artificials	20
2.2.3. Efectes sobre la salut	23
2.3. Normatives	27
2.4. Equips de control i mesura	32
2.4.1. Detectors d'ionització gasosa	34
2.4.2. Detectors de semiconductor	39
2.4.2.1. Detectors semiconductors de germani	40
2.4.2.2. Detectors semiconductors de silici	43
2.4.3. Detectors d'escintil·lació	45
2.4.3.1. Detectors d'escintil·lació sòlida	46
2.4.3.2. Detectors d'escintil·lació líquida	47
2.5. Valors de radioactivitat en el medi ambient	51
2.5.1. Mostres d'aigua	52
2.5.1.1. Emissors alfa	57
2.5.1.2. Emissors beta	63
2.5.1.3. Emissors alfa	67
2.5.2. Sòls i sediments	70
2.5.3. Indústries <i>Naturally Occurring Radioactive Materials</i> (NORM)	75
2.5.4. Biota	82
2.6. Area d'estudi	84
2.7. Bibliografia	90

3. PART EXPERIMENTAL I RESULTATS.....	101
3.1. Estudi dels nivells de radioactivitat en aigües de diferents orígens	105
3.1.1. <i>Tritium activity levels in environmental water samples from different origins</i>	111
3.1.2. <i>Measurements of radioactivity in bottled drinking water in Spain</i>	129
3.1.3. <i>Evaluation of different parameters affecting the liquid scintillation spectrometry measurements of gross alpha and gross beta index in water samples</i>	145
3.1.4. Discussió global dels resultats.....	163
3.1.5. Bibliografia.....	170
3.2. Determinació individualitzada de radionúclids	173
3.2.1. <i>Radioactive evaluation of Ebro River water and sludge treated in a potable water treatment plant located in the south of Catalonia (Spain)</i>	177
3.2.2. <i>Presence of Naturally Occurring Radioactive Materials in sludge samples from several Spanish water treatment plants</i>	193
3.2.3. Discussió global dels resultats.....	209
3.2.4. Bibliografia.....	215
3.3. Determinació de radó	217
3.3.1. <i>Preliminary study of Radon levels in different locations of a potable water treatment plant</i>	219
3.3.2. Discussió global dels resultats.....	231
3.3.3. Bibliografia.....	234
3.4. Estudi dels nivells de radioactivitat en l'últim tram del riu Ebre.....	237
3.4.1. <i>Impact of industries in the accumulation of radionuclides in the lower part of Ebro River (Catalonia, Spain)</i>	239
3.4.2. Discussió global dels resultats.....	257
3.4.3. Bibliografia.....	262
4. CONCLUSIONS.....	263
ANNEX.....	269

1. OBJECTIUS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

L'objectiu principal de la present tesi doctoral és el desenvolupament de diferents mètodes analítics per a la determinació de la radioactivitat en mostres ambientals de diferents orígens, principalment en mostres d'aigua. Els estudis desenvolupats han de permetre no tant sols avaluar els índexs globals d'activitat radioquímica, sinó també determinar l'activitat individualitzada dels principals radionúclids tant d'origen natural com artificial.

El desenvolupament de diferents mètodes en els treballs realitzats permetrà dur a terme el segon objectiu d'aquesta tesi que és l'avaluació de la radioactivitat ambiental del tram final del riu Ebre al seu pas per la província de Tarragona.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

2. INTRODUCCIÓ

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

A finals del segle XIX, el descobriment de la radioactivitat va ser l'origen d'un desenvolupament científic extraordinari en el camp de la física i la química. L'any 1896, Henri Becquerel va descobrir, de manera casual, mentre estudiava la fluorescència i la fosforescència que presentaven alguns materials, el que més tard va ser anomenat radioactivitat, per Marie i Pierre Curie. El matrimoni Curie, van seguir treballant en el fenomen que havia descobert Becquerel, observant que determinats materials que es troben a la natura emeten de manera espontània radiació que procedeix d'alguns nuclis que són inestables o radioactius.

A l'actualitat, més d'un segle després del descobriment de Becquerel, els coneixements sobre radioactivitat s'han incrementat de manera exponencial i han estat descoberts un gran nombre d'isòtops radioactius naturals i artificials. No obstant, els pioners en aquesta investigació no estaven familiaritzats amb les amenaces que es deriven de l'exposició a la radioactivitat i, alguns d'ells, van patir els seus efectes mentre desenvolupaven els seus experiments. Fins uns anys més tard no es van conèixer els perills que suposava l'exposició als elements radioactius. Concretament, aquests elements en contacte amb la matèria viva provoquen diversos efectes com la ionització i l'excitació dels àtoms.

Al segle XXI, amb el coneixement que hi ha sobre el risc associat a la presència de radioisòtops en el medi, els científics dins d'aquest àmbit treballen en el desenvolupament de mètodes analítics amb dos clars objectius: donar una resposta ràpida en la mesura del contingut radioactiu de les mostres, i avaluar la procedència dels diferents radionúclids que puguin estar presents al medi ambient. No obstant, un dels problemes que hom es pot trobar a l'hora de determinar certs radionúclids és, precisament, que les seves concentracions es troben a nivells mediambientals i, en ocasions, és extremadament difícil discriminar entre aquests nivells i el fons ambiental. Per aquest motiu es fa necessari emprar tècniques dotades d'eficients sistemes de reducció de fons, combinades adequadament amb metodologies radioquímiques de concentració, separació i aïllament dels radionúclids d'interès.

En aquest sentit, el laboratori Unitat de Radioquímica Ambiental i Sanitària (UR AIS), integrat dins del Servei de Recursos Científics i Tècnics de la Universitat Rovira i Virgili (URV) i coordinat pel Grup de Cromatografia i Aplicacions Mediambientals de l'esmentada universitat, es va plantejar l'inici d'una nova línia d'investigació

centrada en l'estudi de la radioactivitat ambiental. Aquest és un laboratori de nova creació sorgit l'any 2001 per la necessitat i interès d'aquesta universitat de disposar d'un laboratori capacitat en el control radiològic del medi ambient. El laboratori URAIS està acreditat per ENAC, des del 2006, segons la norma ISO/IEC/17025:2005, que especifica els requeriments generals per a realitzar anàlisis i calibratges [1]. Concretament, aquest laboratori està acreditat per a la realització de les anàlisis dels paràmetres regulats en el Reial Decret 140/2003 [2] per a la qualitat de les aigües destinades al consum humà (índex d'activitat alfa total, índex d'activitat beta resta i activitat de triti) i per a la quantificació d'emissors gamma en mostres d'aigua i sediments.

El present treball, esdevé la primera tesi doctoral desenvolupada en base a aquesta temàtica a la Universitat Rovira i Virgili. Per aquest motiu, s'ha considerat adient realitzar una breu descripció d'alguns conceptes teòrics bàsics (diferents tipus d'emissions, el seu origen, la toxicitat i les principals normatives existents) per tal de situar la importància de l'estudi de la radioactivitat en la present tesi doctoral. Seguidament, es farà una revisió bibliogràfica sobre diferents aspectes relacionats amb la mesura i quantificació de la radioactivitat en el medi ambient i els nivells de fons que poden trobar-se. També, es farà una descripció de l'àrea on es localitzen la majoria dels treballs de la present tesi: l'últim tram de la conca del riu Ebre. Finalment, s'inclouen els treballs que han sorgit d'aquesta tesi doctoral, juntament amb la discussió dels principals resultats obtinguts.

2.1. FONAMENT TEÒRIC

La radioactivitat és un procés nuclear a partir del qual els nuclis inestables es transformen en altres més estables a través de l'emissió de partícules o radiacions. Els nuclis atòmics estan constituïts per dos tipus de partícules; els protons i els neutrons. Un àtom es pot representar pel següent símbol: A_ZX , on A és el número màssic (neutrons + protons) i Z és el número atòmic (número de protons).

Un element químic és una substància que està formada per àtoms que tenen el mateix número atòmic. Dos àtoms d'un mateix element poden tenir nuclis amb diferent nombre de neutrons, per tant, tenen massa diferent. En aquest cas es parla

d'isòtops, que són àtoms del mateix element que tenen, per tant, el mateix nombre atòmic però diferent nombre màssic. Els isòtops presenten igual estructura química i són difícils de separar entre ells, però des del punt de vista nuclear són nuclis diferents. A la natura existeixen elements atòmics que es poden trobar en diferents estats, per exemple, el plom es troba tant en forma estable (^{206}Pb , ^{207}Pb) com inestable (^{210}Pb , ^{214}Pb). L'existència de nuclis estables i inestables pot ser explicada a través del diagrama N-Z que es mostra a la següent figura, on a l'eix d'abscisses està representat el número atòmic, Z i, en l'eix d'ordenades el número de neutrons, N.

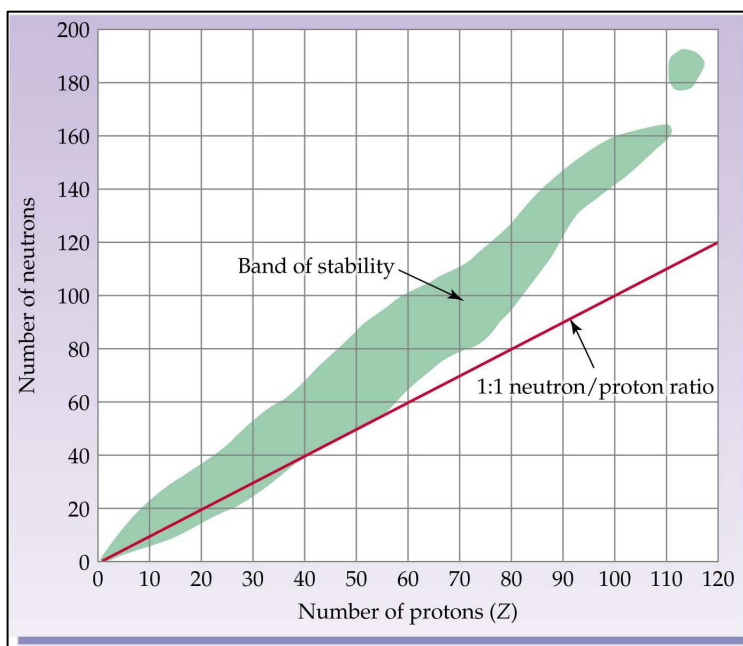


Figura 2.1. Diagrama d'estabilitat nuclear en funció de N i Z.

En el gràfic, tots els nuclis estables estan situats en una zona que es coneix amb el nom de banda d'estabilitat. Tots els punts d'aquesta banda corresponen a un nucli estable i aquests no experimenten cap canvi en la seva estructura. Els nuclis lleugers estables ($A < 20$) s'agrupen entorn de la recta $N=Z$ i la relació entre els neutrons:protons és 1:1. Per a nuclis més pesants ($A > 20$) el nombre de neutrons augmenta més ràpidament que el de protons, de manera que la relació neutró/protó es superior a 1, però segueixen estant localitzats a la banda d'estabilitat. En canvi, si un nucli es desplaça fora d'aquesta banda tendeix a la inestabilitat i són els

anomenats nuclis inestables o radioactius. Aquests es desintegren a través de l'emissió de diferents tipus de partícules o radiació electromagnètica, amb un ritme o rapidesa característica per a cada nucli inestable.

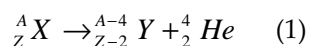
En el procés de desintegració radioactiva té lloc, com s'ha comentat, la transició espontània de l'estat inicial d'un nucli (pare o precursor) a un estat final (fill o descendent), mitjançant l'emissió de radiació o de partícules radioactives que s'explicaran en els següents apartats.

2.1.1. Tipus d'emissions

Tal com ja s'ha comentat, els nuclis que presenten una relació entre el número de neutrons i el de protons fora de la banda d'estabilitat són radioactius i, això, suposa que es desintegren alliberant diferents tipus de partícules o de radiació electromagnètica. A continuació, es comenten algunes de les característiques més destacables dels principals modes de decaïment trobats a la natura (alfa, beta i gamma).

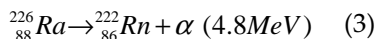
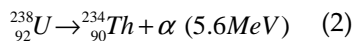
2.1.1.1. Decaïment alfa

La desintegració alfa va ser el primer tipus de procés radioactiu estudiat ja que els radionúclids naturals que van conduir al descobriment de la radioactivitat eren emissors alfa. Aquesta desintegració és un procés radioactiu que es dona bàsicament per isòtops pesats, amb número atòmic major a 80. Aquests es desintegren emeten una partícula alfa que és un nucli d'Heli (${}^4_2\text{He}$) amb número màssic de 4 i càrrega +2. El procés de desintegració alfa es pot expressar de manera general a partir de la següent expressió:



Com es pot observar, quan un nucli progenitor, X, emet una partícula alfa, es transforma en el seu descendent, Y, amb un número màssic 4 unitats menor i un número atòmic 2 unitats inferior.

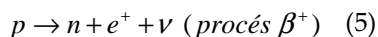
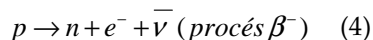
Les partícules alfa són monoenergètiques o estan distribuïdes en un interval relativament petit d'energies discretes, que depenen del nucli emissor. A continuació es mostren dos exemples d'isòtops que pateixen decaïment alfa:



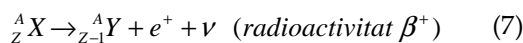
Es pot observar que l' ${}^{238}\text{U}$ es desintegra donant lloc a l'isòtop del ${}^{234}\text{Th}$, emetent una partícula alfa d'energia 5.6 MeV i, en el cas del ${}^{226}\text{Ra}$ aquest es desintegra donant lloc al ${}^{222}\text{Rn}$, emetent en aquest cas, una partícula d'energia 4.8 MeV.

2.1.1.2. Decaïment beta

La desintegració beta, β , és el tipus d'emissió radioactiva més comú, ja que la gran majoria dels nuclis situats fora de la banda d'estabilitat del diagrama N-Z són, en principi, emissors beta. En aquest tipus de desintegració, d'igual forma que per a la desintegració alfa, s'altera la relació entre el número de neutrons i el de protons i, concretament, aquesta relació N/Z varia degut a que hi ha la variació del nombre atòmic. Es tracta d'un tipus de transició nuclear que va acompanyada de l'emissió d'un electró o positró, que són produïts directament pel nucli, encara que són idèntics als de l'escorça electrònica. Per això, prèviament a l'emissió beta, es produeix una transformació de partícules del nucli (neutrons o protons) en electrons o positrons. Per complir la llei de la conservació de l'energia, sorgeixen unes partícules de massa pràcticament nul·la, el neutrí, ν , i la seva antipartícula, l'antineutrí, $\bar{\nu}$, seguint els següents processos:



Per tant, existeixen dos processos beta que es poden expressar de manera genèrica a través de les següents reaccions:



Les partícules beta emeses per un determinat radionúclid es distribueixen, com es pot observar a la següent figura, en un espectre continu d'energies que va des d'una energia mínima fins un màxim, que és un valor característic per cada radioisòtop. Per exemple, l'espectre que es mostra a continuació pertany al ${}^{60}\text{Co}$ i es pot observar que es distribueix en un espectre continu des de 0 KeV fins a una energia màxima de 318 KeV.

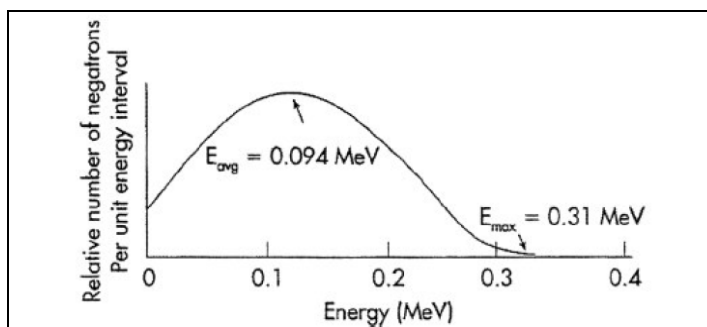
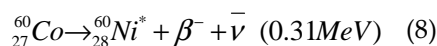


Figura 2.2. Espectre β^- del ${}^{60}\text{Co}$.

Un emissor beta, com s'ha comentat, pot desintegrar-se per processos diferents que corresponen a la probabilitat que el nucli fill quedi en el seu estat fonamental o bé en un estat excitat d'energia. L'espectre beta d'un radioisòtop estarà format per la superposició dels espectres corresponents a les diferents transicions que es produeixen. Un exemple és la desintegració del ${}^{60}\text{Co}$ que decau seguint l'esquema següent.



Es pot observar que el ${}^{60}\text{Co}$ es desintegra donant lloc a l'isòtop del ${}^{60}\text{Ni}$, emetent una partícula beta d'energia màxima de 0.31 MeV.

2.1.1.3. Decaïment gamma

Com a conseqüència d'algunes de les transicions radioactives esmentades anteriorment (α i β), un nucli pot quedar en un estat excitat que és altament inestable. Per tal d'assolir l'estabilitat, el nucli té tendència a passar a un estat fonamental. En aquest procés, s'emet radiació electromagnètica i aquesta rep el nom de radiació gamma.

Aquest procés es pot definir a través de la següent reacció:



En l'expressió anterior X^* representa al nucli en el seu estat excitat i aquest passarà a un altre estat, que pot ser excitat o al seu estat fonamental, emetent radiació electromagnètica.

Com s'ha vist anteriorment en l'expressió (8), el ${}^{60}\text{Co}$ es deintegra per donar lloc al seu descendent, el ${}^{60}\text{Ni}$ que roman en estat excitat emetent una partícula beta i, a continuació, el ${}^{60}\text{Ni}$ decau al seu estat fonamental amb l'emissió de dos raigs gamma successius, com es mostra a la següent figura.

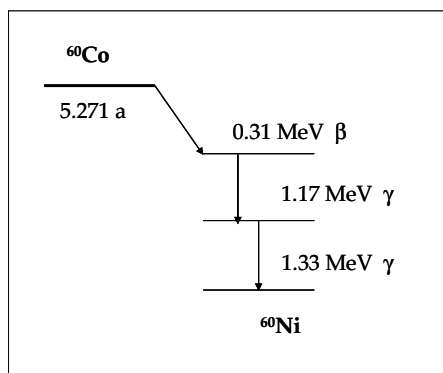


Figura 2.3. Esquema de desintegració del ${}^{60}\text{Co}$.

La radiació gamma, igual que les partícules alfa, és monoenergètica i es presenta com a energies discretes. Així, els raigs gamma emesos pel ${}^{60}\text{Co}$ tenen una energia de 1.17 MeV i 1.33 MeV, respectivament.

2.1.2. Llei de desintegració radioactiva

Un procés radioactiu és un procés totalment aleatori i regit per les lleis de l'atzar, de manera que la probabilitat que té un nucli de desintegrar-se no depèn de causes externes (com la pressió, temperatura, etc.), sinó que depèn del tipus de substància i del tipus de procés.

Si considerem el decaïment radioactiu d'un element en un instant (t_0) observem que hi ha un número de nuclis $N_0=N(t_0)$ i, si es considera el decaïment radioactiu en un interval de temps Δt des de l'instant t_0 observem que N_0 disminueix en funció del temps fins a $N(t)$. Per tant, la velocitat de desintegració és descrita per una equació diferencial lineal, on el nombre d'àtoms en descomposició (N) per unitat de temps és proporcional al nombre d'àtoms que persisteix en el moment del decaïment. Aquest procés es descriu mitjançant l'expressió següent, on es representa el nombre de nuclis que es desintegraran en aquest interval de temps.

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (10)$$

De la reordenació d'aquesta expressió i la seva integració en un interval de temps de $t=0$ a $t=t$, s'obté l'expressió següent. Es pot observar que el número de nuclis radioactius en una mostra disminueix de N_0 a N i, depèn de la constant de proporcionalitat o constant de desintegració (λ). Aquesta constant es defineix com la probabilitat que té un radionúclid en desintegrar-se per unitat de temps, i s'expressa en s^{-1} .

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t \quad (11)$$

Integrant i reorganitzant l'expressió anterior, es pot escriure l'equació fonamental de la llei de desintegració radioactiva com:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (12)$$

Aquesta expressió ens permet calcular el nombre de nuclis d'una substància radioactiva presents en un determinat temps (t) coneixent quants nuclis hi havia presents en l'instant inicial (t_0). A partir d'aquesta expressió es pot observar com el número de radionúclids presents en una mostra disminueix d'una manera exponencial amb el temps.

2.1.3. Període de semidesintegració

A la pràctica, les substàncies radioactives es caracteritzen per una magnitud directament relacionada amb la constant de desintegració, anomenada període de semidesintegració. El període de semidesintegració ($T_{1/2}$) és el temps que ha de transcórrer per a que el número d'àtoms radioactius es redueixi a la meitat. Així doncs.

$$N(t = T_{1/2}) = \frac{N_0}{2} \quad (13)$$

Tenint en compte aquesta expressió i, l'expressió de l'apartat anterior (12), podem expressar el període de semidesintegració com:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (14)$$

A mesura que el nucli progenitor es va desintegrant, es va generant un altre element, el seu descendent, amb una relació exponencial entre el temps i el decaïment del nucli progenitor.

Cal remarcar que en funció del temps de desintegració de cada radionúclid i del tipus d'emissió que aquest presenti variarà la seva permanència i efecte sobre el medi ambient. A la següent taula es poden observar els temps de desintegració característics d'alguns radionúclids.

Taula 2.1. Exemples d'alguns períodes de semidesintegració.

Radionúclid	Període de desintegració
²³⁸ U	4.47 milions d'anys
¹⁴ C	5730 anys
²²⁶ Ra	1600 anys
¹³⁷ Cs	30.2 anys
⁶⁰ Co	5.27 anys
²²² Rn	3.8 dies
²¹⁴ Pb	27 minuts
⁶ He	0.82 segons

El període de semidesintegració és característic de cada radionúclid, de manera que pot variar entre segons, com per exemple succeeix pel ²¹⁴Po, fins a milions d'anys, com per l'²³⁸U.

2.1.4. Unitats de mesura

Històricament, la primera unitat que definia l'activitat era el Curie (Ci). Un Curie, és l'activitat d'un gram de ²²⁶Ra. No obstant, aquesta unitat va experimentar alguns problemes en la seva definició a causa de la seva incertesa. Així, es va definir una nova unitat acceptada pel sistema internacional (SI); un Becquerel (Bq) correspon a una desintegració per segon (dps). Arrel de la definició d'aquesta nova unitat es va establir la relació entre ambdues unitats de manera que 1 Ci són $3.7 \cdot 10^{10}$ Bq.

No obstant, l'activitat no fa referència a la massa o volum de la substància radioactiva, per tant, per establir aquesta relació es defineix el concepte d'activitat específica. En el SI aquesta magnitud s'expressa en Bq/Kg en el cas de mostres sòlides o Bq/L en el cas de mostres líquides.

Quan es parla de radioactivitat és necessari conèixer la seva perillositat i mesurar l'efecte de l'exposició a una font ionitzant. Amb aquesta finalitat, es defineix la dosi absorbida pel material exposat, degut a que, els efectes de les radiacions sobre un material depenen de l'energia que és absorbida per unitat de massa. Degut a les interaccions entre la radiació i la matèria es diposita una part o la totalitat de la seva energia sobre la matèria. Aquesta radiació es mesurada per la unitat anomenada

Gray (Gy) que es defineix com l'energia dipositada d'un *Joule* en un kilogram de matèria.

Malgrat que totes les radiacions ionitzants són capaces de produir efectes biològics similars, una certa dosi absorbida pot produir efectes de diverses magnituds, segons el tipus de radiació i el teixit ionitzat. Per considerar aquests aspectes es defineix el concepte de dosi equivalent i la unitat emprada per a la seva mesura és el *Sievert* (Sv). El *Sievert* indica la quantitat de radiació absorbida pel teixit viu, així com els conseqüents efectes biològics. Degut a que un *Sievert* és una mesura relativament gran, s'utilitza el *milisievert* (mSv).

2.2. RADIOACTIVITAT EN EL MEDI AMBIENT

Un cop s'han descrit de manera breu alguns dels principals conceptes teòrics de la radioactivitat i les diferents formes de desintegració, en els següents apartats es dóna una visió general dels diferents orígens de la radioactivitat en el medi ambient i dels seus efectes sobre la salut.

A la natura existeixen en concentracions detectables al voltant de 80 radionúclids, que es poden classificar entre naturals (l'origen es troba a la pròpia natura) i artificials o antropogènics (derivats de l'activitat tecnològica de l'ésser humà).

2.2.1. Radionúclids naturals

La radiació d'origen natural representa la font més important de radiació que rep l'ésser humà. Dins d'aquesta radiació es pot parlar de diferents tipus, la radiació classificada com a fonts externes i la classificada com a fonts internes. A continuació, es descriuen breument les diferents fonts de radiació natural que es poden trobar al medi ambient.

a) Fonts externes de radiació: Aquestes poden ser classificades en dos grups; les que provenen de la radiació còsmica i les que es troben a la terra des del seu origen.

a.1) La radiació còsmica es genera per reaccions nuclears que es produeixen al Sol i a les estrelles; travessa l'espai interestel·lar i és atenuada per l'atmosfera terrestre, interaccionant amb ella i produint isòtops radioactius o cosmogènics. La intensitat de la radiació còsmica incrementa amb l'alçada, és a dir, a nivell de mar la radiació còsmica rebuda és inferior que en zones d'alta muntanya. Els radionúclids cosmogènics generats per les reaccions nuclears amb l'atmosfera poden ser el ^{14}C , el ^3H i el ^7Be , entre d'altres.

a.2) Per altra banda, s'ha de parlar de la **radiació terrestre**, que existeix des de la formació de la terra. La font d'aquesta radiació es deu als anomenats radionúclids primordials que consisteixen en nuclis radioactius presents a l'escorça i a l'interior de la terra des de la seva formació, juntament, amb els seus descendents radioactius. Els radionúclids primordials es divideixen en dos grans grups: els radionúclids que pertanyen a alguna de les sèries radioactives naturals i els radionúclids sense descendents.

Existeixen tres sèries naturals de descomposició radioactiva: la de l' ^{238}U , la de l' ^{235}U i la del ^{232}Th . A mode d'exemple, la figura següent mostra la sèrie de desintegració de l' ^{232}Th .

Aquesta sèrie conté 7 emissors alfa i 5 emissors beta que decauen per formar el ^{208}Po estable. Els radionúclids que es generen presenten períodes de semidesintegració que varien de milionèsimes de segons fins a milions d'anys i, en funció d'aquest, varia considerablement la importància en el seu estudi i la seva quantificació.

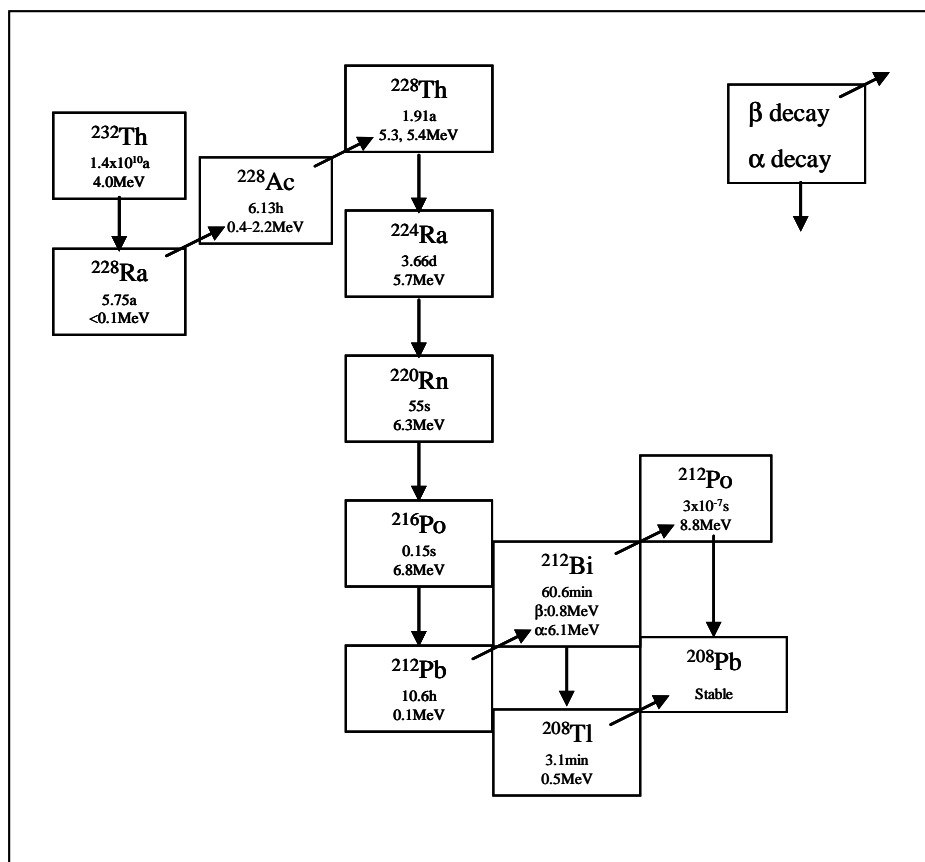


Figura 2.4. Sèrie de decaïment de l' ^{232}Th en què s'inclou el període de desintegració de cada radionúclid i la seva energia d'emissió (MeV).

Com s'ha comentat, també existeixen radionúclids primordials que no pertanyen a cap cadena radioactiva, com el ^{87}Rb i el ^{40}K , sent aquest últim considerat com un dels radionúclids més abundants a la natura [3].

- b) Les fonts de radiació internes** són aquelles que poden ser incorporades dins els nostres cossos per ingestió i inhalació. Generalment, aquests radioisòtops es troben a l'aire que respirem, a l'aigua que bevem i als aliments que ingerim. Per tant, en funció de l'alimentació s'està sotmès a diferents graus de radiació. Per exemple, segons l'informe publicat per *United Nation Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation* (UNSCEAR) s'estableix que, en condicions normals, al cos humà es troben concentracions de 17 mg de K que corresponen a 4.4 KBq i s'ingereixen

diàriament, en funció de l'alimentació de cada persona, aproximadament 0.39 mg de K [3].

Quan es parla de radiació interna és necessari fer especial referència al radó. Es tracta d'un dels principals descendents de la cadena de l' ^{238}U i és un gas noble que es filtra des del sòl cap a l'interior de les vivendes i cap a l'atmosfera. Per tant, constitueix una de les principals fonts de radioactivitat a les que l'ésser viu està sotmès per inhalació. El radó presenta un període de semidesintegració relativament curt ($T_{1/2}=3.8$ dies) i la seva perillositat es deguda, principalment, als seus descendents, que són emissors alfa en estat sòlid i que es fixen al teixit pulmonar. Els productes de desintegració del ^{222}Rn es poden dividir en dos grups: els de vida mitja curta (on s'inclouen el ^{214}Pb , ^{214}Bi i ^{214}Po) i els de vida mitja llarga (entre els que estan el ^{210}Po , ^{210}Pb i ^{210}Bi). Degut a que l'element de vida mitja més llarga del primer grup és de 27 minuts (^{214}Pb), tota la seqüència de desintegracions es pot completar abans de que els diferents sistemes de neteja del cos humà el puguin eliminar [4]. La concentració de radó varia en funció de les característiques geològiques del sòl, dels materials de construcció i de les condicions de ventilació de les vivendes. Concretament, es considera que el radó constitueix un 50% de la radiació a la que l'ésser humà està exposat [5].

2.2.2. Radionúclids artificials

Els radionúclids artificials o antropogènics són aquells creats o modificats per l'acció de l'ésser humà. Segons el criteri emprat poden ser classificats en dos grups; les fonts naturals modificades tecnològicament i les fonts artificials [6, 7].

a) Les fonts naturals modificades tecnològicament estan constituïdes per fonts d'origen natural però, les seves concentracions s'han incrementat o modificat per l'acció de l'ésser humà. Algunes activitats industrials contribueixen a augmentar els nivells de radionúclids en l'entorn, bé per l'alteració de les formacions geològiques on es troben, o bé, en forma de residus o de subproductes generats en processos productius. Aquestes activitats són un dels aspectes que en els darrers anys està generant una certa alarma social i és el que es coneix com *Naturally Occurring Radioactive Materials* (NORM).

La següent taula recull els principals sectors relacionats amb les indústries que empren els materials classificats com a NORM, els isòtops generats en aquestes indústries i alguns factors que han de ser considerats per a que no suposin un perill per a l'ésser humà i el medi ambient.

Taula 2.2. Classificació de les indústries NORM [8].

Tipus d'indústries	Isòtops	Factors preocupants
Producció d'urani, tori, or, plata, coure, níquel, ferro, alumini, molibdè, zinc, titani, wolframí, vanadi, potassi, terres rares, fosfats, carbó.	^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{210}Po , ^{210}Pb , ^{228}Ra	Radó, inhalació d'aerosols, residus, abocaments
Producció de zirconi, monazita.	^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra	Inhalació d'aerosols, radiació externa
Barres per soldar, recipients per gas, llums.	^{228}Ra , ^{232}Th	Inhalació d'aerosols, residus
Petroli i gas natural	^{228}Ra , ^{226}Ra	Inhalació d'aerosols durant el manteniment, residus
Energia geotèrmica	^{222}Rn , ^{238}U	Radó, abocaments
Tractament d'aigües, balnearis, paper i cel·lulosa, ceràmica, pintura i pigments, materials de construcció.	^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Pb , ^{228}Ra	Radó, inhalació d'aerosols, residus, abocaments, fangs

Com es pot observar a la taula, aquestes activitats contribueixen principalment a l'augment dels descendents de les cadenes de l' ^{238}U i del ^{232}Th . La presència d'aquests radionúclids, com per exemple el ^{222}Rn , representa un risc pels treballadors i per a la població que es poden veure exposats a un increment de la radiació. En aquest sentit, en els darrers anys, s'estan incrementat els estudis relacionats amb aquestes indústries amb la finalitat de classificar-les, avaluar-les i poder realitzar mesures adequades per a la protecció de les persones exposades, evitant així, un risc per a la salut.

b) Les fonts artificials són aquelles que no es troben a la natura i són creades pel desenvolupament tecnològic de l'ésser humà. En aquest sentit, la medicina, es considera la font de radiació artificial més important a la que l'ésser humà està exposat. Les radiacions són emprades a la medicina per millorar els diagnòstics a

través d'imatges (des de les radiografies amb raigs X fins als escàners en tres dimensions) o els traçadors per efectuar anàlisis clíniques. També s'empren les radiacions ionitzants per destruir cèl·lules malignes o per al tractament del dolor. Alguns dels radionúclids més emprats en aquest àmbit són el ^{99}Tc , el ^{131}I o l' ^{90}Y , entre d'altres [9].

Una altra font de radioactivitat artificial que es troba a la vida quotidiana són els productes de consum. Com per exemple els detectors de fum (que contenen ^{241}Am). La radioactivitat, en els últims anys, també és emprada per irradiar aliments com a tecnologia de seguretat, amb la finalitat d'augmentar el seu període de conservació o les seves propietats organolèptiques. Els radionúclids més emprats per aquesta finalitat són el ^{137}Cs i el ^{60}Co [10].

Les fonts de radioactivitat artificial més conegudes són les centrals nuclears. Aquestes instal·lacions produeixen energia elèctrica a partir del procés de fissió i, com a conseqüència, es generen productes de fissió i activació (com el ^{137}Cs , l' ^{90}Sr , el ^3H i el ^{60}Co , entre d'altres). Les centrals nuclears aboquen al medi ambient, de forma controlada, efluents líquids que provenen del seu funcionament o acumulen residus amb un elevat contingut en elements radioactius artificials [6, 11].

Aquestes indústries estan controlades pels diversos organismes reguladors de cada país. Per exemple, a l'estat espanyol, va ser creat el *Consejo de Seguridad Nuclear* (CSN) que és l'organisme encarregat de regular i preservar la seguretat de les centrals nuclears, del medi ambient i de la població.

Per altra banda, les proves nuclears (realitzades entre els anys 1954-1958 i els anys 1961-1962) i l'accident de Txernòbil (1986), van introduir al medi ambient grans quantitats de radionúclids (diversos isòtops de cesi, d'estronci i de iode) que van ser incorporats al medi ambient. Les partícules emeses van produir el que s'anomena *fall-out* o pluja radioactiva, que va ser dipositada sobre la superfície de la Terra [6, 12]. Diversos estudis posen de manifest l'efecte de la pluja radioactiva, ja que els radionúclids no només són dipositats a la zona on s'han produït sinó que poden ser transportats fins a milers de quilometres, augmentant d'aquesta manera el fons radioactiu del medi ambient i romanen en ell en funció del temps de semidesintegració dels diversos radioisòtops emesos [12-15].

2.2.3. Efecte sobre la salut

Com s'ha comentat, l'ésser humà pot estar exposat a diferents fonts de radioactivitat, tant d'origen natural com artificial. En aquest sentit, a través de la següent figura s'intenta resumir comparativament les diferents contribucions a les que l'ésser viu pot estar exposat.

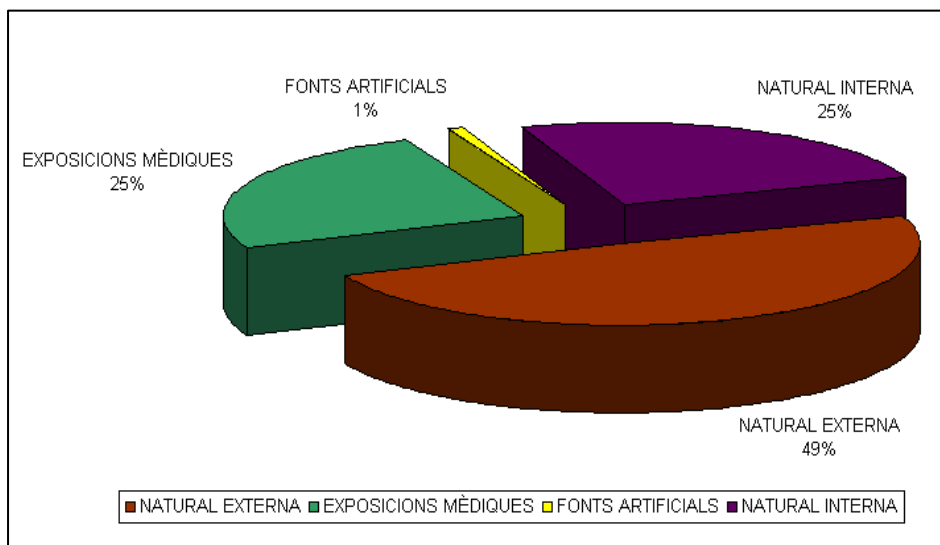


Figura 2.5. Principals fonts de radioactivitat a les que l'ésser humà pot estar exposat [3].

Com es pot observar a la figura, la contribució natural suposa un 74% de la radioactivitat que rep l'ésser humà, en forma de radiació interna (25%) i externa (49%). No obstant, tot i les diferents fonts d'exposició dels radionúclids i la seva presència al medi ambient, la importància del seu estudi recau en l'elevada toxicitat d'aquests elements, la seva persistència (en funció del temps de semidesintegració) i la ràpida acumulació que poden tenir en els organismes vius [16, 17].

L'informe publicat per UNSCEAR l'any 2006, estima que la dosi que rep l'ésser humà deguda a les radiacions naturals és, de mitjana, uns 2.4 mSv/any, existint una variabilitat entre 1 i 10 mSv/any [3]. Aquesta dosi ve donada, principalment, per la presència de ^{222}Rn en l'ambient, els raigs gamma originats per l'existència de radioactivitat a l'escorça terrestre, els raigs còsmics, per ingestió d'aliments i aigua i

per inhalació. Una fracció significativa de l'exposició a la radiació per ingesta es deriva de radionúclids naturals tals com el ^{40}K , el ^{226}Ra , el ^{210}Pb i el ^{210}Po . El ^{40}K , com s'ha comentat anteriorment, és el contribuent principal a la dosi per radiació interna, tot i que es controla homeostàticament degut a que el potassi és un element essencial per al cos. El ^{226}Ra , el ^{210}Po i el ^{210}Pb s'acumulen en certs teixits del cos i, la dosi interna és deguda als nivells presents en funció de la dieta, ja que, aquests radionúclids entren al cos humà per inhalació del radó i ingestió d'aigua i aliments [3, 18].

Per una altra banda, la dosi rebuda deguda a fonts artificials és de l'ordre de 1 mSv/any i és, pràcticament, tota derivada de les aplicacions mèdiques. No obstant, cal destacar les aportacions degudes a accions antropogèniques, com per exemple l'accident de Txernòbil que, com s'ha comentat prèviament, va incrementar la presència de radionúclids artificials al medi ambient, o al funcionament de les centrals nuclears que aboquen efluent líquids al medi aquàtic podent arribar a la cadena alimentària. En aquest sentit, cal comentar que existeixen radionúclids que tenen les mateixes característiques que alguns elements naturals i poden substituir-los, com per exemple, l'estronci que pot substituir el calci en l'estructura òssia. Aquest fet es troba descrit en un estudi recent realitzat per Abdolmakeki i col. [19] on s'avaluen diversos tipus de llet i es posa de manifest l'efecte de l'estronci al ser incorporat a l'estructura òssia i aquest pot ocasionar importants danys degut a la seva llarga vida física i biològica.

Els radionúclids, com es mostra a la següent figura, es poden distribuir en els diferents compartiments ambientals, existint un intercanvi entre ells. Observant els intercanvis entre els diversos compartiments ambientals, mostrats a la següent figura, es pot entendre la importància de l'estudi del transport dels radionúclids en el medi ambient, essent essencial per avaluar l'impacte que poden ocasionar. Generalment, els radionúclids no s'eliminen de l'ecosistema per processos naturals, degut principalment, a que no són biodegradables. Per tant, només canvien la seva forma química, el seu estat d'oxidació o els compostos que formen i, s'intercanvien en els diferents sistemes del medi ambient [21].

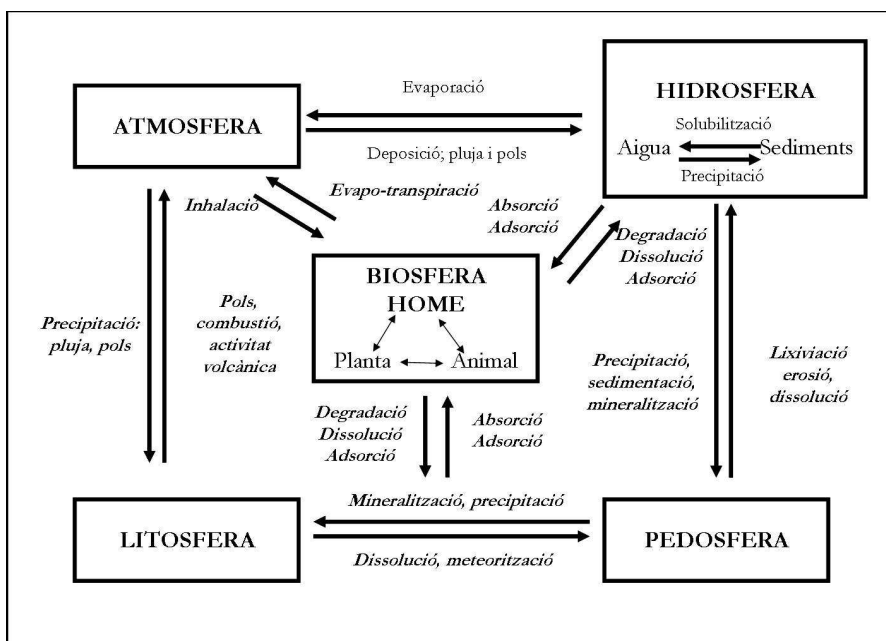


Figura 2.6. Intercanvi entre els diversos compartiments del medi ambient [20].

Els radionúclids presents en cada compartiment poden passar a formar part dels altres per diversos processos com la deposició, l'evaporació o la precipitació, entre d'altres. Així, els radionúclids presents als sòls poden ser incorporats a l'aigua per solubilització, sent aquesta, generalment, a partir de la qual els radionúclids s'integren a la biosfera i, conseqüentment a l'home.

Com s'ha comentat, els radionúclids dissolts a l'aigua poden ser incorporats a l'ésser humà, ja sigui per ingesta o per absorció dèrmica i, poden provocar diversos efectes sobre la salut (danys renals o càncer). En aquest sentit, existeixen estudis en els que avaluen les fonts de radioactivitat, natural i artificial, en aigües de diferents procedències. En ells no només es realitza la quantificació dels radionúclids presents en l'aigua, sinó que també, s'avalua la dosi rebuda arrel de la ingesta de l'aigua [22, 23]. D'altres estudis, com els realitzats recentment per Delistraty i col. 2010 [24] i Hosseini i col. [25] avaluen la dosi rebuda si es consumeixen aliments (animals i plantes) que han estat exposats a radionúclids naturals i artificials. En aquests estudis s'avaluen plantes, animals aquàtics i animals terrestres que s'han vist exposats a la radiació a partir de l'intercanvi entre els diversos compartiments del medi ambient. Per altra banda, els animals domèstics també poden rebre

radioactivitat a partir de l'alimentació que reben. Per exemple, Casacuberta i col. [26] realitzen un estudi sobre la ingesta de pollastre alimentat amb pinso fabricat a partir de fosfat bicàlcic, que conté radionúclids procedents de les matèries primeres emprades per a la seva producció. Concretament, en aquest estudi, s'avalua l'acumulació de ^{210}Po en les diferents parts del pollastre i, posteriorment, s'estima la dosi i el risc que suposa el seu consum, conclouent que en aquest cas, no s'observa cap risc per a la població derivat del consum d'aquestes aus.

Com s'ha descrit, els radionúclids existents al medi ambient poden ser incorporats a l'ésser humà per diverses vies, existint una gran varietat d'intercanvis entre els diversos compartiments. Per la qual cosa, l'avaluació de la radiotoxicitat i els diferents efectes sobre la salut és de gran interès en els últims anys. La radiotoxicitat es refereix a la capacitat potencial que té un determinat radioisòtop de provocar dany a un teixit com a conseqüència d'estar dipositat dins del cos. Aquest dany està relacionat amb les propietats de l'emissor, la naturalesa química, el tipus d'emissió radioactiva, el període de semidesintegració ($T_{1/2}$) i la radiosensibilitat de l'òrgan del cos humà al que afecta [3].

Quan la radiació ionitzant passa a través d'un teixit, els àtoms d'aquests poden ser ionitzats o bé excitats. Com a conseqüència d'això, l'estructura de les molècules pot canviar i això pot provocar danys cel·lulars. Concretament, el material genètic de la cèl·lula (ADN) pot canviar provocant dos tipus d'efectes; els deterministes i els estocàstics. Els primers són ocasionats arrel d'una elevada exposició a la radiació i per tant, la seva severitat depèn de la dosi rebuda i, generalment, els seus efectes apareixen en un període relativament curt. En canvi, els efectes estocàstics són els que apareixen a més llarg període i estan relacionats amb la probabilitat de l'aparició del seu efecte. Per tant, en aquest cas, estan relacionats amb el temps d'exposició sent independents de la dosi rebuda. Per exemple, una dosi baixa però prolongada durant un període llarg, pot augmentar la probabilitat de que es pateixi càncer o mutacions en l'ADN, que queda com a herència genètica [27].

Una de les característiques de les emissions radioactives, com s'ha comentat anteriorment, és la seva capacitat per a penetrar en la matèria i interaccionar amb els àtoms que constitueixen aquesta en funció de si es tracta de partícules alfa, beta o de radiació electromagnètica gamma. Les partícules alfa, es caracteritzen normalment

per tenir un valor energètic molt elevat però, tenen un baix recorregut en el medi on incideixen degut a la seva grandària (són nuclis d'heli). Els efectes sobre la salut d'aquestes depenen del tipus d'exposició. Per tant, no presenten un risc quan actuen des de l'exterior de l'organisme humà ja que són frenades fàcilment, les partícules alfa no són capaces de penetrar les capes externes de la pell humana. En canvi, si que representen un gran risc en el cas d'incorporació a l'organisme, pel fet de tenir un gran poder d'ionització a distàncies curtes degut a la gran quantitat d'energia que porten associada. Les partícules beta són més lleugeres que les alfa i, per tant, tenen un poder de penetració més gran, que fa que no representin tant perill a nivell intern. Finalment, la radiació gamma és la que pot realitzar un desplaçament més llarg ja que es tracta d'una radiació electromagnètica, a diferència de les anteriors que són partícules. Així doncs, la radiació gamma, constitueix la radiació més perillosa pel que fa a la contaminació externa de l'ésser viu.

Per tot l'exposat en aquests apartats, es fa necessari disposar de normatives per a la regulació i avaluació de la presència de radionúclids en el medi ambient, amb la finalitat, de disminuir al màxim els possibles efectes que puguin ocasionar aquests radionúclids tant en els éssers vius com en el medi ambient.

2.3. NORMATIVES

Existeixen una gran diversitat de normatives relacionades amb l'àmbit del control de la radioactivitat tant en el medi ambient com en l'efecte sobre l'ésser humà. Cal remarcar que en la present tesi doctoral només es comentaran els trets principals de les normatives relacionades amb les temàtiques que es tractaran en aquest treball, és a dir, normatives relacionades amb les indústries NORM, amb el radó i amb les aigües de consum.

En general, la classificació de les indústries i els residus NORM es considera que és un tema pendent de resoldre i només es calcula l'impacte en termes de dosi rebuda per a la població i pel personal professionalment exposat. Per tant, és necessari establir un mecanisme regulador adequat per a conèixer les entitats generadores de residus, les quantitats i el tipus de residu generats que continguin radioactivitat natural. En aquest sentit, a Espanya el CSN controla i protegeix els treballadors, la

població i el medi ambient dels efectes nocius de les radiacions ionitzants, aconseguint que les instal·lacions nuclears i radioactives siguin operades pels titulars de forma segura i, establint les mesures de prevenció i correcció enfront d'emergències radiològiques, qualsevol que sigui el seu origen. El CSN està treballant per tal d'establir els límits de contingut d'activitat màxima que poden tenir els residus per a ser gestionats sense control radiològic, en base a criteris de protecció de les persones i del medi ambient.

La normativa espanyola no detalla explícitament la classificació de les activitats laborals en les que els treballadors estiguin exposats degut a possibles indústries generadores de material classificat com a NORM. Actualment, cadascun dels països de la Unió Europea ha localitzat gran part de les seves indústries NORM, així com també s'ha estimat la quantitat total de residus històrics acumulats [8, 28-31]. En general, es considera que hi ha 9 categories d'indústries generadores de productes i residus rics en radioactivitat ambiental: la mineria de l'urani (Alemanya, República Txeca, França, Bulgària, Romania, Hongria i Espanya), la mineria del metall (Alemanya, Itàlia, França, Regne Unit i Espanya), la indústria dels fosfats (Alemanya, Bèlgica i Espanya), la mineria del carbó i centrals tèrmiques consumidores de carbó, la indústria del petroli i del gas (Regne Unit i Països Baixos), la indústria dels òxids de titani, la indústria del zirconi i les ceràmiques, la producció de material per a la construcció i les diverses aplicacions dels radionúclids de radi i tori. El següent pas, un cop localitzat el problema, és regular els residus que s'estan abocant en l'actualitat i, resoldre així, el problema de la contaminació històrica segons cada cas particular.

No és fins l'any 2001 quan a l'estat espanyol es publicà el Reial Decret 783/2001 [32], que desenvolupa les normes bàsiques de protecció pels treballadors i la resta de població exposats a radiacions ionitzants. El principal objectiu d'aquesta normativa és evitar els riscos d'aparició d'efectes biològics nocius. La legislació espanyola va emetre l'esmentat Reial Decret per tal de complir la Directiva Europea (Directiva 96/29/Euratom) [33], que sol·licita als titulars d'activitats laborals en les que existeixin fonts naturals de radiació a realitzar els estudis necessaris, amb la finalitat de determinar si existeix un increment significatiu de l'exposició dels treballadors o del públic que pugui ser considerada apreciable des d'un punt de vista de protecció radiològica. Entre les activitats que han de sotmetre's a aquesta revisió, destaquen les activitats laborals en les que els treballadors estiguin exposats a la inhalació dels

descendents del radó, del toró o de qualsevol altre font de radiació en els seus llocs de treball.

En ambdues normatives, s'estableix que el límit de dosi efectiva per a treballadors exposats serà de 100 mSv en un període de cinc anys consecutius, subjecte a una dosi efectiva màxima de 50 mSv en un sol any. Per a la població, s'estableix que el límit de dosi efectiva serà d'1 mSv en un any. No obstant, en circumstàncies especials, la dosi efectiva podrà ser més elevada en un sol any, sempre que la mitjana durant cinc anys consecutius no excedeixi d'1 mSv per any.

En aquestes normatives, com s'ha comentat, no es troben límits de contaminació de residus ni límits de residus radioactius referents a elements radioactius naturals. Tanmateix, l'*International Atomic Energy Agency* (IAEA) l'any 2004 [34] recomana uns límits d'excepció per a residus sòlids rics en radioactivitat natural, derivats de la indústria no nuclear (NORM), que s'estableixen en 1 Bq/g per als elements de la cadena de l' ^{238}U i en 10 Bq/g pel ^{40}K . S'espera que aquestes recomanacions de l'IAEA siguin un bon punt de partida per a una gran majoria de països que encara no disposen de normativa pels residus NORM i, que també, serveixin per a millorar l'actual legislació europea, que presenta limitacions en aquest tema.

Un altre dels aspectes importants i, que pot estar relacionat amb les anteriors indústries, és el control del radó. L'intensa preocupació que existia a Estats Units sobre el radó va trigar en arribar a Europa, però en els darrers anys, la Unió Europea està treballant en aquest sentit. L'any 1990 van ser publicades unes recomanacions generals recollides en la norma 90/143/Euratom [35], relatives a la protecció de la població contra els perills de l'exposició de radó a l'interior dels edificis, on recomanava als països a prendre mesures correctores. No obstant, en els últims anys, s'estan multiplicant els estudis referents a la presència del radó i, en general, com s'ha comentat, respecte els materials NORM en diversos sectors.

L'any 1997, un grup d'experts de la Unió Europea va redactar una guia tècnica per al compliment de la Directiva 96/29/Euratom [33]. En ella, s'estableixen uns nivells d'actuació entre 500 i 1500 Bq/m³ per a la concentració del radó en els llocs de treball, suposant una exposició de 2000 hores treballades per any (corresponent a una dosi efectiva entre 3 i 10 mSv/a) en un ambient amb condicions de ventilació normal. La

IAEA és més estricta en les seves recomanacions i, estableix un valor màxim de 1000 Bq/m³ (corresponent a 6 mSv/a) suposant també 2000 hores treballades [34]. La Unió Europea recomana que cada país estableixi els seus límits que, en cap cas, poden superar els establerts per aquestes organitzacions.

A l'estat espanyol, els estudis relacionats amb les radiacions ionitzants i, concretament, amb el radó no han creat tant interès fins els últims anys. En aquest sentit, el CSN ha impulsat alguns d'aquest estudis, com el projecte anomenat MARNA, a través del qual s'ha dut a terme l'elaboració d'un mapa de la radiació gamma natural a Espanya. L'objectiu principal d'aquest projecte va ser utilitzar les dades obtingudes en els darrers 30 anys per obtenir una visió general de l'exposició de la població a la radiació gamma i realitzar una estimació de l'emanació de radó del sòl [36, 37]. Els nivells de radiació natural estan relacionats amb el contingut de potassi, urani i tori que presenten les diferents formacions geològiques que es troben a l'estat espanyol. Així, estableixen que els nivells elevats de radiació estan relacionats, en general, a formacions geològiques on predominen les roques de tipus granític i sedimentari (Càceres, Madrid, Toledo, Avila, Salamanca, Zamora, Catalunya, Badajoz, Córdoba i Sevilla), mentre que els nivells baixos de radiació es relacionen amb formacions sedimentaries d'origen marí (Llevant i Andalusia).

Per altra banda, com s'ha observat en apartats anteriors, els radionúclids que es troben als sòls poden ser incorporats en altres compartiments del medi ambient fins arribar a l'ésser humà a través dels aliments, de l'aigua o per inhalació. Per tant, són necessàries normatives que regulin els riscos per a la salut que poden comportar. En aquest sentit, un dels àmbits d'aplicació dels treballs realitzats en aquesta tesi és l'avaluació del contingut radiològic de les aigües de consum. Cal considerar que els riscos que planteja la contaminació de l'aigua amb substàncies radioactives depèn de l'ús final d'aquesta i del tipus de radioisòtops que poden estar presents en ella. Per tant, a continuació es comenten les principals normatives existents per aigües destinades al consum humà.

Com a resum, els valors de referència establerts per les diverses normatives vigents referents a aigües destinades al consum humà són inclosos en la següent taula.

Taula 2.3. Valors de referència per a la concentració de radioactivitat en aigua de consum.

Normativa	Valors de referència		
Unió Europea (98/83/EC), 1998 [38]	^3H (100 Bq/L)	Dosi Indicativa (0.1 mSv/any)	
Unió Europea (01/928/EC), 2001 [39]	^{222}Rn (100 Bq/L)	^{210}Po (0.1Bq/L)	^{210}Pb (0.2 Bq/L)
Organització Mundial de la Salut (OMS), 2004 [40]	Alfa total (0.5 Bq/L) Dosi Indicativa (0.1 mSv/any)	Beta total (1Bq/L)	^{238}U (10 Bq/L)
Reial Decret 1744/2003 [41]	^3H (100 Bq/L)	Dosi Indicativa (0.1 mSv/any)	
Reial Decret 140/2003 [2]	Alfa total (0.1 Bq/L) Dosi Indicativa (0.1 mSv/any)	Beta resta* (1 Bq/L)	^3H (100 Bq/L)

*Beta resta: és l'activitat beta sense la contribució del ^{40}K i el ^3H .

Com es pot observar a la taula, existeixen normatives que regulen la dosi indicativa que pot rebre la població i, aquesta, no pot superar el valor de 0.1 mSv/any. La dosi indicativa total (DIT) es defineix com la dosi anual rebuda per l'home a través de tots els radionúclids naturals i artificials detectats en una mostra d'aigua, exceptuant el ^{222}Rn i els seus descendents de vida curta [2, 38-41]. Aquest paràmetre considera els efectes biològics que pot causar la radioactivitat sobre l'ésser humà i el seu valor és calculat tenint en compte que l'efecte dels radioisòtops depèn del tipus de radiació, on s'inclou el tipus d'emissió i la sensibilitat dels teixits dels òrgans que reben la radiació. El càlcul anual de la dosi considera aquests factors i es calcula tenint en compte que el consum d'aigua és de 2 litres diaris.

No obstant, la mesura de la DIT és complexa i requereix realitzar una caracterització radiològica de tots els emissors presents a la mostra. En aquest sentit, algunes normatives defineixen com a paràmetres de control els índexs d'activitat alfa total i beta total [2, 40]. Concretament, l'índex d'activitat alfa total es defineix com la mesura de la contribució de tots els radionúclids alfa presents a l'aigua, exceptuant la contribució del radó. El límit normatiu establert per l'Organització Mundial de la Salut (OMS) ha estat modificat l'any 2004, augmentant el seu valor de 0.1 Bq/L a 0.5 Bq/L [40]. Aquest nou valor encara no ha estat adaptat a la legislació espanyola, que estableix com a valor màxim 0.1 Bq/L [2]. En el cas de l'índex d'activitat beta total, el valor màxim establert és de 1 Bq/L [40], en aquest cas s'inclouen tots els emissors beta presents exceptuant la contribució del ^3H . En el cas de la legislació espanyola, el

paràmetre regulat és l'activitat beta resta, és a dir, sense la contribució del ^{40}K i el seu valor màxim és de 1 Bq/L [2].

Ambdues normatives, estableixen que, en el cas que aquests valors fossin superats, és necessari realitzar la quantificació dels radionúclids individuals. L'OMS estableix, els valors màxims d'activitat que no poden ser superats per a cada radionúclid, en canvi, a l'estat espanyol encara està pendent de definir i incloure, a la citada normativa, els valors màxims per als radionúclids individuals. Aquests valors estan calculats basant-se en l'abundància dels isòtops a la natura i, amb la finalitat, que la dosi indicativa total no sigui superada. La principal contribució a l'índex d'activitat alfa total són el ^{226}Ra i l' ^{238}U , en el cas de l'índex d'activitat beta total, el ^{228}Ra , el ^{210}Pb i el ^{40}K [22, 42].

El triti degut al seu origen, principalment, artificial el seu valor d'activitat és controlat independentment, establint com a valor màxim 100 Bq/L [2, 38, 41]. Tanmateix, en aquest cas l'OMS que se centra bàsicament en els radionúclids naturals, estableix un valor màxim deu vegades superior al marcat per les altres normatives (10000 Bq/L) [40].

Amb la finalitat de poder dur a terme la mesura dels diferents paràmetres establerts per les normatives existents en l'àmbit de la radioactivitat ambiental, són necessaris detectors de mesura específics que seran explicats en els següents apartats.

2.4. EQUIPS DE CONTROL I MESURA

Els sistemes de mesura dels isòtops radioactius es fonamenten en la interacció entre la radiació ionitzant i la matèria. El fenomen de la radioactivitat pot ser detectat emprant la propietat que presenta cada radionúclid en emetre una partícula o fotó durant el seu decaïment.

Per a realitzar la mesura dels radionúclids presents en una mostra cal realitzar, prèviament, un procés de preparació d'aquesta en funció de la determinació que es vulgui realitzar. Per tant, existeixen diferents processos de tractament de mostra en funció de la matriu i dels radionúclids a quantificar no obstant, aquests seran

comentats de manera general i, concretament, en aquest apartat es detallaran els tipus de detectors existents.

Els detectors poden ser classificats segons el moment en que presenten la informació adquirida i, en aquest sentit, es pot parlar de detectors immediats o retardats. Per altre banda els detectors es poden diferenciar en funció del tipus d'interacció entre la radiació i la matèria, és a dir, si es produeix el fenomen d'ionització o el d'excitació. En la següent figura es mostren esquemàticament els diferents tipus de detectors.

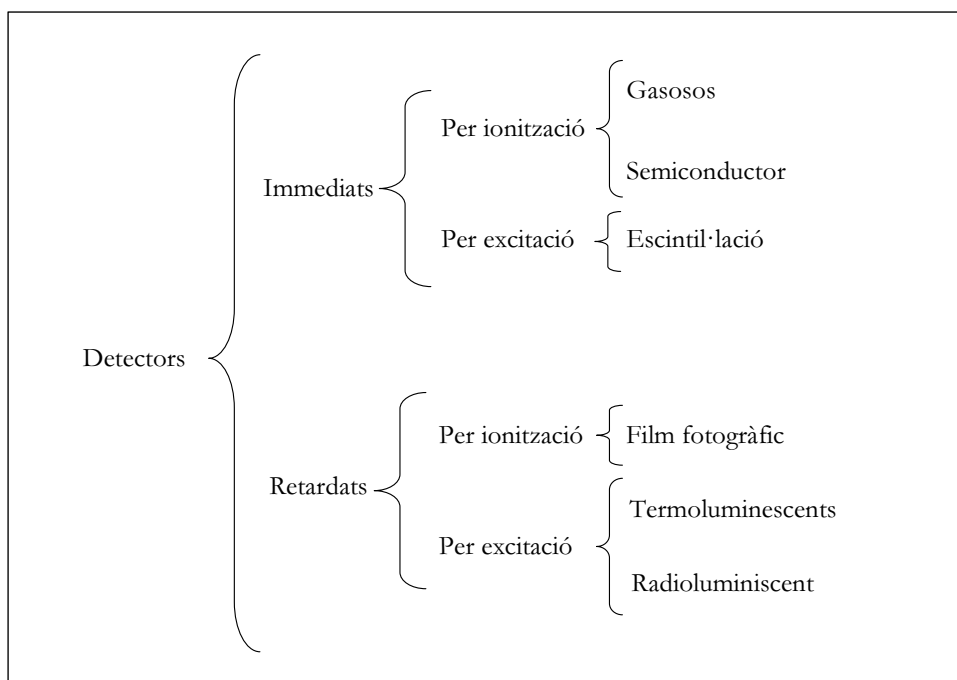


Figura 2.7. Classificació dels sistemes de detecció de les radiacions.

En aquest apartat ens centrarem en explicar les principals característiques dels detectors emprats en els treballs realitzats en aquesta tesi, concretament, els detectors classificats, en l'anterior figura, com immediats.

2.4.1. Detector d'ionització gasosa

Els detectors d'ionització gasosa consisteixen en una cambra metàl·lica plena de gas (generalment argó o una barreja d'argó-metà) en la que hi ha dos elèctrodes sotmesos a una diferència de potencial. Quan les partícules ionitzants procedents de la desintegració radioactiva d'un determinat radioisòtop present a la mostra interaccionen amb el gas, es generen parells d'ions positius i negatius que tendeixen a separar-se. En presència d'una diferència de potencial entre els elèctrodes, les càrregues elèctriques podran recollir-se donant lloc a un senyal elèctric, susceptible de ser mesurat. L'amplitud d'aquest senyal és proporcional al número d'ions recollits i, la càrrega, és funció de la tensió aplicada. Segons la tensió aplicada hi ha diferents zones de treball que es mostren en la següent figura i, en funció de la zona concreta, es poden parlar de diferents tipus de detectors d'ionització gasosa.

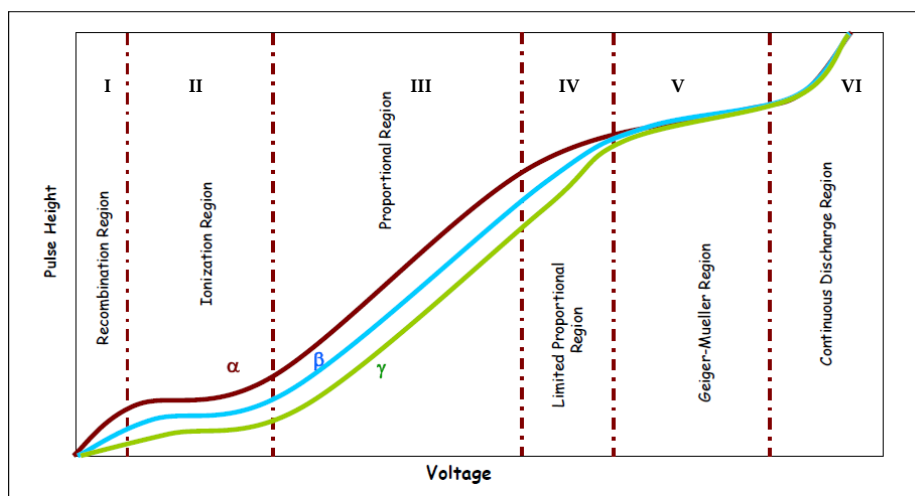


Figura 2.8. Diferents zones dels detectors d'ionització gasosa segons el potencial aplicat [43].

Entre les diferents zones que es mostren a la figura, només són operatives algunes d'elles, concretament la zona II, III i IV [43, 44].

- Zona II. En aquesta zona es treballa a voltatges baixos, però aquests valors són suficients per a que es produeixin electrons en els processos d'ionització primària radiació-gas i, aquests, arribin a l'elèctrode corresponent. Les partícules α són més

energètiques que les β , per tant, es poden diferenciar els senyals que provenen de cada tipus de partícules. En aquesta zona, l'amplitud dels impulsos és independent de la tensió de polarització i depèn només de la carrega alliberada per les partícules ionitzants, essent proporcional a ella. Aquesta és la que es coneix com a zona de saturació i, en aquesta zona, operen els detectors coneguts amb el nom de cambra d'ionització. Aquests detectors subministren un impuls elèctric per cada partícula detectada i, està limitat a la detecció de partícules molt ionitzants (com les alfa o altres ions pesats) que produeixen impulsos suficientment amplis com per no ser emmascarats pel soroll de l'instrumentació electrònica.

- Zona III. En aquesta zona s'augmenta el voltatge i, conseqüentment, els electrons que provenen d'ionitzacions primàries xocaran entre ells produint-se ionitzacions secundàries, aquest efecte es anomenat multiplicació per allau. En aquesta regió, encara es pot diferenciar entre les partícules α i β , però amb menys facilitat. Els detectors que operen en aquesta zona són els comptadors proporcionals que més endavant seran àmpliament explicats, ja que són aquests els emprats en els treballs realitzats en la present tesi doctoral.
- Zona IV. En augmentar el potencial hi ha un augment d'ionitzacions secundàries, per tant, un augment considerable d'electrons i del senyal. En aquesta zona no es poden diferenciar les radiacions α i β i, l'amplitud dels impulsos detectats no depèn de l'energia que les partícules detectades perden en el volum de detecció, sinó de la tensió de polarització aplicada. És una zona on bàsicament es realitzen mesures qualitatives i, els detectors que operen en aquesta franja de potencial són els coneguts com detectors de Geiger-Müller.

Les altres zones, mostrades a la figura (I, V i VI), des del punt de vista operatiu, no són adequades ja sigui per operar a potencials massa baixos, que suposen una recombinació dels electrons i ions positius abans que arribin a l'elèctrode corresponent, o per operar a potencials massa elevats, que suposen una allau electrònica, fet pel qual no es podria obtenir un senyal adequat [43, 44].

Com s'ha comentat, els detectors emprats en aquesta tesi doctoral es troben situats a la zona III i són els anomenats comptadors proporcionals de flux de gas (GPC).

Aquests detectors d'ionització gasosa treballen polaritzats en la zona proporcional i aprofiten l'efecte multiplicador del camp elèctric. En augmentar la tensió d'un comptador proporcional per sobre del límit superior, es produeix un fenomen de saturació de càrrega a l'unir-se a la ionització primària, la secundària. Aquesta última és originada pels electrons que són accelerats cap a l'ànode, guanyant d'aquesta manera suficient energia per ionitzar, per contacte, les molècules de gas neutre. En aquests detectors s'ha d'aplicar voltatge i, aquest, és suficientment intens com per accelerar els electrons i donar-los energia com per provocar noves ionitzacions; aquests nous electrons són accelerats ionitzant nous electrons i així successivament. Un factor important, en aquests detectors, és que la polaritat aplicada sigui l'adequada perquè els electrons siguin atrets al fil de l'ànode.

La geometria emprada en aquests detectors és coaxial, de càtode cilíndric i un ànode en forma de fil metàl·lic molt fi. Aquesta geometria és l'única manera d'aconseguir que la multiplicació dels electrons es produeixi d'una manera efectiva. Concretament, aquesta geometria és l'anomenada 2π i és mostrada a la següent figura juntament amb la geometria que s'anomena 4π .

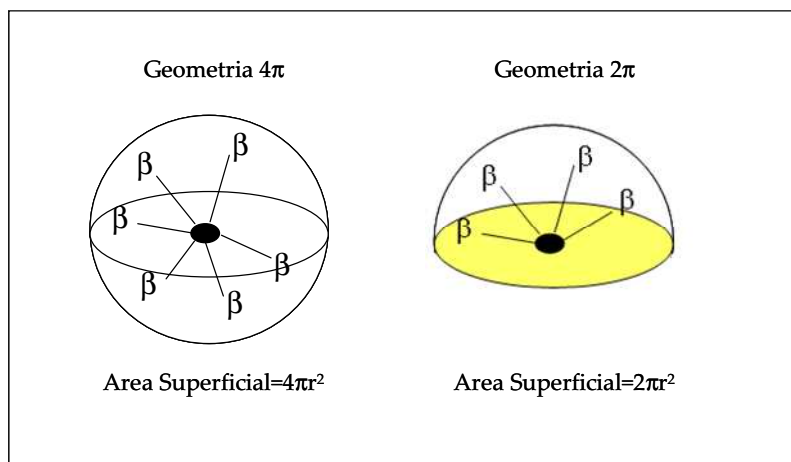


Figura 2.9. Geometries de comptatge 4π i 2π .

Com es pot observar, aquesta geometria implica que només una fracció de les partícules ionitzants emeses per la mostra són detectades. Aquesta geometria és característica d'aquests detectors, dels detectors d'escintil·lació sòlida i de

l'espectrometria alfa. En canvi, l'altra geometria que es presenta a la figura, anomenada 4π , és característica dels detectors d'escintil·lació líquida, on cada partícula ionitzant emesa per la mostra dissipa la seva energia a l'interior de l'escintil·lador, produint el corresponent senyal i, per tant, no existeixen pèrdues de radiació pel volum del detector. El tipus de geometria està relacionada, tal i com s'anirà comentant en cada cas, amb l'eficiència de comptatge de cada detector així, els detectors amb geometria 2π presenten normalment una menor eficiència que els detectors amb geometria 4π .

Pel calibratge del detector proporcional de flux de gas, s'ha de determinar l'eficiència de comptatge i el fons del detector. Generalment, s'utilitzen patrons d'emissors beta purs (generalment $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) amb els que es determina l'eficiència de detecció per a aquest radioisòtop. A més, en la mesura de l'activitat beta total d'una mostra, mitjançant aquests detectors, també és necessari tenir en compte els impulsos comptabilitzats en el canal de les emissions betes deguts als emissors alfa presents i, per aquesta raó, pel calibratge de l'eficiència també es necessita un patró d'un emissor alfa, generalment d' ^{241}Am . Com s'ha comentat, la geometria influeix en l'eficiència de comptatge. En aquest sentit, a la bibliografia, es poden trobar valors que varien entre el 25 i el 40% en el cas de la mesura dels emissors alfa i, en el cas dels emissors beta, entre el 30 i el 60%. Tot i els relativament baixos rendiments que presenta aquest detector, és l'emprat, habitualment, en els mètodes de rutina per a la mesura simultània d'ambdós índexs degut a la facilitat en el calibratge i a la preparació de la mostra per a la mesura [45-47].

En aquests detectors, per a la mesura simultània d'ambdós índexs, cal tenir en compte que una partícula alfa que travessa un medi natural produeix una major ionització que una partícula beta de la mateixa energia. Un altre factor que s'ha de tenir en compte és que les partícules beta poden entrar a la finestra de detecció alfa i viceversa i això implica una disminució del rendiment de detecció alfa, per tant, aquest fet és important avaluar-lo quan es duu a terme el calibratge de l'instrument a partir del paràmetre que s'anomena *spill-over*. Aquest paràmetre es defineix com la fracció de partícules beta que es mesuren en el comptatge de l'activitat alfa quan es realitza la quantificació simultània dels dos paràmetres i viceversa.

A la figura següent es mostra el detector proporcional de flux de gas emprat en aquest treball.

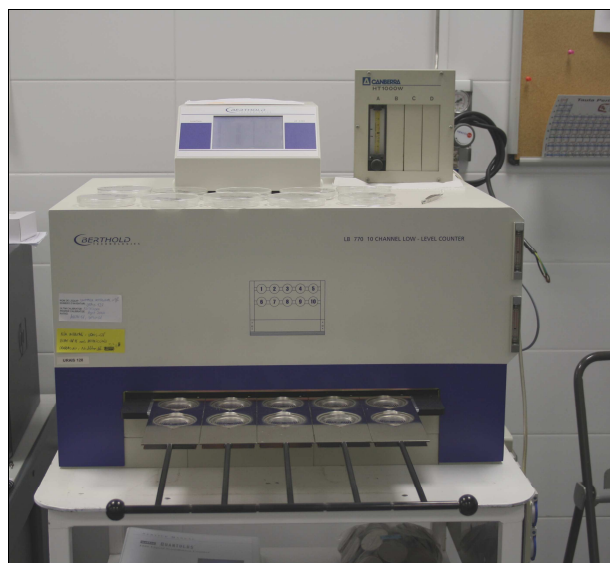


Figura 2.10. Comptador proporcional de flux de gas (Berthold LB770).

Com es pot veure a l'anterior imatge, el sistema permet el comptatge de múltiples mostres d'una manera simultània disminuint d'aquesta forma el temps total de comptatge. El sistema consta essencialment d'un conjunt de deu detectors amb el seu blindatge de plom de 10cm; a aquests detectors els arriba un flux de gas PR (argó-metà) mitjançant un sistema de subministrament de gas. Internament, el sistema consta d'un detector de guarda (amb una eficiència del 99% per a les radiacions còsmiques), la font d'alt voltatge, el preamplificador, l'amplificador i el sistema d'anticoincidència. Per altra banda, existeix un mòdul extern que combina les funcions d'un convertidor analògic-digital (ADC) i d'un analitzador multicanal (MCA).

Els detectors proporcionals de flux de gas són utilitzats, com s'ha comentat, per a la mesura dels índex d'activitat alfa total i beta total en una matriu que conté ambdós tipus d'emissors, com per exemple les mostres d'aigua [45-47]. La preparació de mostres aquoses, per al seu comptatge en aquest tipus de detectors, consisteix en una

evaporació de la mostra i, posteriorment, aquesta es diposita sobre una planxeta d'acer inoxidable que és col·locada prop del detector i mesurada durant un temps determinat. Un factor a tenir en compte és el fet de que els sòlids que conté la mostra poden provocar una disminució important de l'eficiència de detecció. Aquesta disminució, en el cas dels emissors beta, no és tan important com en el cas de les emissions alfa, degut a que els emissors beta tenen un poder de penetració més elevat però, igualment, és necessari controlar que el residu sec format en l'etapa d'evaporació no sobrepassi la densitat superficial de 25 mg/cm².

2.4.2. Detector semiconductors

Un altre tipus de detectors d'ionització són els formats per semiconductors. Aquests són sòlids cristal·lins (generalment de Si o Ge) que tenen com a característica que la seva banda de valència està separada per una diferència d'energia molt baixa (d'1 a 5 eV) de la banda de conducció. Quan a un semiconductor li arriben radiacions ionitzants procedents de la desintegració radioactiva d'una substància, es produeix la ionització del semiconductor de manera que es generen càrregues elèctriques negatives (electrons) i positives (forats), que donen lloc a un augment de la conductivitat del semiconductor. Si aquest està sotmès a una diferència de potencial, el corrent que circularà i la càrrega recollida seran proporcionals a l'activitat de la substància radioactiva [43]. Tal i com es mostra a la següent figura, quan la radiació incideix en el cristall semiconductor, es produeixen parells d'electrons-forats, entre la banda de valència i la de conducció.

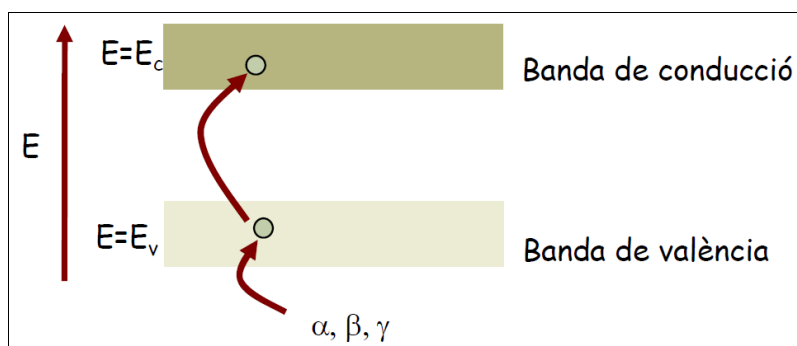


Figura 2.11. Intercanvi electrònic entre la banda de conducció i la banda de valència d'un material semiconductor.

No obstant, degut a la baixa diferència d'energia entre ambdues bandes és molt probable que es produeixin salts d'electrons d'una a l'altra banda encara que no hi hagi radiacions. Si s'aplica un camp elèctric a aquests cristalls, en absència de radiació, no es registrarà el pas de corrent, en canvi, en incidir radiació sobre el cristall, aquesta trenca alguns enllaços i genera electrons lliures i forats.

Existeixen diferents tipus de semiconductors en funció de la unió que existeix entre el semiconductor i determinats metalls o entre semiconductor-semiconductor [30, 43] i, en funció del tipus d'unió, es poden diferenciar diversos tipus de detectors, els més emprats són els detectors de germani d'alta puresa (espectròmetre gamma) i els detectors semiconductors de silici (espectròmetre alfa). Aquests seran descrits més detalladament en els següents apartats.

2.4.2.1. Detectors semiconductors de germani

Aquests detectors estan formats per sòlids cristal·lins semiconductors i són ionitzats com a conseqüència dels raigs gamma procedents de la desintegració dels radionúclids presents a la mostra, que interaccionen amb el detector produint polsos de diferents amplituds, proporcionals a l'energia del fotó gamma. Comercialment existeixen diferents detectors de semiconductors, alguns contenen el semiconductor de Ge o de Si dopats amb substàncies o impureses que afavoreixen la conducció però, aquests últims han estat reemplaçats, en els últims anys, pels detectors de germani d'alta puresa o intrínsecs (HPGe). Aquests detectors existeixen en diferents configuracions, les més usuals són la plana i la coaxial i, en funció d'aquesta, poden operar en diversos rangs d'energia, és a dir, poden determinar emissors gamma amb bona resolució en funció de la seva energia. En aquesta tesi doctoral s'ha emprat, el detector que es mostra a continuació, es tracta d'un detector semiconductor de germani de geometria coaxial i amb finestra de beril·li, per tant l'interval energètic en el que pot operar es troba entre 10 KeV-10 MeV.

En els detectors HPGe és necessari disminuir la temperatura dels cristalls de Ge amb nitrogen líquid (77 K), la baixa temperatura assegura que el nivell de soroll associat als impulsos elèctrics originats en el detector siguin molt baixos i no interfereixin en

la mesura. A mode d'exemple, en la següent figura es mostra el detector de HPGe amb finestra de comptatge de beril·li emprat en aquest treball.



Figura 2.12. Detector de Germani (HPGe) (Canberra).

A la part inferior de la figura, es pot observar el *dewar* on es troba submergit el detector en nitrogen líquid. L'element de detecció es manté en una posició fixa gràcies a un suport (*holder*) que està aïllat tèrmicament i connectat mitjançant un dit fred de coure. Aquest dit transfereix el calor des del detector al dipòsit de nitrogen líquid. El suport de detector i l'embolcall extern del buit (*endcap*) són prims per tal d'evitar l'atenuació dels fotons de baixa energia. El detector, tal i com es pot observar a la figura anterior, està aïllat de l'exterior mitjançant un blindatge de ferro. La mesura està controlada per un analitzador, es tracta d'un analitzador multicanal de 16 K que es basa en avançades tècniques de processat de senyals digitals. Aquest, combinat amb un ordinador, és una estació de treball d'espectroscòpia completa que permet gestionar i analitzar les dades analítiques amb una elevada precisió i qualitat.

Aquests detectors són emprats per a la caracterització radiològica simultània de d'emissors gamma en una gran varietat de materials, ja que aquests permeten

treballar amb barreges complexes de radionúclids tal i com es pot observar a l'espectre mostrat a la següent figura. En general si es vol realitzar una caracterització simultània d'emissors gamma, la mesura amb aquests detectors es realitza de manera directa, sense necessitat de realitzar cap tractament químic de les mostres com a pas previ per a la separació i purificació dels radionúclids [15, 48-50].

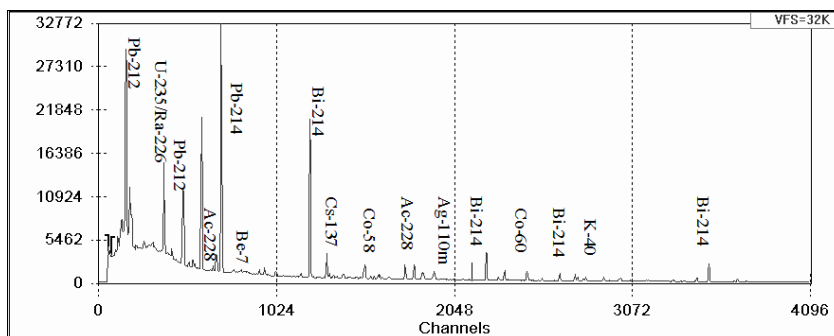


Figura 2.13. Espectre gamma d'una mostra de fangs mesurada en un detector HPGe.

Com es pot observar a l'espectre anterior, la mesura d'una mostra ens aporta molta informació dels radionúclids presents a la mostra per tant, prèviament a la seva mesura, s'ha de realitzar el calibratge en energia i en eficiència del detector amb l'objectiu de poder identificar cada radionúclid. Els detectors semiconductors adquireixen i emmagatzemen les dades en una sèrie de canals, que corresponen a intervals d'energia on apareix l'espectre d'emissió del radioisòtop. En aquest cas, generalment, s'empren patrons multienergètics que contenen diferents radioisòtops que cobreixen l'interval d'energies d'interès. La radiació emesa per cada radioisòtop del patró entra als canals de l'anàlitzador multicanal, de forma que permet trobar la relació lineal entre l'energia i el canal. Una vegada trobada aquesta relació, el sistema pot relacionar cada energia amb el radionúclid emissor, si prèviament s'ha establert una llibreria ben definida dels radionúclids. En el cas del calibratge en eficiència, cal comentar que aquest depèn de la geometria de comptatge de la mostra a analitzar, de la seva posició relativa respecte al detector i de la densitat de la mostra. Per a cada geometria i matriu es realitza una corba de calibratge on es representa l'eficiència de comptatge front l'energia característica de cada radionúclid, aquesta última la proporciona el propi sistema d'anàlisi. Posteriorment, la corba de calibratge és aplicada en la mesura de mostres reals, a partir de la que s'identifiquen els

radioisòtops presents i s'extreu el seu corresponent valor d'activitat present a la mostra.

2.4.2.2. Detectors semiconductors de silici

Aquests detectors s'empren per a la detecció de partícules alfa. De la mateixa manera que els detectors semiconductors de germani, el fonament d'aquests detectors es basa en l'interacció de la partícula amb un sòlid semiconductor. En un principi, els detectors emprats eren els anomenats d'unió difusa DJ (*diffused junction*), el principal inconvenient que presentaven aquests detectors era l'existència d'una capa morta o finestra del detector (insensible a la detecció) entre la superfície i la zona de càrrega espacial i, aquesta, ha de ser travessada per la radiació provocant així, un deteriorament de l'espectre obtingut. Posteriorment, aquests van ser millorats i substituïts pels de barrera de superfície SSB (*silicon surface barrier*). Aquests detectors tenen una major resolució que els anteriors però, són menys robustos i introdueixen més soroll en la mesura. En els últims anys els més emprats són els denominats d'implantació iònica i, dins d'aquest grup, els PIPS (*Passivated Implanted Planar Silicon*). En aquest cas, la capa morta és molt més fina, més estable i resisteix més a les condicions ambientals desfavorables produint espectres amb una bona resolució.

Els detectors emprats en aquesta tesi doctoral són els anomenats PIPS amb una superfície de 450 mm² i es mostren a la següent figura. Aquests tipus de detectors presenten dos grans avantatges respecte als altres semiconductors per a la mesura de les partícules alfa: una bona resolució en energia i un fons baix. Aquesta última característica els fa essencialment adequats per a les mesures espectromètriques d'emissors alfa a nivells ambientals [30].

L'equip d'espectrometria alfa, que es mostra a la figura, consta de vuit detectors de silici, instal·lats a l'interior de les respectives càmeres espectromètriques. En aquest cas, una característica que presenten aquests tipus de detectors és la necessitat de treballar sota condicions de buit a les càmeres de l'espectròmetre alfa, per evitar la col·lisió de les partícules alfa emeses per la mostra amb els àtoms de la capa d'aire que existeix entre la mostra i el detector, ja que aquesta produiria la degradació de l'espectre.



Figura 2.14. Espectròmetre alfa (Ortec).

Cada una de les càmeres de detecció es connecta a una cadena electrònica (preamplificador i amplificador) i, aquesta a un convertidor analògic-digital (ADC). Aquest últim s'encarrega d'associar a cada una de les senyals analògiques (amplitud de l'impuls) un número digital que és convenientment memoritzat per l'analitzador multicanal (MCA) i transformat en la senyal corresponent a cada una de les radiacions produïdes pels radionúclids presents a la mostra.

Prèviament a la mesura dels emissors alfa s'ha de realitzar un procés radioquímic per a la separació i purificació dels radionúclids d'interès, seguit d'una autodeposició o electrodeposició, per a la posterior mesura al detector. L'electrodeposició es realitza en una cèl·lula electrolítica formada per un ànode, generalment de platí, i un càtode, generalment d'acer. La dissolució aquosa obtinguda en el procés de separació i purificació de la mostra es col·locada a la cèl·lula electrolítica i, a continuació, s'aplica corrent continu. En aquest procés es redueix el protó de l'aigua i es produeixen una gran quantitat d'hidròxids insolubles amb els radionúclids existents en aquesta dissolució i precipiten sobre el càtode formant un residu [22, 30-31].

En aquests detectors les eficiències de comptatge es mesuren a partir d'una font monoenergètica o multienergètica i, depenen de la distància entre la font i el detector. A una major distància l'eficiència disminueix ja que les partícules alfa han de realitzar un major recorregut fins arribar al detector. Aquestes eficiències varien entre el 15 i el 20% que són valors relativament baixos, que es poden explicar per la geometria del detector 2π . No obstant, els pics presenten una molt bona resolució per aquestes mesures.

2.4.3. Detector d'escintil·lació

Com s'ha observat a la figura 2.7, existeixen tant els detectors que es basen en la ionització, comentats fins ara, com els que es basen en l'excitació del material. En aquests últims, l'excitació es produeix com a conseqüència de l'interacció de la radiació ionitzant amb el material i es produeix una dissipació total o parcial de l'energia de les partícules al medi. Aquests materials són els coneguts com escintil·ladors o substàncies luminiscentes, que són substàncies que són capaces d'absorbir l'energia de la radiació incident i, consegüentment, s'exciten. No obstant això, determinats compostos presenten la peculiaritat de que una part de l'energia absorbida la transmeten en forma de llum visible o ultravisible, en un procés simultani d'excitació/desexcitació anomenat fluorescència. Aquest procés s'esquemmatitza a la següent figura.

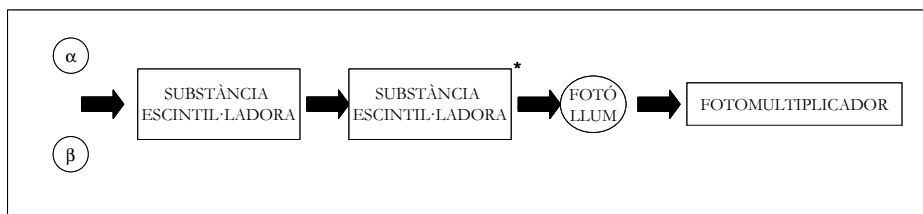


Figura 2.15. Procés d'escintil·lació.

Com es pot observar, la partícula incident travessa la substància luminiscent (perdent part de la seva energia en excitar les molècules) i, finalment, s'obté un pols de llum o escintil·lació al tornar al seu estat fonamental. Aquest fotó, arriba al fotocàtode on gràcies a l'efecte fotoelèctric es produeixen electrons. El fotocàtode forma part d'un tub fotomultiplicador en el que s'amplifica l'impuls elèctric causat pel pas de la partícula incident [31].

Cal destacar però, que no tots els materials es comporten com a substàncies luminiscentes. En primer lloc, l'escintil·lació ha de produir-se immediatament després del pas de la partícula incident. En segon lloc, la desexcitació ha de ser radioactiva, de manera que la major part de l'energia dipositada es transformi en llum i no en energia tèrmica. Per últim, les substàncies luminiscentes han de ser transparents a la

seva pròpia escintil·lació, aquesta última condició és difícil de complir, ja que els espectres d'emissió i absorció són molt similars [30-31].

Tot i així, existeixen un gran número de substàncies que compleixen els requisits esmentats anteriorment. Entre aquestes substàncies es poden incloure els cristalls inorgànics i orgànics, els vidres, els plàstics, líquids i gasos. Poden presentar-se en formes i mides molt diverses i incorporant petites quantitats d'additius. Alguna de les característiques que cal remarcar dels detectors d'escintil·lació és que presenten una gran versatilitat i una gran rapidesa de resposta. Com ja s'ha esmentat prèviament en aquest apartat, en funció de com és la substància escintil·ladora podem parlar dels detectors d'escintil·lació sòlida i líquida, per tant, a continuació, es detallen algunes de les seves característiques.

2.4.3.1. Detector d'escintil·lació sòlida

Els sòlids cristal·lins més emprats són el NaI dopat amb Tl o el ZnS dopat amb Ag. Aquests últims permeten determinar la radiació dels emissors alfa de baixa activitat ja que, les característiques d'aquests cristalls eviten que siguin interferits pels altres tipus de radiació present a la mostra. A la figura següent es pot veure una imatge dels quatre detectors d'escintil·lació sòlida de ZnS (Ag) emprats en aquest treball i la corresponent cadena electrònica associada.

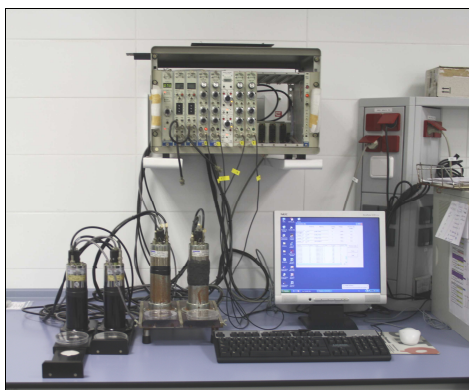


Figura 2.16. Detector d'escintil·lació sòlida de ZnS(Ag) (Canberra).

A l'anterior figura es pot observar que l'instrument consta essencialment d'un fotomultiplicador (que inclou el tub fototub base i el preamplificador), l'amplificador (que alimenta al preamplificador i amplifica el senyal que arriba d'aquest), un comptador dual on es col·lecta i quantifica els impulsos procedents de l'amplificador i, finalment, la font d'alt voltatge, aquesta última alimenta el fotomultiplicador.

El calibratge d'aquest tipus de detectors es basa en la mesura d'un emissor alfa pur, generalment els més emprats són l' ^{241}Am , el ^{230}Th i l' U i, posteriorment, es determina l'eficiència de comptatge que serà aplicada en les mesures de les mostres reals. Aquests detectors, com en el cas dels detectors proporcionals comentats anteriorment, presenten una geometria 2π , que justifica les relativament baixes eficiències de comptatge obtingudes per aquests emissors (entre el 25 i el 50%) [45-47].

Els detectors de ZnS són utilitzats, habitualment, per a la mesura dels índex d'activitat alfa total en diverses matrius, com per exemple les mostres aquoses [45, 46, 51]. La preparació d'aquest tipus de mostres consisteix en una evaporació i, posteriorment, la mostra es diposita sobre una planxeta d'acer inoxidable on es col·loca el disc de sulfur de zinc i es mesurada durant un temps determinat. Un factor a tenir en compte és l'autoabsorció de les partícules alfa que pot produir el residu sec creat en el procés d'evaporació de la mostra. La disminució de l'eficiència de detecció degut a l'autoabsorció és molt important ja que les partícules alfa tenen un baix poder de penetració i poden ser frenades per el residu creat, per aquesta raó la densitat superficial no pot sobrepassar els 5 mg/cm^2 . Per tant, és necessari realitzar una corba d'autoabsorció per a la posterior correcció de les mostres reals. Aquesta corba es realitza a partir de la preparació de planxetes on s'addicionen diverses concentracions de sals sòdiques (carbonats, sulfats, nitrats) per a obtenir diversos espessors massics.

2.4.3.2. Detectors d'escintil·lació líquida

En aquest cas, l'escintil·lador és una barreja de substàncies orgàniques aromàtiques capaces de captar l'energia de la radiació i, com en el cas anterior, convertir-la en un pols lluminós, degut a un procés d'excitació/desexcitació.

Aquests detectors són emprats per a la mesura de partícules alfa i beta de baixa energia, aquesta presenta dificultats quan es realitza amb les tècniques de comptatge comentades anteriorment (detectors proporcional i escintil·lació sòlida) sobretot degut al baix recorregut d'aquestes partícules en el medi. En canvi, la tècnica de l'escintil·lació líquida és molt adequada per aquests emissors i, el seu avantatge fonamental radica en que la mostra està completament dissolta en el líquid, afavorint que hi hagi un contacte estret entre els dos components; d'aquesta manera s'eviten pèrdues per autoabsorció com succeeix amb les altres tècniques. A continuació es mostra una imatge d'un detector d'escintil·lació líquida.



Figura 2.17. Detector d'escintil·lació líquida (Perkin Elmer).

El detector consta d'un blindatge a l'interior que evita l'entrada de partícules còsmiques. La radiació gamma ambiental és eliminada a través d'un sistema de detecció auxiliar que treballa en anticoincidència amb el detector situat a la cambra de comptatge de les mostres. Un detector d'escintil·lació està constituït bàsicament per un tub fotomultiplicador o cel·la fotoelèctrica. El tub fotomultiplicador està constituït per dos elèctrodes, ànode i càtode, continguts en una recipient hermètic de vidre, a l'interior del qual s'ha practicat el buit. Cada radiació produïda per la mostra arrenca un cert nombre d'electrons del fotocàtode, aquests són atrets per l'ànode, la qual cosa dona lloc a un impuls elèctric, que s'amplifica gràcies a la presència d'un

preamplificador. Aquesta tècnica també té com avantatge la seva geometria 4π , és a dir, la mesura es realitza en totes les direccions de l'emissió radioactiva.

Els detectors d'escintil·lació líquida, tenen un ventall més ampli d'aplicació i es poden emprar per a la mesura simultània de l'índex d'activitat alfa total i beta total [23, 42, 52], obtenint eficiències de comptatge de l'ordre del 100% per als emissors alfa i entre el 80 i el 100% per als emissors beta, gràcies a la seva geometria de comptatge 4π .

Aquests detectors són més versàtils, per tant, poden ser emprats per a la quantificació de radionúclids individuals com el triti, que tot i ser un emissor beta emet a energies molt baixes i no es pot quantificar amb el detector proporcional [53, 54]. Els detectors d'escintil·lació líquida també s'empren per a la determinació de radionúclids com el ^{226}Ra , el ^{222}Rn i el ^{210}Pb , entre d'altres. Prèviament a la quantificació individual d'aquests radionúclids s'ha de realitzar un procés de separació dels diferents emissors alfa i beta que puguin existir a la mostra [22, 23, 30, 55, 56] i definir les finestres de comptatge per a cada radionúclid.

El calibratge en eficiència d'aquests detectors es realitza a partir de la preparació d'un patró d'activitat coneguda del radionúclid que es desitgi quantificar i la seva mesura en les finestres de comptatge determinades per aquest radionúclid concret. A partir de la relació existent entre els comptes per minut (cpm) teòrics i experimentals s'obté l'eficiència de comptatge. Un altre aspecte important pel correcte calibratge d'aquest detector i per a la posterior mesura de les mostres reals, és mantenir la relació de volums entre la substància escintil·ladora (còctel) i la mostra en el vial de comptatge.

En aquests detectors un factor molt important a tenir en compte és l'extinció o *quench* que hi ha present a la mostra. Aquest efecte es basa en la pèrdua d'energia emesa per la substància radioactiva que no arriba al fotomultiplicador produint, conseqüentment, una disminució del senyal mesurat. L'extinció s'ha d'avaluar en l'etapa de calibratge, afegint diverses concentracions d'agents extintors als patrons i blancs, per tal de realitzar les corresponents correccions en el moment de la mesura de les mostres reals [57, 58]. Existeixen diferents tipus d'extinció segons els agents que produeixen aquest efecte. A mode d'exemple a la següent imatge, es mostra el

procés de transferència de l'energia des de la molècula radioactiva fins al tub fotomultiplicador i, com aquesta, es veu afectada per l'extinció o *quenching* de color i químic, essent aquest últim el més freqüent.

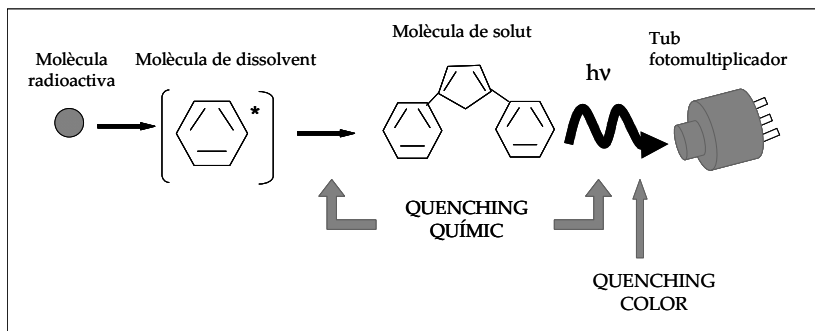


Figura 2.18. L'extinció en els processos de transferència d'energia.

L'extinció química és deguda a la presència d'impureses que interfereixen en la transferència d'energia de la mostra al còctel d'escintil·lació i pot ser produïda pel tractament previ de la mostra, per impureses existents o per la salinitat de la pròpia mostra. Es conegut que l'extinció provoca una disminució del nombre de fotons que arriben al tub fotomultiplicador, això provoca impulsos de menor altura que, a l'arribar a la cadena electrònica de tractament de la senyal, seran interpretats com procedents d'una partícula de menor energia que la real ja que el calibratge en energia es realitza en funció de l'altura de l'impuls detectat. Aquesta disminució és molt més notable en els emissors beta que en els alfa. En ambdós casos, a l'augmentar l'extinció, l'espectre es desplaça cap a zones de menor energia, tal i com es pot veure en el següent espectre d'un emissor beta (figura 2.19). Cal comentar però, que per a els emissors alfa és necessari un nivell d'extinció molt elevat per aconseguir disminuir apreciablement l'eficiència de comptatge [55, 59, 72]. En canvi, en el cas d'un emissor beta d'alta energia (^{90}Sr - ^{90}Y) o de baixa energia (^3H), l'eficiència disminueix amb l'augment de la concentració de l'agent extintor, més notablement per a emissors beta de menor energia [59].

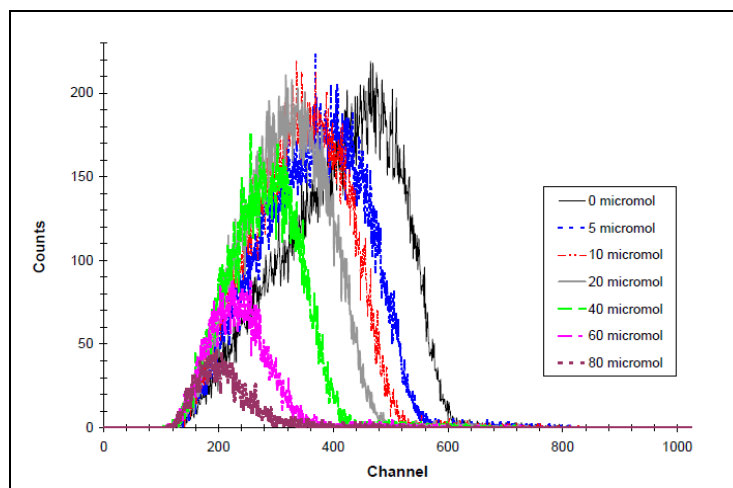


Figura 2.19. Desplaçament de l'espectre de ^{99}Tc sotmès a diferents graus d'extinció afegint diverses quantitats de Na_2CrO_4 com agent extintor [59].

En l'espectre anterior es pot veure com l'espectre del tecneci (^{99}Tc) a mesura que es va afegint un agent colorant (Na_2CrO_4) va desplaçant-se a canals de menor energia degut a l'efecte de l'extinció que evita que els fotons arribin al fotomultiplicador.

Per últim, es necessari comentar que l'extinció de color no hauria de tenir influència en el procés de separació alfa-beta, ja que, com es mostra a la figura 2.18, té lloc a la part final del procés de transferència d'energia, per tant afectarà igual a la desexcitació d'una partícula beta com a la d'una partícula alfa.

2.5. VALORS DE RADIOACTIVITAT EN EL MEDI AMBIENT

Els estudis que es troben a la bibliografia relacionats amb l'àmbit de la radioactivitat ambiental se centren, principalment, en la millora i en el desenvolupament de mètodes per a la quantificació de radionúclids individuals en diversos compartiments del medi ambient. En aquest sentit i, degut a l'ampli ventall de dades i estudis existents, s'ha cregut adient centrar aquest apartat a aquells àmbits relacionats amb els treballs desenvolupats en aquesta memòria, és a dir, aigua, sediments i sòls, indústries que generen material conegut com NORM i biota. Així doncs, en els següents apartats, es comentaran alguns dels principals estudis trobats

a la bibliografia relatiu a aquests àmbits d'estudi i alguns dels trets més importants d'aquests.

2.5.1. Mostres d'aigua

Degut a l'ampli ús que la població fa del medi aquàtic (rius, aqüífers, embassaments, etc.) és important estudiar la presència de radionúclids en aquest medi, ja que aquesta aigua pot arribar a les plantes de tractament d'aigua potable i, consegüentment, a la població. Així doncs, el control de la radioactivitat en mostres d'aigua té com a finalitat primordial poder garantir la qualitat d'aquesta, per a que el seu consum no suposi un risc per a la salut. En aquest sentit, com s'ha vist en els apartats anteriors, existeixen diverses normatives que controlen la qualitat de l'aigua de consum a nivell radioactiu [2, 38, 40]. Els paràmetres marcats per dites normatives són l'índex d'activitat alfa total, l'índex d'activitat beta total o beta resta i l'activitat de triti però, a partir d'aquests no es pot calcular la dosi que es rep a l'ingerir l'aigua. Els esmentats índexs d'activitat ens aporten informació global dels emissors presents a la mostra i, per tant, en el cas que els seus valors fossin superats caldria realitzar una caracterització dels emissors individuals. Per això, en els últims anys, una de les principals preocupacions que existeixen és la de disposar de diferents metodiques encaminades a la mesura individual de diferents isòtops amb l'objectiu de poder-los separar i quantificar per a calcular així, la dosi indicativa total que també es troba regulada per les normatives comentades (0.1 mSv/any). Per tant, els investigadors estan treballant en el desenvolupament de mètodes reproduïbles i ràpids per a la quantificació dels diferents isòtops. En aquest apartat, es comentaran alguns dels mètodes emprats i, sobretot, els valors ambientals trobats a la bibliografia referents als índexs d'activitat alfa total i beta total i els principals emissors alfa, beta i gamma quantificats.

En l'àmbit de la radioactivitat ambiental els detectors més emprats per a la mesura de l'índex d'activitat alfa total i beta total, de forma rutinària, són el detector d'escintil·lació sòlida (per a la mesura de l'índex d'activitat alfa total) i el comptador proporcional de flux de gas (per a la mesura de l'índex d'activitat alfa total i beta total, simultàniament). El protocol més àmpliament emprat per a la preparació de la mostra aquosa és l'evaporació seguida de la redissolució del residu format i, la

posterior mesura amb els detectors esmentats (ZnS o GPC). Les principals restriccions existents d'aquests mètodes són: el temps necessari per evaporar la mostra, la quantitat de sòlids presents a les mostres d'aigua, ja que aquests poden produir problemes d'autoabsorció, que és una de les causes de la baixa eficiència de comptatge que s'obté amb aquests detectors (20-50%) i, finalment, el llarg temps de mesura (18-24 h) per obtenir valors d'AMD adequats per a la quantificació d'aquests índexs. Concretament, es troben valors entre 0.02 i 0.04 Bq/L i 0.04 i 0.1 Bq/L per als índexs d'activitat alfa total i beta total, respectivament. Els volums de mostra emprats en cada cas varien en funció de l'estudi consultat i del tipus d'aigua i, en general, es troben entre 20 i 1500 mL [45, 46, 51, 60, 61].

En els darrers anys, estan augmentant les publicacions on s'estan substituint aquests detectors pel detector d'escintil·lació líquida. Aquest últim presenta una major eficiència de comptatge (entre el 80 i el 100%) ja que la mostra està en contacte directe amb el líquid escintil·lador però, el procés de calibratge és més complex i a més, el cost del detector és superior i, per això se segueixen emprant els detectors comentats anteriorment [23, 42, 45, 52]. Els problemes associats amb l'evaporació de la mostra emprant els detectors clàssics (ZnS i GPC), també es troben amb el detector d'escintil·lació líquida ja que, en aquest cas, també són necessaris processos de preconcentració de la mostra per a obtenir valors d'AMD adequats. Els residus creats per l'evaporació o el contingut de sals de la mostra poden produir problemes en la transferència del senyal entre la mostra i el líquid d'escintil·lació, produint l'efecte conegut com *quench* o extinció. L'extinció, com ja s'ha comentat, s'ha d'avaluar en l'etapa de calibratge, per exemple, Villa i col. [57] van realitzar un estudi molt exhaustiu de com afecta el grau d'extinció als emissors alfa i beta presents a la mostra. Aquests autors van observar l'efecte que tenia l'augment de la concentració d'agent extintor sobre el rendiment de detecció conclouent que, aquest efecte, era més evident en la mesura d'emissors beta ja que presentaven una disminució més significativa de l'eficiència de comptatge. Un altre estudi més recent, realitzat per Zapata-García i col. l'any 2009 [58] està centrat en avaluar l'efecte que produeix el grau de salinitat en la mesura dels índexs d'activitat alfa total i beta total en mostres aquoses. Els autors, observant la salinitat de la mostra, conclouen que aquesta no desplaça l'espectre de forma significativa i que, per tant, s'obtenen valors d'eficiència comparables amb els obtinguts en el cas de mostres amb baixa salinitat. Els valors d'AMD que obtenen, una vegada el grau de salinitat és corregit i considerat en el

càlcul de l'activitat, són adequats per a la quantificació de mostres d'aigua a nivells ambientals (0.008-0.13 Bq/L i 0.08-1.3 Bq/L, per l'índex d'activitat alfa total i beta total, respectivament) emprant un volum de mostra de 100 mL.

Per tal d'evitar la problemàtica associada al procés d'evaporació de la mostra, a la bibliografia hi ha alguns treballs que estudien d'una manera exhaustiva l'etapa de preparació de la mostra. En aquest sentit, existeixen estudis encaminats al desenvolupament de nous mètodes per a la preparació de la mostra, emprant el detector d'escintil·lació líquida, amb la finalitat d'evitar els problemes d'atenuació degut el residu format pel procés d'evaporació de la mostra i, aconseguir també, valors d'AMD adequats per a la quantificació d'aquest paràmetres a nivell ambiental. Podem destacar alguns treballs com els realitzats per Klienschdmit l'any 2004 [62], Salonen l'any 2006 [63] o el de Wisser i col. l'any 2006 [64] que liofilitzen la mostra d'aigua i, posteriorment, el residu format és mesurat amb el detector d'escintil·lació. Aquest mètode minimitza la intervenció de l'analista durant la preparació de la mostra, i també elimina la presència de radó (fet que també succeeix amb l'evaporació) i s'obtenen valors d'AMD comparables amb els mètodes comentats anteriorment (0.02-0.06 Bq/L i 0.08-0.6 Bq/L per l'índex d'activitat alfa total i beta total, respectivament). En aquest cas s'empra un volum de mostra de 150 mL i el temps de comptatge varia entre 1 i 24 hores.

Altres alternatives relacionades amb l'etapa de preparació de mostra que es troben a la bibliografia, per a la mesura de l'índex d'activitat alfa total, són l'ús de resines selectives i, la posterior mesura amb el detector d'escintil·lació líquida [65,66]. Les resines són incorporades directament a la mostra d'aigua i els emissors alfa presents queden retinguts en ella. Posteriorment, les resines són filtrades i introduïdes en el vial de comptatge juntament amb el líquid d'escintil·lació seleccionat. En aquest cas, tal i com s'havia comentat en el procés d'evaporació, la principal problemàtica és el contingut de sals de la mostra que interfereixen en l'extracció dels emissors alfa (per exemple la presència de calci interfereix en l'extracció del radi). El volum de mostra emprat és de 100 mL i el temps de comptatge és de 4 hores i, en aquestes condicions, s'obtenen valors d'AMD (0.04 Bq/L) comparables amb els mètodes comentats anteriorment.

Cal considerar diversos inconvenients, com la generació de residus, ja que el líquid d'escintil·lació no pot ser reutilitzat. En aquest sentit, s'està treballant en la capacitat de diversos plàstics escintil·ladors (PS) com alternativa als líquids escintil·ladors (LS) per a la mesura simultània dels índexs d'activitat alfa tota i beta total i d'alguns emissors individuals (^{14}C , ^3H), ja que aquests plàstics després d'un procés de tractament amb àcid cítric poden ser reutilitzats [67-69].

Els PS són unes microesferes sòlides formades per un parell de soluts fluorescents en un solvent polimèric aromàtic. En les aplicacions pràctiques, les microesferes es barregen amb la mostra líquida, de manera que les partícules radioactives emeses pels radionúclids arriben a les microesferes, amb un comportament similar al produït en el cas dels líquids escintil·ladors. En aquest cas, per al calibratge del detector s'han d'optimitzar les mateixes variables que pels LS. Per a la mesura simultània dels índexs d'activitat alfa total i beta total aquestes variables són: el *pulse shape analysis* (PSA) òptim, les interferències alfa/beta, la relació de volum entre la mostra i el PS, i l'eficiència alfa i beta. Els resultats obtinguts per aquests autors conclouen que existeixen diferències entre ambdós mètodes, com l'eficiència de comptatge, que en el cas del PS s'obté de l'ordre del 56% pels emissors alfa respecte al 100% que s'obté en el cas d'emprar el LS. Tot i les diferències obtingudes entre els dos mètodes (LS i PS) l'aplicació a mostres reals va reportar activitats comparables en ambdós casos. Per la qual cosa s'obre una nova línia en la recerca en l'àmbit dels escintil·ladors per a la quantificació de l'índex d'activitat alfa total i beta total.

En la taula següent (taula 2.4), es mostren els valors d'AMD obtinguts en els diferents estudis referents a mostres ambientals en funció del detector i el tractament de mostra emprat en cada cas.

Després d'aquesta breu introducció dels detectors i alguns dels mètodes emprats en la mesura dels índexs d'activitat alfa total i beta total, a continuació, es comentaran els principals resultats trobats a la bibliografia referents a aigües de diverses procedències.

Taula 2.4. Detectores emprats, preparació de la mostra, volum de mostra, temps de comptatge i valors d'AMD per als índexs d'activitat alfa total i beta total.

Detector	Paràmetres de mesura	Pretractament	AMD (Bq/L)	V (mL)	Temps de		Referències
					mesura	(hores)	
Detector d'escintil·lació sòlida	Índex d'activitat alfa total	Evaporació sobre planxeta	(α) 0.01-0.02	20-1500	18-24	[45, 46, 51]	
	Detector proporcional de gas	Evaporació sobre planxeta	(α) 0.02-0.04 (β) 0.05-0.1	30-1500	18-24	[45, 46, 51]	
Detector d'escintil·lació líquida	Índex d'activitat alfa total	Evaporació fins a sequedat i redissolució	(α) 0.007-0.01	100	16	[45, 52, 70]	
	Índex d'activitat beta total		(β) 0.25-0.14				
Detector d'escintil·lació líquida	Índex d'activitat alfa total	Liofilització de la mostra	(α) 0.013-0.064	150	1-4	[62-64]	
	Índex d'activitat beta total		(β) 0.6-0.13				
Detector d'escintil·lació líquida	Índex d'activitat alfa total	Resines específiques	(α) 0.04	100	4	[65,66]	

2.5.1.1. Emissors alfa

Com s'ha vist anteriorment, respecte a l'àmbit d'aplicació dels mètodes en què es determina l'índex d'activitat alfa total en aigua, el principal objectiu ha estat desenvolupar mètodes que permetin, d'una manera ràpida, l'avaluació d'aquest paràmetre en aigües de diferents procedències, principalment, les destinades al consum humà, que són les regulades per les normatives existents. Com a conseqüència, s'han publicat diversos estudis en els que s'analitzen aigües de consum procedents de diferents zones del món, amb l'objectiu d'avaluar la influència de la geologia i de les indústries que hi ha a la zona de procedència de les aigües amb el seu contingut radiològic de l'aigua [28, 31, 71, 72].

També existeixen estudis en els que s'avalua el contingut radiològic en aigües superficials, no obstant, cal remarcar, que aquestes aigües no estan regulades per cap normativa ja que, no estan destinades directament al consum humà. No obstant en aquest apartat, emprarem el valor normatiu per aigües destinades al consum humà com a valor de referència per a la discussió dels resultats trobats per aquests tipus d'aigües. A la bibliografia, podem trobar activitats entre <0.02 i 0.4 Bq/L per aigües superficials de Mèxic [73], valors comparables per a les aigües superficials de diversos rius del nord d'Itàlia (0.08 i 0.35 Bq/L) [70] i, per aigua procedent d'Espanya es troben valors entre 0.07 i 0.2 Bq/L [74]. Finalment, per aigües de Turquia s'observa un interval d'activitats superior, concretament, entre 0.001 i 0.52 Bq/L [46]. Aquests valors, en general, no superen el límit normatiu establert per l'OMS (0.5 Bq/L). Tot i així, cal comentar però que aquestes aigües, prèviament a ser subministrades com aigües potables, són tractades en les plantes de tractament d'aigua potable que asseguren la qualitat de l'aigua segons les normatives esmentades.

En relació amb les plantes de tractament, existeixen diverses publicacions que posen de manifest la capacitat que aquestes tenen en eliminar els radionúclids dissolts a l'aigua en les diferents etapes del procés (coagulació, floculació i intercanvi iònic, entre d'altres) [63, 71, 75-78]. Per exemple, Salonen [63] avalua la capacitat d'eliminació que es duen a terme en una de les etapes d'una planta de tractament d'aigua de Finlàndia. En aquest treball, s'avalua l'aigua sense tractar i l'aigua tractada després de passar per l'etapa d'intercanvi aniònic. En el primer cas, s'observa un elevat contingut dels isòtops d'urani ($^{238+234}\text{U}$ 26 Bq/L). En canvi, una

vegada l'aigua és tractada es pot observar una disminució del 98% en el contingut d'aquests isòtops ($^{238+234}\text{U}$ 0.37 Bq/L). No obstant, en aquest estudi, es pot observar una menor disminució pel radi i els seus descendents una vegada l'aigua es tractada (activitat de ^{226}Ra : 0.22 i 0.15 Bq/L per a l'aigua superficial i l'aigua tractada, respectivament). A més d'aquest treball, n'hi ha d'altres centrats en el mateix objectiu, és a dir, avaluar la capacitat de les etapes de les plantes de tractament d'aigua en eliminar radionúclids i, aquests, seran comentats més detingudament en un apartat posterior (2.5.3).

No tan sols l'aigua superficial és tractada per les plantes potabilitzadores, ja que en molts països l'aigua que s'empra pel subministrament d'aigua potable és d'origen subterrani. Aquesta aigua presenta, en general, una major concentració de radionúclids naturals que l'aigua superficial, procedents del contacte existent entre les roques i l'aigua. L'aigua subterrània també pot ser embotellada i, arrel de l'increment, en els darrers anys, del seu consum, són molts els autors que treballen en la quantificació dels emissors individuals, amb la finalitat d'avaluar la dosi rebuda arrel del seu consum [22, 79-83]. Cal comentar però, que a l'estat espanyol, les aigües embotellades només estan regulades en quant al contingut de triti [41] degut al seu origen mineromedicinal.

Per exemple, en aigües subterrànies d'Itàlia es troben valors d'activitat alfa total entre 0.004 i 0.27 Bq/L [79], en el cas d'Espanya entre 0.06 i 3.8 Bq/L [80] i per a aigües del mateix tipus però, de Brasil, es troben valors entre 0.002-0.48 Bq/L [81]. A partir d'aquests valors, la majoria d'autors conclouen que les mostres que provenen de zones riques en roques granítiques presenten índexs d'activitat alfa total elevats. La principal contribució en aquestes aigües és deguda als radionúclids naturals generats a través de la sèrie de desintegració de ^{238}U , principalment, el ^{226}Ra i, en el cas dels emissors beta, el ^{40}K i en algunes ocasions el ^{228}Ra , com veurem en el següent apartat.

Degut a l'importància de l'aigua mineral en la dieta humana, la monitorització dels nivells de certs radionúclids, entre els que es troben el ^{226}Ra , ^{238}U i el ^{210}Pb , és essencial. Per aquest fet, són molts els treballs que s'han dedicat a mesurar l'activitat específica d'aquests radionúclids [22, 79, 82].

És per aquest motiu que en els últims anys, s'estan desenvolupant mètodes per a la quantificació de radionúclids individuals, intentant que la separació i purificació dels emissors presents a les mostres i, la seva posterior quantificació, sigui més ràpida amb la finalitat de poder donar una resposta en el menys temps possible. A continuació, es comentaran alguns trets remarcables dels mètodes emprats per a la separació dels radionúclids individuals i els resultats més rellevants trobats a la bibliografia.

Prèviament a la separació dels radionúclids com l'urani i el tori, s'han d'afegir traçadors a la mostra a determinar amb la finalitat de poder calcular la recuperació del procés seguit. Per exemple, en el cas de la quantificació dels isòtops d'urani els traçadors més emprats són l' ^{232}U o en alguns casos l' ^{236}U i, a continuació, es realitza la separació dels radionúclids que es volen analitzar.

Un dels mètodes més emprats, en els darrers anys, són les resines d'intercanvi iònic. Aquestes combinen la selectivitat de les tècniques convencionals (extracció líquid-líquid) amb la versatilitat i simplicitat de les columnes cromatogràfiques. Les resines selectives presenten una bona reproductibilitat i repetibilitat, són reutilitzables i, permeten l'obtenció d'elevades recuperacions. Per exemple, en el cas de l'urani emprant les columnes (comercialitzades amb el nom de UTEVA) s'obtenen recuperacions entre el 80 i el 90%, en comparació amb el 60-80% obtingut amb l'extracció líquid-líquid [22, 42, 60, 84]. Amb ambdós mètodes la mesura posterior es realitza per espectrometria alfa. Altres autors com Salonen [63], empenen el detector d'escintil·lació líquida per a la quantificació d'aquests mateixos emissors alfa, utilitzant diversos còctels escintil·ladors selectius per a cada radionúclid [30, 31, 63].

Generalment, en les mostres aquoses són necessaris processos de preconcentració, que consisteixen en l'evaporació d'un volum de mostra determinat. Però, cal comentar que en aquest procés no només es concentren els radionúclids, sinó que també existeix una concentració d'altres elements, com el magnesi i el calci presents a la mostra. Aquests elements poden causar problemes en el procés de separació amb columnes cromatogràfiques disminuint la selectivitat de les mateixes. En aquest sentit, en els darrers anys s'està treballant en el desenvolupament de líquids iònics per a l'extracció selectiva de determinats radionúclids [85-87]. Així, es pot destacar el treball realitzat per Srncik i col. [85] on avaluen la capacitat de diferents líquids

iònics en l'extracció d'urani, concretament els apliquen per extraure aquest radionúclid en grans volums d'aigua. En general, els treballs relacionats amb aquesta temàtica empren els líquids iònics per extraure radionúclids dels efluent líquids produïts durant el funcionament de les centrals nuclears ja que, aquests poden ser emprats en grans volums de mostra i posteriorment poden ser reutilitzats.

En particular, la determinació de ^{226}Ra amb el detector d'escintil·lació líquida, habitualment es realitza a través d'alguna d'aquestes dues vies: mètode de precipitació amb sulfats, també emprats per a la posterior mesura amb ZnS [88-92], o a través del seu descendent, el ^{222}Rn , emprant algun tipus d'extracció amb solvents [56, 93, 94].

La possibilitat de mesurar simultàniament el ^{226}Ra , ^{228}Ra i ^{224}Ra és una de les avantatges dels mètodes de precipitació amb sulfats, no obstant, en l'avaluació del rendiment químic del procés poden aparèixer alguns problemes. En aquest sentit, una de les tècniques més esteses per a calcular el rendiment químic, en aquest tipus de mètodes, es basa en l'adició d'un portador i el posterior càlcul del rendiment químic gravimètric. En el cas del radi el portador més emprat és el bari degut a que presenta característiques similars amb el radi.

Per una altra banda, la determinació de ^{226}Ra emprant l'extracció amb un solvent selectiu es pot dur a terme, en el cas de mostres líquides, a través del que es denomina mètodes de petit volum (*small volume methods*) o a través de mètodes de gran volum (*large volume methods*). Pel primer tipus, normalment s'introdueixen 10 mL de còctel d'escintil·lació en un vial que conté 10 mL de mostra i es mesura quantificant el radi dissolt a la mostra [93]. En canvi, en els *large volume methods*, el ^{222}Rn en equilibri secular amb el ^{226}Ra és extret d'una quantitat de mostra major (1 litre, per exemple) emprant un còctel d'escintil·lació extractiu, o emprant toluè com agent extractor i barrejant posteriorment, en un vial d'escintil·lació amb un còctel d'escintil·lació miscible [56, 95]. En ambdós casos la mesura es realitza posteriorment emprant un detector d'escintil·lació líquida. Es tracta de mètodes senzills i ràpids que no requereixen procediments químics tediosos i es pot evitar el càlcul del rendiment químic. Els anomenats *large volume* són més aptes que els *small volume* pel comptatge de baixes concentracions d'activitat, ja que amb aquests mètodes s'aconsegueixen límits de detecció (AMD) inferiors.

En els últims anys també es pot destacar l'ús de discos d'òxid de manganès, on queda fixat el radi present a la mostra aquosa i, a continuació, és mesurat per espectrometria alfa [30, 71]. No obstant, en aquests discos no només s'absorbeix el radi, sinó que també queda retingut el ^{210}Po present a la mostra. Aquest fet no presenta una gran problemàtica per a la mesura degut a la diferència en les energies d'emissió que té cada radionúclid (4.60 i 4.78 MeV pel ^{226}Ra i 5.30 MeV pel ^{210}Po).

La determinació de radi en mostres aquoses és de gran interès degut a la seva elevada radiotoxicitat. El radi és del mateix grup que el calci i per això, i degut a l'analogia química d'ambdós elements, pot entrar en el cicle d'aquest últim dins de l'organisme humà, reemplaçant-lo en l'estructura òssia i incrementant el risc de patir càncer [22, 30, 31].

S'ha pogut trobar estudis sobre la determinació de la concentració de l'activitat de ^{226}Ra en aigües minerals i subterrànies entre d'altres [22, 83, 96]. No obstant, existeixen poques publicacions relatives a la determinació de la concentració de l'activitat del ^{224}Ra en aquest tipus de mostres, probablement degut a la baixa solubilitat en aigua del seu progenitor, el ^{232}Th i el seu curt temps de semidesintegració (3.64 dies) [22].

Els resultats obtinguts, com ja s'ha comentat, varien en funció de la zona d'on prové l'aigua. Així, podem trobar valors de radi en aigües embotellades d'Itàlia entre 0.50 i 60.8 mBq/L pel ^{226}Ra i entre 0.11 i 79.7 mBq/L pel ^{224}Ra [22]. En altres zones, com per exemple, a Brasil, es troben valors de 34 i 54 mBq/L pel ^{226}Ra [83]. En canvi, en el cas d'aigües procedents del nord d'Europa, com Finlàndia, els valors són més elevats, de l'ordre de 170 i 1490 mBq/L [63], ja que aquesta zona és rica en roques granítiques.

Tot i que la principal contribució a l'índex d'activitat alfa total és deguda al ^{226}Ra , per tal d'avaluar la dosi rebuda pel consum de l'aigua és necessari la caracterització de tots els emissors alfa (^{226}Ra , ^{238}U , ^{234}U i ^{210}Po , entre d'altres) presents a la mostra. Existeixen treballs molt complerts en els que s'avalua la contribució deguda a aquests emissors en aigües subterrànies [22, 63]. L'OMS recomana com a valor de referència referent a la dosi efectiva un màxim de 0.1 mSv/any pel consum d'aigua considerant un consum de 2 litres diaris durant un any. Aquest paràmetre ha de ser avaluat en el cas que es superin els valors establerts pels índexs d'activitat alfa total i

beta total i, es recomanen, valors màxims per als emissors individuals [40]. No obstant, tot i les recomanacions de l'OMS les normatives dels diferents països, com és el cas de l'estat espanyol, encara no han estat adaptades.

En relació a la caracterització individual dels diferents emissors presents a les mostres d'aigua, podem destacar el treball realitzat per Jia i col. [22] en el que es realitza una caracterització completa dels emissors alfa presents a la mostra. Paral·lelament, en aquest mateix estudi, es realitza la quantificació de la contribució de cada emissor a la dosi per la ingesta de l'aigua i, s'obtenen valors entre 2.8 i 38.5 $\mu\text{Sv/a}$, que són valors allunyats al valor de referència establert per l'OMS (0.1 mSv/a) [40]. En aquest estudi es posa de manifest que la principal contribució al càlcul de la dosi és deguda al ^{226}Ra en un 40%, al ^{210}Po en un 24%, al ^{210}Pb en un 21% i, finalment, l'urani contribueix en un 15% del 68% que suposa la contribució de tots els emissors alfa a la dosi per ingesta de l'aigua. Els resultats obtinguts en aquest estudi concorden amb altres estudis realitzats [46, 63, 70, 81] on també es posa de manifest el fet que la principal contribució a la dosi és deguda als emissors alfa i, aquests són els que suposen un major risc, per a la població, en el moment que són ingerits degut, com s'ha comentat en apartats anteriors, a l'elevada energia associada a aquests emissors.

Un altre dels emissors alfa estudiats és el radó, aquest té una elevada presència, principalment, en aigües subterrànies i presenta una elevada toxicitat. El radó és un gas i la principal font d'aquest radionúclid està directament relacionada amb el contingut d' ^{238}U i, el seu progenitor directe, el ^{226}Ra , per tant està relacionat amb la geologia de la zona d'on prové l'aigua analitzada [30, 96, 97].

Els mètodes per a la quantificació de radó es basen en la mesura d'aquest emissor emprant tant l'escintil·lació líquida com l'espectrometria alfa. En ambdós casos, s'ha d'esperar a que el radó arribi a l'equilibri secular amb els seus descendents per a poder quantificar-lo. Alguns dels mètodes emprats han estat comentats prèviament en el cas del radi, com per exemple els discos d'òxid de manganès, o els còctels extractors selectius [30, 31]. En un estudi realitzat a Irlanda on s'avaluava el radó present en l'aigua subterrània, es van trobar valors entre 100 i 5736 Bq/L [98]. Aquests elevats valors són concordants amb els trobats per altres autors de la mateixa zona i, en tots els casos és relaciona amb el contacte de l'aigua subterrània i

la geologia que és altament granítica [96]. En aquest mateix estudi, es comenta la baixa presència d'aquest emissor alfa en l'aigua superficial, al voltant d'1 Bq/L, ja que el contacte amb la geologia és menor i es produeixen processos d'aeració de l'aigua en contacte amb l'atmosfera. En un estudi similar realitzat a Iran, es van trobar valors significativament inferiors, de l'ordre d'1 Bq/L fins a 75 Bq/L [99] i, a Espanya, es troben valors per aigües subterrànies de la província de Salamanca entre 0.051 i 0.425 Bq/L [30].

Finalment, el tori és un altre emissor alfa però, degut a la seva baixa solubilitat en aigua es troba associat a les partícules en suspensió i, per tant, no existeixen molts estudis relacionats amb la seva quantificació per a mostres d'aigua. No obstant, alguns autors treballen amb l'objectiu de desenvolupar mètodes que permetin disminuir els valors d'AMD amb la finalitat de poder-lo quantificar en mostres d'aigua. Un estudi realitzat per Tsuey-Lin i col. [100], on s'avaluen aigües subterrànies de Taiwan, posa de manifest les diferències existents entre les activitats trobades pels isòtops de l'urani i els del tori. En el cas del tori s'obtenen activitats en un interval entre 2 i 33 mBq/L. En canvi, en el cas de l'urani (11-99 mBq/L i de 3-97 mBq/L per a ^{238}U i ^{234}U , respectivament) els valors són superiors, obtenint per aquest últim activitats comparables amb estudis comentats prèviament realitzats en altres zones [22, 100-102].

2.5.1.2. Emissors beta

Paral·lelament a la mesura de l'índex d'activitat alfa total, les normatives per aigües de consum també regulen l'índex d'activitat beta total (1 Bq/L). Així trobem valors per aquest paràmetre entre 0.024 i 0.93 Bq/L per aigües embotellades procedents d'Itàlia [79] o entre 0.12 i 0.86 Bq/L per aigües subterrànies de Brasil [83]. Si es comparen aquests valors amb els obtinguts per aigües superficials, podem veure valors inferiors per aquestes últimes (0.025 i 0.26 Bq/L per aigües de Turquia [46] o entre 0.04 i 0.116 Bq/L per aigües d'Itàlia [70]) degut al major contacte amb la geologia d'on provenen que presenten les aigües embotellades. En aquests casos, la principal contribució és deguda al ^{40}K , per la qual cosa existeixen legislacions, com l'espanyola i la francesa [2, 103], que tenen com a paràmetre regulat referent a aigües

destinades al consum humà l'activitat beta resta, és a dir, sense la contribució d'aquest emissor beta.

El ^{40}K és un emissor beta que es pot quantificar a través del potassi natural per mètodes no radioactius com per exemple, la fotometria de flama o l'absorció atòmica. Un altre mètode emprat, és la quantificació per espectrometria gamma [104]. Les activitats que es poden trobar per aquest isòtop varien entre 0.03 i 0.23 Bq/L en aigües superficials d'Espanya [74] i per aigües subterrànies de Pakistan es troben valors de potassi entre 0.09 i 0.22 Bq/L [105]. En el cas d'aigües embotellades de Polònia es troben valors lleugerament superiors als esmentats, entre 0.02 i 0.55 Bq/L [106]. En aquest últim estudi, els autors comenten que es pot observar una correlació entre el contingut de ^{226}Ra i de ^{40}K , ja que ambdós radionúclids es troben dissolts en les aigües subterrànies en les mateixes condicions. En canvi, en el cas de l'urani, degut a les diferències en les seves propietats químiques, no es van trobar correlacions en les aigües analitzades. Cal destacar que el comportament del potassi i l'urani en l'aigua subterrània varia considerablement, encara que, a la natura és comú trobar urani en zones on existeixen roques riques en alcalins [106].

Un altre emissor beta estudiat en les aigües és el ^{210}Pb . Aquest està present en les aigües superficials i prové principalment de la deposició atmosfèrica, però també de la desintegració del seu progenitor, el ^{226}Ra . En aigües poc profundes, aquesta última contribució és, pràcticament, insignificant comparada amb el flux atmosfèric, tot i que en aigües marines aquesta contribució és més elevada [107]. El ^{210}Pb té una elevada afinitat per les partícules en suspensió i pot associar-se al material particulat per processos d'absorció, precipitació o floculació de col·loides [31].

La mesura per escintil·lació líquida del ^{210}Pb presenta una elevada eficiència de recompte, relatiu baix fons i l'absència de problemes de autoabsorció que es poden presentar amb la mesura directa per espectrometria gamma. Aquesta tècnica permet l'anàlisi simultani de ^{210}Po , ^{210}Bi i ^{210}Pb en la mateixa mostra [108]. No obstant, degut a la complexitat de l'esquema de desintegració del ^{210}Pb , és necessari un calibratge exhaustiu del detector si es vol determinar d'una manera fiable el ^{210}Pb [109].

L'alternativa a la determinació directa del ^{210}Pb , es a través de les emissions d'algun dels seus descendents, és el que es coneix per mètodes indirectes. D'aquesta manera,

una de les tècniques més emprades, degut als baixos límits de detecció que s'aconsegueixen, és la determinació indirecta per espectrometria alfa, a través del ^{210}Po [110-112]. No obstant, l'inconvenient que presenta aquesta via de determinació, és que requereix que s'estableixi l'equilibri secular entre els nuclis pares i fills, introduint un temps d'espera, d'almenys sis mesos, entre la preparació de la mostra i la mesura ($T_{1/2} (^{210}\text{Pb}) = 22.3$ anys; $T_{1/2} (^{210}\text{Po}) = 138.4$ dies).

Uns altres mètodes indirectes per a la determinació del ^{210}Pb estan basats en el creixement dels seus descendents. Concretament, a la bibliografia es poden trobar diferents alternatives, com per exemple, la determinació del ^{210}Bi a través d'un comptador proporcional [113], o el comptatge per escintil·lació líquida [114], o finalment, emprant el comptatge per radiació *Cerenkov* utilitzant un detector d'escintil·lació líquida convencional [112, 115].

Existeixen alguns treballs en els que quantifiquen el ^{210}Pb en aigües subterrànies [22, 96, 116]. Per exemple, l'estudi comentat anteriorment de Jia i col. [22] analitzava aigües embotellades d'Itàlia, obtenint valors entre 0.1 i 15 mBq/L. Un altre estudi presentat per Kralik i col. l'any 2003 [116] analitzava aigües d'Àustria i trobava valors superiors, concretament, entre 2 i 34 mBq/L. En aquest últim estudi, es va calcular la contribució d'aquest radionúclid en la dosi efectiva rebuda per ingesta de l'aigua i, van concloure que la contribució deguda al ^{210}Pb era entre 2 i 5 ordres de magnitud inferior a la contribució produïda pel ^{226}Ra . Concretament, el ^{226}Ra suposa un 70% de la dosi efectiva rebuda pels adults i el ^{210}Pb un 18%, posant en evidència la menor toxicitat que presenta en comparació amb el ^{226}Ra .

Un altre emissor beta que contribueix, en menor proporció, a l'índex d'activitat beta total és el ^{228}Ra . Aquest, prové de la cadena natural del ^{232}Th i la seva vida mitja és de 5.75 anys. A la bibliografia, trobem estudis en els que es quantifica el ^{228}Ra com per exemple, en aigües embotellades de Polònia obtenint-se valors entre 30 i 56 mBq/L [106]. En altres estudis realitzats per a les mateixes aigües comercialitzades en aquest cas a Itàlia, s'obtenen valors significativament inferiors, entre 0.10 i 25.7 mBq/L [22]. En canvi, els valors trobats en les aigües embotellades de Brasil eren més elevats (0.6-486 mBq/L) [83]. En aquest cas, com s'ha comentat pel ^{226}Ra , és notable la influència de la geologia en el contingut radioactiu de l'aigua que s'estudia per la qual cosa, la

presència d'aquests radionúclids variarà en funció de la geologia i de les característiques de l'aigua que s'analitza en cada cas.

Finalment, el ^3H és un altre emissor beta que és de gran interès ambiental. Aquest radioisòtop de l'hidrogen està regulat específicament per la legislació relativa a aigües de consum i per aigües embotellades, de manera que l'activitat màxima permesa per aquest és de 100 Bq/L [2, 38, 41]. És tracta d'un emissor amb una baixa aportació còsmica i, principalment, la seva contribució és deguda a activitats antropogèniques.

La mesura del triti es realitza a partir de la tècnica de l'escintil·lació líquida i les principals diferències que es troben a la bibliografia estan en el procés previ de tractament de la mostra. Les mostres analitzades normalment són aigua de mar [74], aigua de pluja [117, 118], aigües embotellades de diferents regions [53, 117] i, principalment, aigua superficial [14, 54, 74]. En general, els valors d'activitat de triti per aigües de diferent procedència que es poden trobar a la bibliografia estan al voltant de l'AMD, dins de l'interval entre 0.25 i 3.04 Bq/L. Tot i així, en alguns estudis s'han trobat valors de triti superiors que, tot i estar lluny del valor de la normativa (100 Bq/L), indiquen alguna contaminació deguda a una activitat industrial. Es poden esmentar com exemples estudis en què s'ha determinat l'activitat d'aquest isòtop en zones on existeixen centrals nuclears. En alguns estudis centrats en el riu Ebre [13, 74] o, el riu Tajo [14, 72], s'observen valors entre 1.5 i 97 Bq/L i 1.5 i 47.7 Bq/L, respectivament, de forma que queda constatada la influència en l'augment dels nivells de triti per la presència, en ambdós casos, de les centrals nuclears d'Ascó i Trillo, respectivament.

Recentment, Tarancón i col. l'any 2010 [117], han publicat un estudi on avaluen diversos processos per a la preparació de la mostra: la filtració, la destil·lació i l'intercanvi iònic amb múltiples columnes per a la separació de ^3H . En aquest estudi es preparen els diversos tipus d'aigua estudiats emprant els tres processos i, posteriorment, es mesuren amb el detector d'escintil·lació líquida. Les activitats de triti obtingudes amb els tres tractaments mostren valors comparables. Aquests varien en funció del tipus de mostra estudiada, així s'observen valors per l'aigua de pluja inferiors a l'AMD (1.9 Bq/L), per a l'aigua potable entre 1.9 i 4.4 Bq/L, per l'aigua superficial entre 1.9 i 18.9 Bq/L, per a l'aigua subterrània entre 1.9 i 54.3 Bq/L i,

finalment, per a l'aigua de mar entre 1.9 i 31.8 Bq/L. No obstant, per mostres complexes (especialment aigua de mar) si s'empren les columnes selectives o tant sols es filtren les mostres, els valors obtinguts són superiors als obtinguts emprant la destil·lació. Els autors associen aquest fet a la presència de sals a la mostra analitzada, que no són totalment eliminades durant l'etapa de separació i que interfereixen en la quantificació del triti.

2.5.1.3. Emissors gamma

Com ja s'ha comentat, en el cas que les mostres d'aigua presentin valors d'índex d'activitat alfa total o beta total superiors als límits normatius, és necessari determinar quins són els isòtops que causen aquesta contribució. Una de les tècniques amb què es pot obtenir molta informació, d'una manera ràpida i simultània, és l'espectrometria gamma, ja que la majoria d'emissors alfa i beta emeten també radiació gamma. Els procediments existents a la bibliografia per a la mesura d'aquests isòtops, es troben estandarditzats i no presenten grans variacions entre ells, de forma que en general es basen en la norma ISO/DIS 10703 [119].

En general, els mètodes emprats estan estandarditzats i es basen en la mesura directa de la mostra, prèviament però, en alguns casos s'ha de realitzar un procés de preconcentració de la mostra i, posteriorment, aquesta és mesurada en diferents geometries de comptatge emprant el detector semiconductor de germani. Alguns radionúclids poden ser mesurats directament a partir de les seves línies d'emissió (^{40}K , ^{210}Pb , ^{137}Cs , ^{131}I i ^{214}Bi , entre d'altres), no obstant, alguns altres radionúclids com l' ^{238}U , el ^{226}Ra o el ^{232}Th es quantifiquen a partir de l'equilibri secular amb els seus descendents. Per exemple, el ^{232}Th es quantifica a partir del ^{208}Tl i, l' ^{238}U , a partir de la línia d'emissió del ^{214}Bi o el ^{214}Pb [48, 49, 120].

L'objectiu principal dels estudis presents a la bibliografia és dur a terme la identificació i quantificació d'emissors gamma presents en diferents tipus de matrius. En el cas de mostres d'aigües, s'analitzen mostres de diferents procedències i, molt freqüentment, mostres d'aigua destinades al consum humà [79, 121-124]. En aquest cas, tal i com s'ha pogut observar en els apartats anteriors, els resultats mostren que, en general, els radioisòtops que es poden trobar són d'origen natural; principalment,

els descendents de la sèrie de l' ^{238}U , com el ^{226}Ra , ^{214}Pb , ^{214}Bi i altres com el ^{40}K . Per exemple, Parekh i col. [121] van analitzar aigües de consum de l'àrea de Nova York emprant l'espectrometria gamma, quantificant ^{226}Ra (entre 40 i 660 mBq/L) i ^{228}Ra (entre 20 i 770 mBq/L). Aquests autors conclouen que aquests valors d'activitat no suposen que la dosi indicativa total sigui superior a 0.1 mSv/any.

En un altre estudi recent, Bonotto i col. [79] avaluen els índex d'activitat alfa total i beta total a partir de la quantificació dels emissors gamma. En aquest cas, es mesura un volum superior al comentat amb les tècniques clàssiques, motiu pel qual no són necessaris processos de preconcentració de la mostra. Aquests autors empen un volum d'aigua de 1000 mL i obtenen valors d'AMD de 0.001 Bq/L i 0.03 Bq/L per a l'índex d'activitat alfa total i beta total, respectivament. Els resultats són comparables amb els comentats anteriorment on s'empen els detectors ZnS, GPC o el detector d'escintil·lació líquida. Els autors afirmen que l'ús de l'espectrometria gamma pel càlcul d'aquests índexs presenta diverses avantatges com per exemple; no són necessaris mètodes addicionals per a restar la contribució del ^{40}K de l'índex d'activitat beta total i es pot realitzar una preidentificació dels radionúclids presents a la mostra d'aigua i així, posteriorment, es poden quantificar si els valors normatius són superats.

Els radionúclids artificials són els que majoritàriament es quantifiquen per espectrometria gamma. Alguns d'aquests radionúclids provenen del funcionament de les centrals nuclears. Aquest tipus d'instal·lacions aboquen, de forma controlada, efluent líquids que contenen productes de fissió i d'activació, com per exemple el ^3H comentat anteriorment, o el ^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{58}Co i ^{60}Co [125]. Aquests radionúclids, també han estat incorporats al medi ambient arrel de les proves i accidents nuclears que es van produir entre els anys 50 i 80 o, com s'ha comentat en apartats anteriors, a partir de les aplicacions mèdiques que tenen molts d'ells.

En aquest sentit, s'han publicat alguns treballs en què es mostra la presència de radionúclids artificials en sistemes aquosos, tot i que, les activitats trobades són diversos ordres de magnitud inferiors als valors corresponents al radionúclids naturals. Per fer possible la seva quantificació, a aquests nivells d'activitat, els mètodes que es presenten a la bibliografia inclouen etapes de preconcentració. Una de les alternatives que s'ha seguit en aquest sentit és agafar elevats volums de mostra

(100-200 L) i dur a terme evaporacions, extraccions i/o precipitacions fins assolir volums adients per a ser mesurats en els detectors (1 L-0.5 L) o, en alguns casos, l'evaporació s'ha fet fins a sequedat. Els principals radionúclids artificials que s'han pogut determinar en mostres aquoses presenten activitats entre 80 i 180 mBq/L pel ^{60}Co o valors entre 40 i 1600 mBq/L pel ^{137}Cs [126-132]. Aquests isòtops provenen del funcionament de les centrals nuclears i, es troben en sistemes hídrics a l'entorn d'aquestes instal·lacions. Tot i la presència d'aquests isòtops artificials a les aigües, les concentracions trobades són molt baixes i els diversos autors afirmen que no representen un perill per a la salut de la població.

Generalment, aquests radionúclids artificials s'empren per a realitzar estudis hidrodinàmics, on s'avaluen els corrents marins o el comportament dels fluxos d'aigua. Els isòtops més utilitzats en aquest camp són el ^{137}Cs , el ^3H , l' ^{90}Sr o el ^{240}Pu , entre d'altres. Per exemple, Davuliené i col. [132] avaluen la concentració de ^{137}Cs en l'aigua i els sediments recollits al mar Bàltic, amb la finalitat de realitzar un model hidrodinàmic per estudiar els corrents marins d'aquest mar. Aquests autors, quantifiquen el ^{137}Cs a partir del mètode basat en coprecipitacions amb cianur de ferro, emprant el ^{134}Cs com a traçador. El precipitat format és mesurat per espectrometria gamma obtenint un valor d'AMD de 0.1 Bq/L emprant un volum de 100 L de mostra. Un altre estudi, més recent, però que segueix la mateixa línia de recerca, és el realitzat per Povinec i col. [54] on avaluen els corrents marins entre l'oceà Pacífic i Índic a partir de l'estudi de l' ^{90}Sr i el ^3H . Per a la quantificació d' ^{90}Sr opten per un procés de coprecipitació amb àcid oxàlic, ja que en aquest cas, poden emprar més volum de mostra que si s'utilitzen les columnes selectives per aquest radionúclid.

Depenent de les característiques de la mostra d'aigua a analitzar, Baeza i col. [130] van optimitzar dues variacions sobre l'esmentat procediment normalitzat per a la mesura d'emissors gamma en aigua. La primera variant, consisteix en la reproducció parcial amb la substitució d'alguns reactius utilitzats durant la preparació de la mostra. Això redueix a la meitat la massa del residu sec obtingut i, per tant, condueix a uns límits de detecció més baixos. La segona variació, consisteix en la preparació de dues alíquotes de la mostra d'aigua; una per a la mesura del iode, que no s'acidifica i, l'altre, per a la mesura dels altres emissors gamma presents a la mostra. Amb

ambdós mètodes les recuperacions són comparables i, per tant, es planteja un nou mètode per a la mesura dels emissors gamma artificials a nivells ambientals.

2.5.2. Sòls i sediments

Com s'ha comentat, l'ésser humà està exposat a diverses fonts de radioactivitat, entre les que es pot destacar la radioactivitat terrestre i, aquesta, depèn principalment de les condicions geològiques i geogràfiques de la zona [3]. No obstant, l'home també pot incrementar aquesta radioactivitat ambiental a partir d'activitats industrials, com per exemple les indústries generadores de material NORM. Però, en aquest capítol ens centrarem principalment en els nivells de radionúclids artificials, comentant també, alguns estudis recents de radionúclids naturals trobats a la bibliografia per a sòls i sediments de diverses zones del món.

Els estudis sobre l'avaluació de les concentracions de radionúclids, als sòls i sediments, en relació amb els nivells al medi ambient permet obtenir un coneixement precís, per tal de calcular la taxa de dosi rebuda per l'ésser humà a causa de la presència d'aquests radionúclids, la datació de sediments o crear una base de dades de referència per a futurs accidents. A més, el sòl pot ser un mitjà de transferència de radionúclids als sistemes biològics i, per tant, és indicador de la contaminació radioactiva en el medi ambient.

Existeixen estudis en els que es realitza la caracterització d'emissors gamma naturals, amb la finalitat de realitzar una estimació de la dosi rebuda per la població. En general, com s'ha comentat per a la mesura d'emissors gamma en mostres aquoses, els mètodes emprats estan estandarditzats i es basen en la mesura directa de la mostra, prèviament però, amb aquest tipus de mostres es realitza un secà i tamisat de la mateixa i, posteriorment, és mesurada en diferents geometries de comptatge emprant el detector semiconductor de germani [48, 49, 107, 120].

No obstant, existeixen alguns estudis on es quantifiquen els isòtops de l'urani, el tori, el radi i el plom emprant, en aquest cas, l'espectrometria alfa o el detector d'escintil·lació líquida (LSC). La principal diferència, amb els mètodes descrits anteriorment per aigües, és que és necessari un procés de digestió de la mostra.

Podem parlar de la digestió alcalina o la digestió àcida, ambdues es troben descrites per diverses normatives de l'Agència de Protecció Ambiental americana (EPA) [18, 31, 55, 133]. Però, en alguns casos, aquests mètodes no digereixen tota la mostra sòlida i, per tant, no es reflecteix la concentració total dels radionúclids presents, principalment, aquest fet succeeix en mostres amb un elevat contingut en silicats. Per la qual cosa, en els últims anys s'està emprant la digestió àcida assistida per microones [134-136], ja que empra una menor quantitat d'àcids, és molt més ràpida i facilita la digestió dels silicats presents a la mostra, aquests últims són digerits amb l'addició de HF al procés de digestió.

Un estudi recent, realitzat per Lozano i col. [136] optimitza un mètode seqüencial per a la determinació de ^{210}Pb , ^{226}Ra i els isòtops de l'urani i el tori a partir de la combinació d'espectrometria alfa i LSC. Aquest mètode s'esquematitza en la següent figura extreta del mateix article.

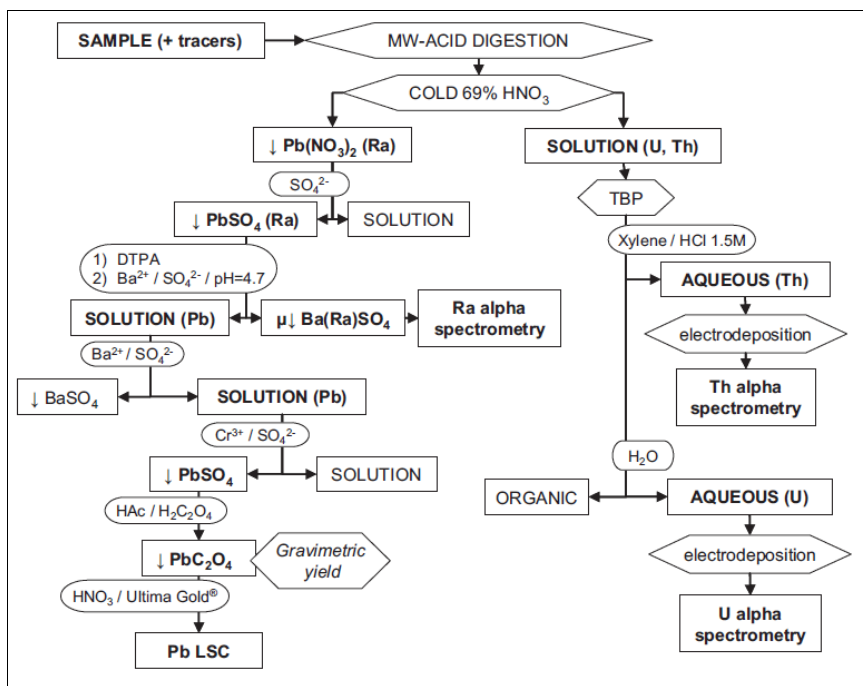


Figura 2.20. Esquema del procés radioquímic emprat per Lozano i col. [136].

Com es pot observar, en aquest cas, el primer pas és una digestió per microones de la mostra afegint prèviament els traçadors dels radionúclids a quantificar. Per a les mostres de sòls, sediments i aigua s'empra la digestió per microones combinant HNO_3 i HF, seguida de l'adició de HClO_4 , l'evaporació fins a sequedat i, per últim, s'empra aigua regia per a finalitzar la digestió. En aquest procés, es realitza un precipitat amb nitrats del Ra i del Pb i, aquests, són separats de l'U i el Th que romanen en dissolució. A continuació es segueix el procés de separació descrit a l'anterior imatge per a cada radionúclid.

En aquest estudi es combina la digestió assistida per microones, amb la que s'obté una digestió total de la mostra i, els mètodes tradicionals de separació dels radionúclids; l'extracció líquid-líquid (per als isòtops de l'urani i del tori) i la coprecipitació (per al radi i el plom). Els autors obtenen rendiments químics del $51\pm 3\%$, $60\pm 7\%$, $63\pm 5\%$ i $68\pm 5\%$ per a l'U, el Th, el Ra i el Pb, respectivament, essent aquest valors comparables amb els obtinguts per altres autors que empren aquests mateixos processos per a la extracció i separació d'aquest radionúclids [31, 55, 94, 136].

A continuació, es comentaran alguns estudis recents dels nivells de radionúclids naturals i artificials trobats en sediments i sòls de diverses zones del món.

En el treball presentat per Janković i col. [120] on s'avalua la concentració d' ^{238}U , de ^{232}Th i de ^{40}K en 45 punts de diversos sòls de Belgrad (Sèrbia). Els resultats obtinguts per aquests autors es troben entre 10 i 54 Bq/kg, 11 i 64 Bq/kg i, entre 232 i 814 Bq/Kg, respectivament. En un altre estudi similar, realitzat en sòls i roques de Nepal, es troben activitats per aquests mateixos emissors entre 17 i 95 Bq/kg, 24 i 260 Bq/kg i 32 i 541 Bq/kg, respectivament [48]. En ambdós estudis, es comenten que els valors trobats són comparables als reportats per l'organització UNSCEAR en diverses zones del món i, que les variacions són en funció de la geologia i de l'activitat geotectònica de cada zona [3]. Finalment, recomanen realitzar una caracterització radiològica en els sòls i sediments de tot el món per a realitzar un estudi de la dosi que pot rebre l'ésser humà. En relació amb aquesta recomanació, Wallova i col. [48] calculen la dosi rebuda en el cas que aquest material fos emprat com a material de construcció, trobant valors de dosi a l'exterior de les vivendes entre 0.04 i 0.28 mSv/a i, a l'interior, entre 0.2 i 1.6 mSv/a. Els autors compren els valors de dosi calculats amb les mitjanes

mundials que són de 0.07 mSv/a per a l'exterior i 0.41 mSv/a per a l'interior. Arran dels resultats obtinguts, aquests autors no recomanen el seu us com a material de construcció.

En un altre estudi realitzat, en aquest cas en sòls i sediments procedents de Turquia, es troben valors mitjans pels sòls de 50 Bq/kg, 42 Bq/kg, 643 Bq/kg i 85 Bq/kg, per a l' ^{238}U , el ^{232}Th , el ^{40}K i el ^{137}Cs , respectivament. En aquest mateix estudi, s'obtenen concentracions mitjanes dels mateixos emissors per a mostres de sediments de l'ordre de 39 Bq/kg, 38 Bq/kg, 573 Bq/kg i 6 Bq/kg, respectivament [137]. En aquests cas, també es comparen els valors amb els reportats per l'organització UNSCEAR que presenten valors mitjans en sòls de tot el món de 40 Bq/kg, 40 Bq/kg i 580 Bq/kg, pel ^{238}U , el ^{232}Th i el ^{40}K , respectivament [3]. Aquests autors, conclouen que l'estudi realitzat és un inici en la caracterització radiològica de sòls i que, tot i obtenir valors comparables en diferents zones del món, és necessari dur a terme aquests treballs de caracterització per a poder controlar els efectes d'activitats antropogèniques, ja que aquestes poden augmentar els nivells de radionúclids naturals i artificials que es troben al medi. Respecte el ^{137}Cs , conclouen que els valors trobats són deguts a la pluja radioactiva produïda arrel de l'accident de Txernòbil l'any 1986 i, que aquests valors són comparables amb altres punts de la geografia mundial.

No només a Europa i, en sòls i sediments superficials, es duen a terme aquests tipus d'estudis. Un altre estudi molt similar als comentats fins ara, s'ha realitzat en diversos sediments marins de la costa de l'Illa Margarita (Veneçuela) [47]. En ell, es troben valors entre 18 i 211 Bq/kg, <1.5 i 9.8 Bq/kg i entre 4 i 20 Bq/kg pel ^{40}K , el ^{232}Th i l' ^{238}U , respectivament i, es troben valors de ^{137}Cs entre <0.9 i 1.4 Bq/kg. En aquest cas, tot i l'origen d'aquestes mostres, es relaciona la presència d'aquest radionúclid artificial amb l'accident de Txernòbil.

El principal emissor artificial trobat en els diferents estudis consultats és el ^{137}Cs . Aquest radionúclid s'empra, en molts casos, per a datar sediments degut a la seva presència al medi ambient arrel de les proves nuclears realitzades entre els anys 1950 i 1960 i, els accidents nuclears, concretament, l'accident de Txernòbil que va tenir lloc l'any 1986. Una altra aplicació és la mesura del ^{137}Cs per estudiar l'efecte dels vessaments d'efluents líquids per les centrals nuclears a l'aigua i, com aquest, és transportat i/o acumulat en els sediments.

En aquest sentit, Gascó i col. l'any 2002 [138] van realitzar un estudi dels sediments marins de la costa mediterrània. En ell, s'avaluava el contingut de ^{137}Cs i com aquest es veia afectat per la desembocadura dels rius, que porten partícules en suspensió en les seves aigües. Es va realitzar una caracterització de sediments recollits a diverses profunditats, obtenint valors de ^{137}Cs entre 0.8 i 6.0 Bq/kg en sediments recollits a la zona de la desembocadura del riu Ebre (Tarragona) i entre 1.1 i 6.4 Bq/kg en sediments a la zona de Barcelona. Aquests autors comenten que no s'observa un augment significatiu relacionat amb les proves nuclears de 1960 i que, les concentracions trobades són homogènies en tots els punts, producte de la remobilització causada per l'aigua procedent dels rius que desemboquen al mar Mediterrani.

Per una altra part, un estudi recent de l'activitat de ^{137}Cs en sediments de l'Antàrtica, a diverses profunditats, concorda amb el treball comentat anteriorment, ja que posa de manifest l'influència de la mobilització d'aquest radionúclid per l'aigua [12]. En aquest cas, a partir dels valors trobats a diverses profunditats es pot observar l'augment de l'activitat d'aquest radionúclid a partir de 1950, data en la que es van produir les primeres proves nuclears. En ambdós casos, són transportats de latituds baixes dels ecosistemes polars, a través de l'atmosfera. Tot i que les descàrregues antropogèniques han disminuït en els darrers anys, les seves concentracions en el medi ambient, concretament a l'Antàrtida, poden seguir sent del mateix ordre o fins i tot augmentar, aquest fet queda constatat per la variació dels valors de ^{137}Cs entre 1 i 3 Bq/kg entre els anys 1965 i 2004, incrementant fins a 11 Bq/kg l'any 2005 a causa, com s'ha comentat, dels processos de redistribució mundial d'aquest radionúclid.

No només s'avalua la presència de radionúclids artificials en els sediments marins. Per exemple, en un estudi dut a terme per Semizhon i col. [15] es caracteritzen sediments del riu Yenisei, situat a Sibèria, a diferents profunditats, aquest riu es veu afectat per un complex miner i per dos reactors nuclears. En aquest cas, es troben valors de ^{137}Cs de l'ordre de 1400-2200 Bq/kg. No obstant, també es troben altres radionúclids artificials que provenen de les descàrregues de les centrals nuclears, com l' ^{152}Eu (60-1400 Bq/kg), el ^{60}Co (30-1100 Bq/kg) i l' ^{241}Am (2-100 Bq/kg). Els autors relacionen aquestes elevades activitats amb unes inundacions que van tenir lloc els anys 1966 i 1988, en què els residus líquids radioactius de la central nuclear van ser vessats accidentalment a l'aigua del riu. En aquest mateix treball s'analitzen

sediments d'altres zones del mateix riu, en punts situats al nord i al sud de la central nuclear i s'observen valors significativament inferiors (30-50 Bq/kg pel ^{137}Cs), confirmant, així, l'efecte dels vessaments incontrolats de la central nuclear situada en aquest riu.

Per altres rius afectats per les descàrregues de centrals nuclears els valors de ^{137}Cs trobats són deu ordres de magnitud inferiors. Així queda constatat en un treball publicat per Costa [13], que analitza sediments del riu Ebre (Catalunya), en el que es troben en actiu dues centrals nuclears (Central Nuclear de Santa Maria de Garoña i Central Nuclear d'Ascó), observant valors de ^{137}Cs entre 2 i 7 Bq/kg. Altres autors, com Détriché i col. [139], avaluen aquest mateix radionúclid en sediments de diverses zones del riu Loire (França) on també es troba situada una central nuclear (entre 1 i 17 Bq/kg). En ambdós estudis, les activitats d'aquest radionúclid són comparables amb les obtingudes en sòls i sediments terrestres i, per tant, aquests valors també es relacionen amb la pluja radioactiva que va incrementar la presència d'aquest i, d'altres radionúclids artificials, en el medi ambient.

Com s'ha observat les indústries nuclears aporten radionúclids artificials al medi ambient degut al seu funcionament però, existeixen altres indústries no nuclears que poden incrementar les concentracions de radionúclids naturals esmentades en aquest apartat i, aquestes, seran comentades a continuació.

2.5.3. Indústries *Naturally Occurring Radioactive Materials* (NORM)

En aquest apartat es farà un recull dels resultats més importants trobats a la bibliografia d'algunes de les activitats industrials classificades com a NORM més característiques.

En primer lloc cal destacar les indústries de fertilitzants fosfatats, aquests s'empren en tot el món, cada vegada més, per substituir els nutrients naturals esgotats del sòl degut a l'agricultura i a l'erosió. Així, els fertilitzants artificials que provenen de la indústria fosfatada juguen un paper molt important, ja que estan reemplaçant a la fertilització natural. D'aquesta manera, certs productes agrícoles (fruites i verdures) poden absorbir dels sòls determinats radionúclids, que inicialment es troben als

fertilitzants fosfatats que s'empren com adobs en els camps de cultius. Aquest fet està suposant una gran preocupació en els darrers anys, ja que, la ingesta diària de radionúclids a través del menjar es pot considerar com una ingestió crònica [140].

A mode de resum, a la taula següent (taula 2.5), es realitza una revisió bibliogràfica de les activitats dels radionúclids naturals quantificats en els productes emprats o generats en algunes de les indústries de fertilitzants fosfatats i, a continuació, es comentaran breument els resultats.

Taula 2.5. Revisió bibliogràfica de les concentracions de les activitats procedents d'indústries de fosfoguix localitzades a diversos punts del món.

Localització	Material NORM	Activitat mitjana (Bq/kg)			Referència
		²¹⁰ Pb	²²⁶ Ra	²³⁸ U	
Suècia	Fosfat bicàlcic (Producte)	169	15	954	[141]
	Residus fosfòrics	100	142	8	[141]
Espanya	Sediments fluvials rius Tinto i Odiel (1990)	407	750		[55]
	Sediments fluvials rius Tinto i Odiel (2005)	59	108		[55]
	Sediments fluvials riu Ebre	650	1100	1900	[13]
Brasil	Fosfat bicàlcic	16-1336	14-111	999-3128	[18]
	Roca fosfòrica		948-1581	841-1868	[142]
	Fosfoguix		550-940	42-53	[142]
Síria	Sediments fluvials	60			[146]

Com es pot observar a la taula anterior, a l'estat espanyol, una de les zones més estudiades respecte els abocaments de residus NORM és l'estuari dels rius Tinto i Odiel [143-145], a la província de Huelva. El problema ambiental dels abocaments de fosfoguix del marge dret de la desembocadura del riu Tinto es remunta a la dècada dels anys 60, ocupant unes grans basses descobertes d'aproximadament 1000-1200 ha de superfície per 12 km de longitud i una amplada mitjana de 1.5 km. Les filtracions de metalls i residus radioactius (per precipitació, contacte directe amb l'aigua del riu, etc.) han provocat un fort impacte en els ecosistemes. A aquest fet cal afegir l'accident ambiental produït l'any 1998, quan les basses de fosfoguix (de pH 1.5), es rebotaren alliberant més de 50.000 m³ de material NORM i metalls pesants a la ria de Huelva [55].

Actualment, la radioactivitat procedent de les basses continua mobilitzant-se, tot i ser evident la seva disminució, tal i com apunta Villa i col. l'any 2009 [55]. Aquest estudi compara l'activitat trobada de ^{226}Ra i ^{210}Pb a l'aigua i als sediments d'aquests rius durant el període 1990-2007, observant una clara disminució de l'activitat present tant a l'aigua com als sediments. Per exemple, en el cas del ^{226}Ra en l'aigua analitzada presenta una activitat de 20 ± 10 mBq/L (1999) i disminueix fins a 6 ± 1 mBq/L (2007) i, en els sediments s'observa el mateix comportament, obtenint una activitat de 140 ± 90 Bq/kg i 80 ± 40 Bq/kg (1999) en els rius Tinto i Odiel respectivament, i disminueix significativament fins a 80 ± 50 Bq/kg i 60 ± 50 Bq/kg (2005) respectivament. Aquestes dades indiquen una acumulació en el fons del riu d'una part de la radioactivitat dels residus de fosfoguix abocats per la indústria, tot i observar, una important disminució a causa dels efectes de les marees. Aquestes causen remobilitzacions dels sediments del llit de l'Estuari i una posterior difusió i homogeneïtzació de la contaminació al llarg del riu Odiel i Tinto.

A l'estat espanyol, no només existeix aquesta indústria productora de fosfoguix. A Catalunya, concretament a la vila de Flix (Tarragona) es troba una altra indústria de les mateixes característiques. Aquesta ha abocat durant anys els seus residus a l'embassament de Flix, provocant contaminació a la zona. Aquest fet es reflecteix al treball realitzat l'any 2004 per Costa [13] on es posa de manifest l'augment de radionúclids naturals a l'embassament de Flix. Els residus analitzats presenten unes activitats mitjanes (650 Bq/kg pel ^{210}Pb , 1100 Bq/kg pel ^{226}Ra i de 1900 Bq/kg en el cas de l' ^{238}U) comparables amb les obtingudes en el cas de les basses de fosfoguix de Huelva. A partir d'aquestes activitats es va calcular l'inventari global en tot l'embassament, multiplicant aquestes activitats per la quantitat total de residus (200.000 - 360.000 Tm) i, els valors obtinguts, es troben en un interval de l'ordre de 10^9 Bq per tots aquests radionúclids. Si aquests valors es comparen amb les activitats trobades en els sediments del mateix riu (al nord i al sud de l'embassament) es poden observar activitats per aquests radionúclids característiques dels sediments fluvials (18 Bq/kg pel ^{210}Pb , 22 Bq/kg pel ^{226}Ra i 21 Bq/kg per l' ^{238}U).

Un estudi publicat recentment per Casacuberta i col. [18] avalua la concentració de radionúclids naturals al fosfat bicàlcic produït per la indústria de Flix. Els resultats es troben entre 999 i 3128 Bq/kg, 14 i 111 Bq/kg i 16 i 1336 Bq/kg per l' ^{238}U , el ^{226}Ra i el ^{210}Pb , respectivament. En aquest mateix treball s'avalua la dosi que rep la població al

consumir aus de corral, alimentades amb diferents quantitats d'aquest fosfat bicàlcic. Els resultats van permetre determinar el grau d'acumulació de radionúclids en els teixits de les aus. La dosi estimada per als éssers humans a través del consum de carn de pollastre oscil·lava entre 2 i 11 $\mu\text{Sv/a}$, aquests valors suggereixen l'absència de qualsevol risc radiològic associat a l'home, pel consum d'aquests animals, alimentats amb el fosfat bicàlcic produït en aquesta indústria.

Com es pot observar a la taula 2.5, existeixen altres països on es troben aquestes indústries. Per exemple, un altre estudi realitzat per Othman i col. [146] avaluen la influència d'una planta productora de fòsfats situada a Síria respecte a l'activitat de ^{210}Pb . En aquest treball, es recollien mostres de sediments en un radi de 0.2 a 19.3 Km de la planta de fòsfats. Els valors mitjans de ^{210}Pb que es van trobar a 0.2 km d'aquesta indústria van ser de 60 Bq/Kg i, conforme augmentava la distància a la planta es podia observar una disminució de l'activitat d'aquest radionúclid fins a 34 Bq/kg.

Una altra indústria classificada com a NORM, és l'encarregada de l'extracció de petroli. Els residus provinents d'aquesta indústria, es produeixen per l'incorporació i precipitació d'aquests en l'equip d'extracció i producció (canonades, tancs d'emmagatzematge, bombes, etc). Les elevades concentracions de sodi i clorurs i, en menor proporció, altres elements, fan que les aigües i els sòlids provinents de l'explotació del petroli continguin quantitats variables de radionúclids naturals (principalment ^{226}Ra i ^{228}Ra) i altres elements com l'arsènic i els metalls pesants [147, 148].

Bakr l'any 2009 [149] realitzà un estudi de la presència de radionúclids naturals en les diverses etapes d'extracció de petroli en una planta situada a Egipte. Els resultats mostraven que el ^{226}Ra era el radionúclid més predominant, amb concentracions que varien des de 5 ± 1 Bq/kg en les mostres de fangs produïts, fins a 2669 ± 99 Bq/kg, en les mostres de cru. L'activitat trobada pel ^{232}Th estava entre 14 ± 4 Bq/kg fins a 913 ± 63 Bq/kg, en les mostres de cru analitzades. En el cas de l'aigua procedent del petroli es trobaven valors entre 5.5 i 1785 Bq/L, 0.7 i 885 Bq/L i 3.0 i 880 Bq/L pel ^{226}Ra , el ^{232}Th i el ^{40}K , respectivament. En un altre treball realitzat per Ajayi i col. [150] en el que s'analitzen mostres de cru procedents de la producció de petroli, provinents de la zona central del delta de Níger, la concentració mitjana obtinguda va ser

significativament inferior que en el cas anterior (10.52 ± 0.03 Bq/kg, 0.8 ± 0.4 Bq/kg i 0.17 ± 0.09 Bq/kg en el cas del ^{40}K , ^{238}U i el ^{232}Th , respectivament). En aquest mateix treball es realitza l'avaluació de la dosi equivalent rebuda, amb la finalitat d'estudiar les possibles conseqüències radiològiques sobre la salut i els perills ambientals. Els valors de dosi equivalent trobats són de l'ordre de 0.028-0.12 mSv/any amb un valor mitjà de 0.0070 mSv/any. Els autors conclouen que a partir dels baixos valors obtinguts, la radioactivitat que conté aquest cru, no constitueix cap problema de salut pels treballadors exposats.

Les plantes de tractament d'aigua són també classificades, per alguns autors, com indústries productores de material NORM [8, 71, 75]. Com s'ha pogut observar en els apartats anteriors, l'aigua porta en dissolució radionúclids i, per tant, a la bibliografia hi ha diferents estudis centrats en avaluar l'eficiència de les plantes de tractament d'aigües en l'eliminació dels radionúclids prèviament a que aquesta, sigui subministrada com aigua potable arribant així a l'ésser humà. Els radionúclids eliminats de l'aigua en les diferents etapes del procés de tractament són concentrats en els subproductes resultants [71, 77]. Existeixen també alguns estudis en els que s'han desenvolupat plantes pilot [75], amb l'objectiu d'analitzar les diferents etapes que s'engloben dins del procés de tractament d'aigua i el seu paper en l'eliminació de radionúclids. En algun d'aquests estudis s'optimitzen i milloren les diferents etapes de potabilització per augmentar l'eficiència en l'eliminació de radionúclids [71, 75, 77, 78].

A la següent taula extreta del treball de Wisser [71], es pot observar l'eficàcia en l'eliminació de radionúclids naturals que presenten les diferents etapes d'una planta de tractament d'aigua potable.

Taula 2.6. Eficiències d'eliminació de radionúclids en les etapes de tractament d'aigua potable segons el treball realitzat per Wisser [71].

	Tractament							
	Aeració	Floculació i filtració	Filtres de carbó actiu	Filtració	Intercanvi iònic	Osmosi inversa	Lime softening	Filtres de sorra
Urani		98%	95%	95%	99-100%	99%	99%	
Radi					95-97%	98-99%	95-96%	98%
Radó i Toró	99%		> 99%					
Poloni					97%			
Plom					93%			

En el treball realitzat per Wisser l'any 2003 [71] es realitza un balanç dels radionúclids naturals presents en les diverses etapes de les plantes de tractament d'aigua. En ell també s'avaluen els residus produïts durant aquest procés, com els filtres de sorra i de carbó actiu o els fangs, entre d'altres. Un treball similar va ser realitzat per Salas l'any 2005 [75] però, en aquets cas, en una planta de tractament a escala pilot. En ambdós treballs, es posa de manifest la capacitat que tenen les plantes de tractament, en l'eliminació de radionúclids, en les diferents etapes del procés. Per exemple, Wisser obté una eficàcia del 98% en l'eliminació de l'urani en el procés de floculació, un 95% amb els filtres de carbó actiu i en un 99% en l'etapa d'osmosis inversa. En el cas del radi s'obtenen resultats similars que per a l'urani. No obstant, ambdós autors posen de manifest que aquest radionúclids són acumulats en els residus creats en cada etapa del tractament. Per exemple, es troben valors elevats de radionúclids naturals en els fangs produïts després de l'etapa de coagulació-floculació (de l'ordre de 5800-8800 Bq/kg, 7500-11500 Bq/kg, 4500-9500 Bq/kg i 2500-6900 Bq/kg per l' ^{238}U , l' ^{234}U , el ^{226}Ra i el ^{228}Ra , respectivament) [71].

L'osmosi és un altre dels processos que s'està incorporant en el tractament d'aigua, ja que té la capacitat d'eliminar compostos inorgànics i radionúclids que encara puguin romandre dissolts a l'aigua després de les anteriors etapes del tractament [71, 151-153]. En un estudi realitzat per Huikuri i col. [151] avaluen la capacitat d'eliminació dels isòtops de l'urani, del ^{226}Ra i del ^{222}Rn , en una planta d'osmosi inversa que tracta aigua subterrània de Finlàndia. Aquesta aigua, presenta un alt contingut en ^{238}U i, tots els seus descendents, degut a la geologia d'aquesta zona que és altament granítica (valors màxims 77500 Bq/L, 440 Bq/L, 50 Bq/L, 39 Bq/L i 82 Bq/L pel ^{222}Rn , ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po , respectivament). Els autors conclouen que la osmosi té una capacitat d'eliminació del radi i l'urani pràcticament del 100% (99%) en canvi, el radó només és eliminat en un 32%. Aquests resultats són els esperats degut a l'elevada presència de radó en aquestes mostres i, pel fet que, el radó és un gas que pot passar a través de les membranes d'osmosi. En un altre estudi similar realitzat per Rodríguez i col. l'any 2009 [152] avaluen la capacitat d'eliminació de la radioactivitat en una planta d'osmosi situada a Austràlia. En aquest cas, els paràmetres avaluats són els índexs d'activitat alfa total i beta total. Els autors observen que les partícules alfa són eliminades en un 80%, obtenint una activitat màxima, per a l'índex d'activitat alfa total, a l'aigua reciclada de 0.023 Bq/L. En el cas de les partícules beta obtenen una eliminació del 95%, obtenint en aquest cas, un valor màxim per a l'índex

d'activitat beta resta de 0.03 Bq/L. Finalment, en els treballs consultats conclouen que l'osmosi és suficientment efectiva en l'eliminació dels radionúclids (80-99%) i, altres sals inorgàniques presents a l'aigua i, per tant, es pot assegurar l'obtenció d'aigua de bona qualitat, complint les normatives existents en aquest àmbit.

Com s'ha comentat, els radionúclids eliminats són concentrats i acumulats en els residus generats arran del tractament de l'aigua. Per exemple, Kleinschmidt i col. [77] avaluen la concentració de radionúclids naturals (^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{222}Rn i ^{210}Po) en els materials residuals generats durant el tractament de l'aigua, en una planta potabilitzadora al sud-est de Queensland (Austràlia). Tal i com s'havia observat en els treballs comentats anteriorment, es van obtenir concentracions elevades de radionúclids naturals en els productes de rebuig analitzats en aquest estudi. Per exemple, pels fangs s'observen valors entre 130 i 250 Bq/kg, 37 i 85 Bq/kg, 80 i 110 Bq/kg i entre 46 i 77 Bq/kg per l' ^{238}U , el ^{226}Ra , el ^{210}Pb i el ^{232}Th , respectivament. Degut a les elevades activitats quantificades en els productes de rebuig i, ja que aquests poden ser reutilitzats es va modelar l'impacte radiològic dels materials. La dosi mitjana obtinguda va ser de 58 $\mu\text{Sv/a}$, de la que el 94% s'atribueix a l'exposició per raigs gamma i la resta, s'associa amb la inhalació i la ingestió de pols i la inhalació de radó. Per tant, aquests resultats indiquen que la reutilització o eliminació d'aquests residus no plantegen un risc radiològic significatiu per a la població tot i que, és important el seu estudi i control.

En un altre estudi similar a aquest, realitzat per Al-Hobaib i col. [154], es centren en la capacitat dels filtres de sorra en eliminar i concentrar el radi i, com aquest pot ser eliminat dels filtres per a la seva posterior reutilització. Aquests filtres s'utilitzen com a llit filtrant en moltes plantes de tractament d'aigua per eliminar els contaminants i els productes d'oxidació i, com s'ha observat en els treballs comentats fins el moment, es produeix una acumulació de radionúclids en forma d'òxids de ferro i de manganès. Aquests òxids es dipositen als filtres formant fines pel·lícules a la superfície i, en conseqüència, augmenta la concentració de radi dins de la planta de tractament d'aigua, podent arribar fins a una concentració de 41000 Bq/kg. Degut a les activitats trobades en aquest estudi, també s'avalua la capacitat d'eliminar el radi absorbit pels filtres de sorra per a la seva posterior reutilització. La solubilització i eliminació del radi dels filtres de sorra es realitza amb alguns àcids orgànics, que actuen com a agents reductors. Aquests àcids són l'àcid fòrmic, àcid acètic, àcid

benzoic, l'àcid succínic, àcid oxàlic, àcid ftàlic i àcid adípic, concloent que és l'àcid oxàlic el millor agent per a l'eliminació del radi, ja que s'obté una eficàcia màxima del 69,9% i per tant, després d'aquest procés de tractament els filtres poden ser reutilitzats.

Finalment, després d'aquesta revisió bibliogràfica cal considerar la importància de la regulació i control d'aquestes indústries, per a que a curt o llarg termini dites activitats, no suposin un risc per a la salut de l'ésser viu i del medi ambient.

2.5.4. Biota

Com s'ha pogut observar en els apartats anteriors, a l'aigua, als sòls i als sediments, es troben radionúclids naturals (principalment, descendents de la cadena de ^{238}U) i antropogènics (com per exemple el ^{137}Cs) en activitats mesurables. Per tant, la biota en contacte directe amb aquests sistemes és capaç de concentrar, absorbir i incorporar elements traces, com els radionúclids. En aquest sentit, existeixen estudis on s'avalua el contingut radiològic en diversos organismes terrestres i aquàtics. Els estudis se centren, principalment, en la quantificació del contingut radiològic en zones que s'han vist afectades per indústries nuclears [155-157] tot i que, també, existeixen estudis on s'avalua el contingut de radionúclids naturals [157-160].

Així, per exemple podem parlar d'un treball publicat per Sirelkhatim i col. [160] on estudia la bioacumulació d'alguns radionúclids naturals (^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po) en plantes aquàtiques del Mar Rojo (Sudan). Els autors conclouen que és evident la bioacumulació en algunes espècies determinades com per exemple, les algues verdes (*Halimeda*) i les algues marrons (*Cystoseria*) i, van obtenir activitats pel ^{226}Ra entre 3.7 i 5.5 Bq/kg i 5.3 i 8.2 Bq/kg, respectivament. Aquestes espècies poden ser emprades com a bioindicadors de l'acumulació d'aquests isòtops en aquest mar o en zones amb les mateixes condicions climàtiques. Uns altres estudis similars realitzats a Sèrbia i França, respectivament, avaluen la transferència de radionúclids naturals (^{238}U , ^{226}Ra , ^{230}Th i ^{40}K) i antropogènics (^{137}Cs) a diverses plantes terrestres [157, 159]. Tots els treballs comentats, on s'estudien les concentracions de radionúclids naturals, conclouen que degut a l'augment en l'interès de la protecció radiològica del medi ambient, es requereixen bases de dades de diferents espècies amb la finalitat de

poder crear models predictius per avaluar la transferència dels radionúclids del sòl, sediments i aigua a la biota. Els estudis de referència existents es basen, principalment, en la quantificació del cesi i de l'estronci, per la seva relació amb les activitats antropogèniques i, en canvi, en menor proporció es troben estudis relacionats amb radionúclids naturals.

Es pot destacar un treball publicat l'any 2010 per Rao i col. [155] on es realitza un estudi durant 25 anys dels radionúclids artificials. Aquests autors recopilen, avaluen i valoren les dades ambientals en el control de la radioactivitat a Tapur (Índia) on es troben localitzades dues centrals nuclears. En aquest treball, s'estudia l'influència de les descàrregues controlades de les centrals nuclears en diferents compartiments (aigua, sediments i biota terrestre i aquàtica). Les mitjanes anuals obtingudes indiquen que els principals radionúclids trobats són el ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{134}Cs i ^{131}I , per exemple per aquest últim radionúclid es troben valors màxims de 28 Bq/kg en les plantes aquàtiques. Un altre estudi similar realitzat en biota aquàtica però, en aquest cas, d'aigua dolça, posa de manifest l'influència de les descàrregues produïdes per les central nuclear situada al riu Yenisei (Rússia) [156]. En el cas de les biotes de control analitzades (fora de l'influència de la central nuclear) tant sols va ser quantificat el ^{137}Cs (5-10 Bq/kg); en canvi, en les mostres recollides en la zona d'influència de les descàrregues, les mostres presentaven valors significativament superiors, que oscil·laven entre 5 i 104 Bq/kg. En aquestes mostres també es van quantificar altres radionúclids artificials com el ^{51}Cr (93-964 Bq/kg), ^{54}Mn (7-84 Bq/kg) i ^{60}Co (21-310 Bq/kg) entre d'altres, deixant clara la capacitat d'absorció que tenen aquestes algues en assimilar els radionúclids transportats per l'aigua.

En tots aquests estudis es posa de manifest la vulnerabilitat del medi ambient front les activitats de l'ésser humà i, la necessitat de mantenir la biodiversitat i promoure la sostenibilitat. Per tant, aquests autors recomanen un control i avaluació de les espècies no humanes, tant les que es poden veure influenciades per les activitats antropogèniques com les que no, per tal de disposar de bases de dades que ajudin a un control de possibles accidents.

2.6. ÀREA D'ESTUDI

L'àmbit territorial d'aplicació d'aquest estudi, es mostra a la següent figura (figura 2.22) i es centra en l'últim tram de la conca hidrogràfica del riu Ebre, concretament, la zona compresa entre la població de Riba-roja i l'àrea del delta de l'Ebre, on el riu desemboca al mar Mediterrani (uns 120 km).

A continuació, es descriuen les característiques hidrològiques de la zona, així com les activitats antropogèniques que es realitzen per tal d'observar la possible influència d'aquestes en el riu Ebre i el seu ecosistema.

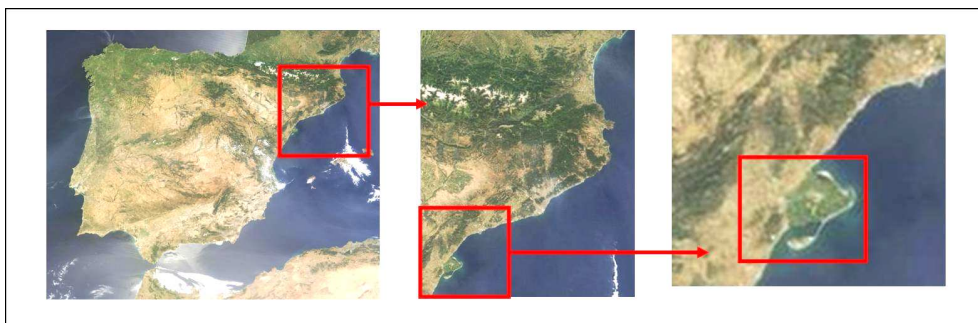


Figura 2.21. Àrea d'estudi.

La conca del riu Ebre es situa a la part nord-est de la península Ibèrica i ocupa una superfície total de 85.362 Km². Les seves aigües transcorren per 9 comunitats autònomes (Cantàbria, Castella Lleó, la Rioja, el País Basc, Navarra, Aragó, Castella-La Mantxa, Catalunya i la Comunitat Valenciana), 18 províncies i 1.717 termes municipals. El riu Ebre, amb una longitud total de 910 Km, neix a la Serralada Cantàbrica i desemboca al mar Mediterrani, formant un delta. En el seu recorregut recull les aigües d'importants afluents com són els rius Aragó, Gallego, Cinca i Segre, entre d'altres. Segons les dades de la Confederació Hidrogràfica de l'Ebre (CHE), el cabal mitjà anual del riu Ebre en el seu naixement a Fontibre, és d'11 m³/s, en el seu pas per Miranda de Ebro és de 81 m³/s i de 264 m³/s a la ciutat de Saragossa. A la zona de Flix, el cabal del riu pren uns valors de l'ordre de 100 m³/s durant els mesos d'estiu i de 500-700 m³/s durant els mesos de pluja. Finalment, a Tortosa, el riu porta un cabal mitjà anual de 424 m³/s [161].

El conjunt geològic de la zona catalana, per on circula el riu Ebre, el formen les muntanyes de roca calcària i de marges del Sistema Prelitoral Català en una zona de transició des de la depressió de l'Ebre fins a les muntanyes de la costa (Ports de Basseit, la serra de Montsant i de Prades). Un cop a la vall d'Ascó, el riu travessa zona de calcàries i dolomites pel conegut Pas de l'Ase, fins a arribar a Garcia. El riu continua el seu curs fins a la depressió de Mora, aquesta és una fossa sedimentària reomplerta amb sediments quaternaris, que són més permeables i en els que predominen materials granulars sobre argila. Fins els anys 40, aquesta zona estava constantment exposada a processos d'inundació fluvial [20, 161].

Prèviament a la seva desembocadura, durant tot el curs del riu Ebre, es troben 187 embassaments, entre tots tenen una capacitat total de 7.580 hm³ i retenen el 57% de l'aigua anual [161]. L'aigua dels embassaments s'utilitza principalment per augmentar les reserves d'aigua dolça, per poder abastir a la població pel regadiu a partir de canals i per a la producció d'energia elèctrica. Els principals embassaments són el de Mequinensa, el de Riba-Roja i el de Flix [162].

Finalment, el riu Ebre desemboca en un ampli delta de més de 300 Km², format per la sedimentació dels dipòsits fluvials. El delta és una formació dinàmica, que ha patit variacions importants en les diferents dècades degut, principalment, a les actuacions de l'home i a la pròpia natura. A l'actualitat, el delta es troba en procés de retrocés degut a la creació d'embassaments i transvasaments del riu Ebre i, a l'augment del nivell del mar a causa de l'escalfament del planeta, formant una falca salina que arriba fins a Tortosa [20, 162].

Tradicionalment, la conca de l'Ebre s'ha considerat com un territori agrari. Al llarg del segle XX es va passar d'una població quasi en la seva totalitat rural i agrària a una altra, en la que la indústria i els serveis són els principals components de la seva activitat.

L'agricultura i la ramaderia varien segons el relleu i el clima particular de cada zona. Considerant tota la conca, el cultiu dominant és el dels cereals com el blat, el blat de moro i la civada, juntament amb les praderies destinades a la ramaderia. Els arbres fruiters predominen principalment a Lleida, Tarragona, Castelló, Guipúscoa i País Basc i, la presència de l'olivera se centra, principalment, a Lleida, Tarragona i

Castelló. La vinya contribueix a la producció agrícola de forma molt significativa, tot i que només es troba situada al País Basc, La Rioja, Navarra i Catalunya. Per últim, cal destacar la producció d'arròs al delta de l'Ebre, que suposa la major producció d'aquest cereal a Catalunya i a l'estat espanyol [161, 163].

Com s'ha comentat, el procés d'industrialització de la zona de l'Ebre ha anat en augment. Les activitats industrials que es poden trobar a la zona es basen, principalment, en els sectors metal·lúrgic, químic, tèxtil, producció de maquinària, l'alimentari i l'automobilístic. Les zones més industrialitzades es situen a les grans ciutats, com per exemple Saragossa [161, 163, 164]. Cal destacar, el sector de la producció energètica que adquireix especial importància degut a la gran quantitat d'aigua que utilitza. Concretament, existeixen 330 estacions hidroelèctriques associades al gran nombre d'embassaments de la conca, 200 parcs eòlics, 3 centrals tèrmiques de carbó, 3 centrals tèrmiques de gas natural i 2 plantes nuclears [161].

Concretament, de nord a sud, la primera central nuclear que es pot trobar és la Central Nuclear de Santa Maria de Garoña, situada a l'embassament del riu Ebre amb el mateix nom i es troba localitzada a la província de Burgos. La segona central nuclear localitzada a la conca del riu Ebre es troba aproximadament a 500 Km de la primera, al poble d'Ascó. Aquesta central està constituïda per dos reactors d'aigua a pressió, el primer reactor va començar a operar al desembre de l'any 1984 i el segon al març de l'any 1986. Ambdues centrals, empren les aigües del riu Ebre per a la seva refrigeració i per al seu funcionament. Els reactors nuclears per a la generació d'electricitat produeix diversos radioisòtops (per fissió dins del combustible o per activació neutrònica de materials estructurals o altres sistemes del reactor) com el ^3H , ^{60}Co , el ^{137}Cs i el ^{54}Mn , entre d'altres. El reactor i els seus sistemes auxiliars generen una varietat de residus sòlids, líquids i gasosos que, en ocasions, són abocats de forma controlada al medi ambient, encara que el disseny del reactor garanteix que es minimitzin aquestes emissions. Aquests efluents són abocats de forma controlada i regulats pel CSN i poden ser acumulats als sediments del riu o transportats per l'aigua fins a la desembocadura. Aquest organisme realitza periòdicament controls en els sediments i en l'ecosistema situat al voltant de les centrals nuclears; aquests estudis estan englobats dins el *Programa de Vigilancia Radiològica Ambiental* (PVRA). Per exemple, es pot destacar un estudi realitzat per Costa l'any 2004 [13] que avaluava ^{137}Cs en sediments del riu Ebre a diferents profunditats en el tram comprés

des de la central nuclear fins a la desembocadura. Aquest estudi indicava que la presència d'aquest radionúclid procedia, principalment, de la pròpia dinàmica sedimentària del riu i afirmaven que la columna sedimentària contaminada per aquest radionúclid va ser dipositada a partir de l'any 1954, primera data en la que aquest radionúclid fou emès al medi. Existeixen altres estudis que avaluen i confirmen la presència de triti, provinent de la central nuclear d'Ascó, a les aigües d'aquest riu, com per exemple el realitzat per Pujol l'any 1996 [124].

Per una altra banda, localitzat entre les dues centrals nuclears comentades, es troba situat l'embassament de Flix on l'any 1897 es va construir un complex industrial per a la producció de sosa pel mètode electrolític, emprant mercuri. Aquesta indústria va ser la tercera planta d'aquest tipus construïda a Europa. L'any 1973 es va iniciar la producció de fosfat bicàlcic que s'empra com a pinso en l'alimentació animal. Aquest producte s'obté de la fosforita (mineral de fosfat tricàlcic) i àcid clorhídric com a matèries primeres. Els líquids de separació del precipitat del fosfat bicàlcic es tracten amb hidròxid de calci per recuperar el màxim fòsfor i, són reciclats al principi del procés. Els efluents del procés arrosseguen sòlids no dissolts i la part insoluble de la fosforita, que són els principals causants de la contaminació ambiental. En aquest sentit, es poden trobar associades a aquestes impureses concentracions elevades de compostos organoclorats (hexaclorobenzè, policlorobifenils, DDT, etc.), mercuri, cadmi i radionúclids (que provenen de la cadena de l' ^{238}U , com per exemple el ^{226}Ra i el ^{210}Pb) [13, 20, 18, 139, 165].

Aquesta indústria emprava el riu per diluir els residus contaminats que generava produint així, una acumulació d'aquests residus a l'embassament de Flix. Aquesta activitat no va estar sotmesa als controls necessaris, degut a que no va existir una normativa mediambiental clara fins a mitjans dels anys noranta [166]. A l'actualitat, els residus de la fosforita generats s'emmagatzemen en un abocador, situat al Racó de la Pubilla, fora de l'influència del riu.

Segons l'informe del Comitè Científic de les Nacions Unides [3], la concentració d'elements de la cadena de l' ^{238}U continguda en les roques fosfòriques és de 1500 a 1700 Bq/kg tot depenent del seu origen i, arribant en casos puntuals, a activitats de 4000-5000 Bq/kg. En aquest sentit, Casacuberta i col. l'any 2009 [18] van obtenir activitats específiques de l'ordre de 1343 ± 13 Bq/kg pel ^{226}Ra i de 836 ± 11 Bq/kg per a

^{238}U en l'estudi de la fosforita emprada com a matèria primera a la factoria de Flix. Aquest treball conclou que el producte final i, principalment, els residus resultants d'aquest procés industrial presenten elements radioactius que provenen de la roca fosfòrica original procedent del Marroc. Els màxims d'activitat mesurats a Flix són de 3500 ± 157 Bq/kg pel ^{210}Pb en excés, de 9361 ± 181 Bq/kg pel ^{226}Ra i de 11723 ± 198 Bq/kg en el cas de ^{238}U , aquestes activitats són cent vegades superiors a les activitats mitjanes de sediments superficials del riu Ebre en el tram comprès entre Flix i la desembocadura (18 ± 1 Bq/kg de ^{210}Pb en excés, 23 ± 7 Bq/kg de ^{226}Ra i de 20.7 ± 0.9 Bq/kg d' ^{238}U) [13].

A començaments del mes de setembre de l'any 2004, es va publicar un estudi dut a terme per investigadors del *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* (CSIC) i la Universitat Autònoma de Barcelona. Aquest estudi era un encàrrec de l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA), que pretenia avaluar l'estat ambiental del riu Ebre entre el pantà de Flix i la desembocadura del riu Ebre [165]. A continuació, es mostra el mapa realitzat per aquest estudi on es pot observar l'acumulació de residus procedents de la fàbrica d'Ercros.



Figura 2.22. Zona del riu Ebre afectada pels vessaments de l'indústria de fosfat bicàlcic [165].

Les conclusions de l'estudi van revelar que, després d'anys d'abocaments incontrolats al riu, milers de tones de residus tòxics, entre 200000 i 360000, van ser acumulats, en forma de sediments i fangs al pantà de Flix (figura 2.23). Aquests fangs

tenen una composició diversa, com per exemple: radionúclids naturals (^{210}Pb , ^{226}Ra i ^{238}U), metalls pesants (mercuri, cadmi i níquel) i compostos organoclorats (hexaclorobenzè, 4,4'-DDT, 4'-DDE). Les elevades concentracions de contaminants acumulades en l'embassament, poden tenir dos efectes importants com a conseqüència de la seva possible remobilització; en primer lloc, constitueixen un important efecte de contaminació local i, en segon lloc, poden produir una contaminació crònica pel tram del riu comprès entre l'embassament i la desembocadura.

Finalment, cal comentar que, al gener del 2010, s'han començat les obres per a la futura extracció de les tones de fangs acumulats. La solució plantejada i que es durà a terme en els pròxims anys, consisteix en dragar les tones de fangs residuals submergits a Flix i, posteriorment, l'aigua extreta serà tractada en una planta de tractament d'aigua i, el material sòlid serà classificat segons els nivells de contaminants presents. Les fraccions sòlides més netes es conduiran directament a un abocador i, es tractaran específicament, aquelles que serien rebutjades per l'abocador. Els tractaments considerats són la desorció tèrmica pel mercuri i compostos orgànics i, l'oxidació i inertització pels metalls pesants i els radionúclids [165]. Aquesta opció permetrà eliminar els residus presents en el llit del curs del riu Ebre i resoldrà definitivament el problema per a les generacions futures.

Abans de la desembocadura del riu Ebre, es troba el Consorci d'Aigües de Tarragona (CAT). Es tracta d'una planta potabilitzadora d'aigua que abasteix a un total de 65 poblacions i 33 indústries de la comarca de Tarragona. El CAT va començar a potabilitzar i subministrar aigua l'any 1989. El procés de potabilització consisteix en l'oxidació de l'aigua, la correcció del pH, la decantació de les partícules que porta l'aigua en suspensió mitjançant l'addició del clorur fèrric com a coagulant i, polielectròlit, aquest últim, permetrà la floculació de les partícules coagulades amb el clorur fèrric formant així, agregats amb suficient pes per poder sedimentar en els decantadors. A continuació, l'aigua passa a través dels filtres de sorra, els filtres de carbó actiu granulat i, finalment, l'última etapa és una post-cloració que garanteix la desinfecció durant el transport fins als usuaris. Existeixen estudis relacionats amb aquestes indústries on es posa de manifest que les plantes de tractament d'aigua poden acumular, en els residus produïts durant el seu funcionament, les substàncies

que porta en dissolució l'aigua que tracten, com per exemple, radionúclids, compostos orgànics i metalls pesants, entre d'altres [75, 77, 78].

Finalment, el riu Ebre, com s'ha comentat, desemboca al mar Mediterrani formant un delta. L'agricultura i la pesca són les bases de l'activitat econòmica del delta, d'aquí la necessitat de garantir la qualitat de l'aigua del riu Ebre que desemboca al mar mediterrani formant dues badies, la dels Alfacs i la de la Punta de la Banya. En aquestes badies l'aigua dolça, que prové del riu, es barreja amb l'aigua salada del mar, augmentant la biodiversitat d'espècies. Per aquest motiu la pesca, juntament amb la cria de musclos, representen un paper important en l'economia de la zona.

La producció piscícola, que va arribar a ser molt important, ha disminuït recentment en veure's molt perjudicada per la contaminació de les aigües i la manca de control de la pesca. En canvi, ha anat prenent importància la cria de marisc a les badies, sobretot a la del Fangar, amb nombroses espècies d'interès comercial que han rebut Denominació de Qualitat pròpia.

Actualment, l'agricultura és la principal font econòmica, amb un predomini clar de l'arròs (15.215 ha de les 24.554 ha cultivades), suposant el 98% de la producció total d'aquest cereal a Catalunya, seguit dels productes d'horta i els arbres fruiters [20, 161].

2.7. BIBLIOGRAFIA

- [1] ISO/IEC 17025:2005. *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*.
- [2] Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. BOE 45/2003.
- [3] UNSCEAR, United Nations Scientific Committee on the effects of Atomic Radiation (2006). *Sources and effects and ionizing radiation. Report to the General Assembly*. United Nations publication, New York.
- [4] Amgarou K. Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona (2002).
- [5] WHO, 2007. *World Health Organization International Radon Project Survey on Radon Guidelines, Programmes and Activities*, Geneva (2007).

- [6] Hu Q.H., Weng J.Q., Wang J.S. *Journal of Environmental Radioactivity* 101 (2010) 426-437.
- [7] Mishra U.C. *Journal of Environmental Radioactivity* 54 (2001) 1-5.
- [8] USEPA. *Regulators' Guide to the Management of Radioactive Residuals from Drinking Water Treatment Technologies*, United States, Environmental Protection Agency. Environmental Radioactivity Services Pty Ltd., Australia (2005).
- [9] Olšovcová V., Iwahara A., Oropesa P., Joseph L., Ravindra A., Ghafoori M., Son H.K., Sahagia M., Tastan S., Zimmerman B. *Applied Radiation and Isotopes* 68 (2010) 1371-1377.
- [10] *Facts about food irradiation*. International Atomic Energy Agency, Austria (1999).
- [11] Abalkina I.L., Sarkisov A.A., Linge I.I., Kazakov S.V., Panchenko S.V. Savalieva E.A., *Applied and Radiation Isotopes* 66 (2008) 1554-1557.
- [12] Sanders C.J., Santos I.S., Patchineelam S. R. *Journal of Environmental Radioactivity* 101 (2010) 421-424.
- [13] Costa E. Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona (2004).
- [14] Baeza A., Fernández M., Herranz M., Legarda F., Miró C., Salas A. *Water and Pollution* 3, 1-4, (2006) 57-69.
- [15] Semizhon T., Röllin S., Spasova Y., Klemt E. *Journal of Environmental Radioactivity* 101 (2010) 385-402.
- [16] Geras'kin S.A., Evseeva T.I., Belykh E.S., Majstrenko T.A., Michalik B., Taskaev A.I. *Journal of Environmental Radioactivity* 94 (2007) 151-182.
- [17] Duff M.C., Ramsey M.L. *Journal of Environmental Radioactivity* 99, 6 (2008) 912-932.
- [18] Casacuberta N., Masqué P., Garcia-Orellana J., Bruach J.M., Anguita M., Gasa J., Villa M., Hurtado S., Garcia-Tenorio R. *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 814-823.
- [19] Abdolmakeki P., Afshari N.S. Abbasisiar F., Attlailar A. *Progress in Environmental Science and Technology* 2 (2009) 307-312.
- [20] Ferrer N. Tesi Doctoral, Universitat Rovira i Virgili, Reus (2007).
- [21] Meca A. Tesi Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, Manresa (2009).
- [22] Jia G., Torri G., Magro L. *Journal of Environmental Radioactivity* 100 (2009) 941-949.
- [23] Wallencik A., Kozłowska B., Zipper W. *Applied radiation and Isotopes* 68, 4-5, (2010) 839-843.

- [24] Delistraty D., Van Verst S., Rochette E.A. *Environmental Research* 110, 2 (2010) 169-177.
- [25] Hosseini A., Beresford N.A., Brown J.E., Jones D.G., Phaneuf M., thorrying H., Yankovich T., *Journal of Radiological protection* 30, 2 (2010) 235-264.
- [26] Casacuberta N, Masqué P, Garcia-Orellana J, Gasa J, Anguita M. 8th *International Symposium on the Natural Radiation Environment*, Brasil (2007).
- [27] Martínez A., Coleman M., Romero-Talamas C.A., Frias S. *Revista de Investigación Clínica* 62, 1 (2010) 23-30.
- [28] Absi A. *Tesi Doctoral*, Universidad de Sevilla (2005).
- [29] Hu Q.H., Rose T.P., Zavarin M., Smith D.K., Moran J.E., Zhao P.H. *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (2008) 1617-1630.
- [30] Gutiérrez J.L. *Tesi Doctoral*, Universidad de Valladolid (2008).
- [31] Mosqueda F. *Tesi Doctoral*, Univesidad de Huelva (2009).
- [32] Real Decreto 783/2001, de 6 de julio, por el que se aprueba el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes. BOE 178/2001.
- [33] European Union (1996) Council Directive 96/29/Euratom. *Commission Recommendation on the laying down basic safety standards for the protection of the health of workers and the general public against the dangers arising from ionizing radiation*.
- [34] IAEA (2004). Safety Standards Series. *Radioactivity in Material not requiring Regulation for Purposes of Radiation Protection*. Draft Safety Guide DS 161.
- [35] European Union (1990) Council Directive 90/143/Euratom. *Commission Recommendation on the protection of the public against indoor exposure to radon*.
- [36] Quindós L. S., Fernández P. L., Gómez J., Sainz C. , Fernández J. A., Suárez E., Martín J. L., Cascón M. C. *Environment International* 29 (2004) 1091-1096.
- [37] Font Ll., Baixeras C., Moreno V. *Radiation Measurements*, 43, 1 (2008) 467-470.
- [38] European Union. (1998) Council Directive 98/83/Euratom. *Commission Recommendation on the quality of water intended for human consumption*.
- [39] European Union (2001) Council Directive 01/928/Euratom. *Commission Recommendation on the protection of the public against exposures to radon in drinking water supplies*.
- [40] WHO. 2004. *Guidelines for Drinking Water Quality*. Second edition, Volume 2: *Health Criteria and Other Supporting Information*, WHO/EOS/98.1, Geneva.
- [41] Real Decreto 1744/2003, de 19 de diciembre, por el que se modifica el Real Decreto 1074/2002, de 18 de octubre, por el que se regula el proceso de

- elaboración, circulación y comercio de aguas de bebida envasadas. BOE 312/2003.
- [42] Borio R., Rongoni A., Saetta D., Desideri D., Meli M.A., Feduzi L. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 42 (2007) 1631-1637.
- [43] L'Annunziata, M. *Radioactivity: Introduction and history*. (2007) Elsevier.
- [44] Ortega X., Jorba J. Radiaciones Ionizantes. Utilización y riesgos I. (2000) Edicions UPC.
- [45] Ruberu R.S., Yun-Gang L., Kusum Perera S. *Health Physics* 95, 4 (2008) 397-406.
- [46] Damla N., Cevik U., Karahan G., Kobya A.I., Kocoak M., Isik U. *Desalination* 244 (2009) 208-214.
- [47] Koyba Y., Cevik U., Damla N., Koyba A.I., Taskin H., Kemer B. *Environmental Forensics* 11, 1-2 (2010) 187-192.
- [48] LaBrecque J.J., Cordoves P.R., Cordoves M.A., Perez K., Palacios D., Alfonso J.A. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry* 283 (2010) 669-774.
- [49] Wallova G., Acharya K.K., Wallner G. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry* 283 (2010) 713-718.
- [50] Baeza A., Corbacho J.A. *Applied Radiation and Isotopes* 68 (2010) 812-815.
- [51] Zikovsky L. *Journal of Environmental Radioactivity* 88, 3 (2006) 306-309.
- [52] Bhade S., Reddy P., Narayanan A., Narayan K., Babu D., Sharma D. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 284 (2010) 367-375.
- [53] Tosheva Z., Hofman H., Kies A. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry* 282 (2009) 5101-505.
- [54] Povinec P.P., Lee S-H., Wee Kwong L.L., Oregioni B., Jull A.J.T., Kieser W.E., Morgenstern U., Top Z. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268 (2010) 1214-1218.
- [55] Villa M., Mosqueda F., Hurtado S., Mantero J., Manjon G., Perianez R., Vaca F., Garcia-Tenorio R. *Science of the Total Environment* 408 (2009) 69-77.
- [56] Mosqueda F., Villa M., Pates J.M., Vaca F., Borrego E. LSC 2008, *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*. Radiocarbon, eds. Tucson, Arizona (2009) 145-154.
- [57] Villa M., Manjon G., Garcia-Leon M. *Nuclear Instruments and Methods A* 496 (2003) 431-424.
- [58] Zapata-García D., Llauradó M., Rauret G. *Applied Radiation and Isotopes* 67 (2009) 978-981.

- [59] Manjón G., Absi A., Villa M., Moreno H.P., Garcia-Tenorio R. LSC 2001, *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*. Radiocarbon, eds. Tucson, Arizona (2002) 93-97.
- [60] Kehagia K., Koukouliou V., Bratakos S., Seferlis S., Tzoumerkas F., Potiriadis C. *Desalination* 213 (2007) 98-103.
- [61] Dueñas C., Fernandez M.C., Liger E., Cañete S., Fernandez A., Perez R. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 274, 1 (2007) 15-25.
- [62] Kleinschmidt R.I. *Applied Radiation and Isotopes* 61 (2004) 333-338.
- [63] Salonen L. *Radiochemistry*, 48, 6 (2006) 606-612.
- [64] Wisser S., Frenzel E., Dittmer M. *Applied Radiation and Isotopes* 64 (2006) 368-372.
- [65] Happel S., Letessier P., Ensinger W., Eikenberg J. H., Thakkar A. H., Horwitz E. P. *Applied Radiation and Isotopes* 61, 2-3 (2004) 339-344.
- [66] Happel S., Beyermann M., Letessier P., Bombard A., Thakkar A.H., Horwitz E.P. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 277 (2008) 241-247.
- [67] Tarancón A., García J.F., Rauret G. *Analytica Chimica Acta* 590 (2007) 232-238.
- [68] Bagán H., Hartvig S., Tarancón A., Rauret G., García J.F. *Analytica Chimica Acta* 631 (2009) 229-236.
- [69] Bagán H., Tarancón A., Rauret G., García J.F. *Analytica Chimica Acta* 670 (2010) 11-17.
- [70] Forte M., Rusconi R., Cazzaniga, M. T., Sgorbati, G. *Microchemical Journal* 85, 1 (2007) 98-102.
- [71] Wisser S., Tesi Doctoral, Johannes Gutenberg-University. Mainz (2003).
- [72] Villa M. Tesi Doctoral, Universidad de Sevilla (2003).
- [73] Dávila Rangel J. I., López del Río H., Rodríguez B. L., Solache-Ríos M. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 247, 2 (2001) 425-428.
- [74] Pujol L., Sánchez-Cabeza J.A. *Journal of Environmental Radioactivity* 51, 2 (2000) 181-210.
- [75] Salas A. Tesi Doctoral, Universidad de Extremadura, Cáceres (2005).
- [76] Baeza A., Salas A., Legarda F. *Science of Total Environment* 406 (2008) 24-34.
- [77] Gäfvert T., Ellmark C., Holm E. *Journal of Environmental Radioactivity* 63 (2002) 105-115.
- [78] Kleinschmidt R., Akber R. *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (2008) 607-620.

- [79] Desideri D., Roselli C., Feduzi, L., Meli, M. A. *Microchemical Journal* 87, 1 (2007) 13-19.
- [80] Matrn-Sánchez A., Rubio-Montero M.P., Gómez-Escobar V., Jurado-Vargas M. *Applied Radiation and Isotopes* 50 (1999) 1049-1055.
- [81] Bonotto D.M., Bueno T.O., Tessari B.W., Silva A. *Radiation Measurements* 44 (2009) 92-101.
- [82] Jia G., Torri G., Innocenzi P., Ocone R., Di Lullo A. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 267, 3 (2006) 505-514.
- [83] Reyes E., Marques E., Leila S. *Applied Radiation and Isotopes* 66, 10 (2008) 1531-1542.
- [84] Gharbi F., Baccouche, S., Abdelli, W., Samaali, M., Oueslati, M., Trabelsi, A. *Journal of Environmental Radioactivity* 101, 8 (2010) 589-590.
- [85] Srncik M., Kogelnig D., Stojanovic A.; Korner W., Krachler R., Wallner G. *Applied Radiation and Isotopes* 67, 12 (2009) 2146-2149.
- [86] Dietz ML., Stepinski DC. *Talanta* 75, 2 (2008) 598-603.
- [87] Luo K.Q., Li G., Jin J.H., Yang S.L., Jiang J.M. *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics* 45, 4 (2006) 631-637.
- [88] Salonen, L. *The Science of the Total Environment* 130-131 (1993) 23-31.
- [89] De Oliveira J., Mazzilli B., De Oliveira Sampa M.H., Silva B. *Applied Radiation and Isotopes* 49 (1998) 423-428.
- [90] Blanco Rodríguez M.P., Vera Tome F., Lozano J.C., Gomez Escobar V. *Applied Radiation and Isotopes* 52 (2000) 705-710.
- [91] Kim Y., Kim C., Lee J. *Applied Radiation and Isotopes* 54 (2001) 275-281.
- [92] Villa M., Moreno H.P., Manjon G. *Radiation Measurements* 39 (2005) 543-550.
- [93] Escobar V.G., Vera Tome F., Lozano J.C., Martin Sanchez A. *Applied Radiation and Isotopes* 47 (1996) 861-867.
- [94] Zouridakis N., Ochsenkuhn K.M., Savidou A. *Journal of Environmental Radioactivity* 61 (2002) 225-232.
- [95] Pates J.M., Mullinger N.J. *Applied Radiation and Isotopes* 65 (2007) 92-103.
- [96] Salonen L. *Applied Radiation and Isotopes* 68, 1 (2010) 131-138.
- [97] Rusconi R., Forte M., Abate G., Gallini R., Sgorbati G. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 260, 2 (2004) 421-427.
- [98] Sequeira S., McKittrick L., Ryan T.P., Colgan P.A. *Environmental Radiochemical Analysis II* 291 (2003) 21-30.

- [99] Kozłowska B., Hetman A., Zipper W. *Applied Radiation and Isotopes* 51, 4 (1999) 475-480.
- [100] Tsuey-Lin T., Chun-Chih L., Tieh-Chi Ch. *Applied Radiation and Isotopes* 66, 8 (2008) 1097-1103.
- [101] Colmenero-Sujo L., Montero-Cabrera M.E., Villalba L., Rentería-Villalobos M., Torres-Moye E., García-León M., García-Tenorio R., Mireles-García F., Herrera-Peraza E.F., Sánchez-Aroche D. *Journal of Environmental Radioactivity* 77 (2004) 205-219.
- [102] Jong-Sik R., Kwang-Sik L., Ho-Wan Ch., Chang-Sik Ch. *Chemical Geology* 258 (2009) 354-361.
- [103] Decret n°2001-1220 du 20 decembre 2001 *relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles, France.*
- [104] Idoeta R., Herranz M., Abelairas A., Ilegarda F. *Radiation Measurements* 42 (2007) 1392-1396.
- [105] Fatima I., Zaidi J. H., Arif M., Tahir S. *Radiation Protection Dosimetry* 128 (2008) 206-212.
- [106] Kozłowska B., Walencik A., Dorda J., Przylibski T.A. *Radiation Measurements* 42 (2007) 1380-1386.
- [107] Masqué P., Sánchez-Cabeza J.A., Bruach J.M., Palacios E., Canals M. *Continental Shelf Research* 22 (2002) 2127-2146.
- [108] Blanco P., Lozano J.C., Gómez Escobar V., Vera Tomé F. *Applied Radiation and Isotopes* 60 (2004) 83-88.
- [109] Villa M., Hurtado S., Manjón G., García-Tenorio R. *Radiation Measurements* 42 (2007) 1552-1560.
- [110] Kim G., Hussain N., Church T.M., Yang H.S. *Talanta* 49 (1999) 851-858.
- [111] Miura T., Hayano K., Nakayama K. *Analytical Science* 15 (1999) 23-28.
- [112] Hurtado S., García-Tenorio R., García-León. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 497 (2003) 381-388.
- [113] Peck G.A., Smith J.D. *Analytica Chimica Acta* 422 (2000) 113-120.
- [114] Wallner G. *Applied Radiation and Isotopes* 48 (1997) 511-514.
- [115] Al-Masri M.S., Hamwi A., Mikhallaty H. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 219, 1 (1997) 73-75.
- [116] Kralik C., Friedrich M., Vojir F. *Journal of Environmental Radioactivity* 65 (2003) 233-241.

- [117] Tarancón A., Bagán H., Rauret G., García J.F. *Science of Total Environment* 408 (2010) 2233-2238.
- [118] Borio R., Rongoni A., Saetta D.M.S., Desideri D., Roselli C. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 266, 3 (2005) 397-403.
- [119] ISO/DIS 10703. *Water quality-Determination of the activity concentration of radionuclides. Method by high resolution gamma-ray spectrometry* (2006).
- [120] Janković Mandić Lj., Dragović R., Dragović S. *Journal of Geochemical Exploration* 105 (2010) 43-49.
- [121] Parekh P., Haines D., Bari A., Torres M. *Health Physics*, 85, 5 (2003) 613-620.
- [122] Skwarzec B., Struminka D.I., Borylo A. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 256, 2 (2003) 361-364.
- [123] Jones D.G. *Journal of Environmental Radioactivity*, 53 (2001) 313-333.
- [124] Bandong B.B., Volpe A.M., Esser B.K., Bianchini G.M. *Applied Radiation and Isotopes*, 55 (2001) 653-665.
- [125] PVRA; Programa de Vigilància Radiològica Ambiental. *Colecció de Informes Tècnics* 28, Madrid (2007).
- [126] Pujol Ll. *Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona* (1996).
- [127] McLin S. G. *The Science of Total Environment* 328 (2004) 143-159.
- [128] Sadasivan S., Shukla V.K., Chinnaesakki S., Sartandel S.J. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 256, 3 (2003) 603-607.
- [129] Sánchez-Cabeza J.A., Molero J. *Journal of Environmental Radioactivity* 51 (2000) 211-228.
- [130] Baeza A., Fernandez M., Herranz M., Legarda F., Miro C., Salas A. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 260, 2 (2004) 321-326.
- [131] Parahnos M.H., Arruda A., Batista Y., Abrahaõ C., Godoy J.M. *Journal of Environmental Radioactivity* 81 (2005) 47-54.
- [132] Davulienė L., Tarasiuk N., Spirkauskaitė N., Trinkunas G., Valkunas L. *Oceanologia* 49, 1 (2007) 71-90.
- [133] EPA, U.S. *Environmental Protection Agency's Office of Solid Waste Method 3050* (1996).
- [134] EPA, U.S. *Environmental Protection Agency's Office of Solid Waste Method 3051A* (2007).
- [135] EPA, U.S. *Environmental Protection Agency's Office of Solid Waste Method 3052* (1996).

- [136] Lozano J.C., VeraTomé F., Blanco Rodríguez P., Prieto C. *Applied Radiation and Isotopes* 68 (2010) 828-831
- [137] Kurnaz A., Kuecuekoemeroglu B., Keser R., Okumusoglu N. T., Korkmaz F., Karahan G., Cevik U. *Applied Radiation and Isotopes* 65, 11 (2007) 1281-1289.
- [138] Gascó C., Antón M.P., Pozuelo M., Meral J., González A.M., Papucci C., Delfanti R. *Journal of Environmental of Radioactivity* 59 (2002) 75-89.
- [139] Détriché S., Rodrigues S., Macaire J.J., Bonté P., Bréhéret J.G., Bakyono J.O., Jugé P. *Geomorphology* 115 (2010) 11-22.
- [140] Aslani M.A.A., Akyil S, Aytas S., Gurboga G., Eral M. *Radiation Measurements* 39 (2005) 129-135.
- [141] Gäfvert T., Holm E., Roos P. *Journal of Environmental Radioactivity* 54, 1 (2001) 61-73.
- [142] Saueia C.H., Mazzilli B.P., Taddei M.H.T. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 281 (2009) 201-204.
- [143] Martínez-Aguirre A., García-León M. *Applied Radiation and Isotopes* 47, 5-6 (1996) 599-602.
- [144] Martínez-Aguirre A., García-León M. *Journal of Environmental Radioactivity* 34, 1 (1997) 45-57.
- [145] San Miguel E.G., Pérez-Moreno J.P., Bolívar J.P., García-Tenorio G. *Environmental Pollution* 123 (2003) 125-130.
- [146] Othman I., Al-Masri M.S. *Applied Radiation and Isotopes* 65 (2007) 131-143.
- [147] Abo-Elmagd M., Soliman H.A., Salman Kh.A., El-Masry N.M. *Journal of Environmental Radioactivity* 101 (2010) 51-54.
- [148] Moatar F., Shadizadeh S.R., Karbassi A.R., Ardalani E., Akbari Derakhshi R., Asadi M. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 283 (2010) 3-7.
- [149] Bakr W.F. *Journal of Environmental Radioactivity* 101 (2010) 237-243.
- [150] Ajayi T.R., Torto N., Tchokssa P., Akinlua A. *Environment Geochemistry Health* 31 (2009) 61-69.
- [151] Huikuri P., Salonen L., Raff O. *Desalination* 119 (1998) 235-239.
- [152] Rodriguez C., Devine B., Cook A., Weinstein P., Van Buynder P. *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua* 58, 3 (2009) 191-202.
- [153] Khedr M.G. *Desalination and Water Treatemnt* 2, 1-3 (2009) 342-350.
- [154] Al-Hobaib A.S., Al-Dhayan D.M., Al-Sulaiman K.M., Al-Suhybani A.A. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 269, 1 (2006) 51-62.

- [155] Rao D.D., Baburajan A., Sudheendran V., Verma P.C., Hegde A.G. *Journal of Environmental Radioactivity* 101 (2010) 630-642.
- [156] Bolsunovsky A., Muratova E., Sukovaty A., Kornilova M. *Radioprotection* 44, 5 (2009) 83-88.
- [157] Dragović S., Mihailović N., Gajić B. *Journal of Environmental Radioactivity* 101 (2010) 159-164.
- [158] Dragović S., Howard B.J., Caborn J.A., Barnett C.L., Mihailović N. *Environmental Monitoring and Assessment* 166 (2010) 677-686.
- [159] Charmasson S., Sarradin P.M., Le Faourder A., Agarande M., Loyer J., Desbruyères D. *Journal of Environmental Radioactivity* 100 (2009) 522-526.
- [160] Sirelkhatim D.A., Sam A.K., Hassona R.K. *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (2008) 1825-1828.
- [161] CHE (2010). Confederación Hidrográfica del Ebro. Gener 2010, a www.chebro.es.
- [162] Batalla R.J., Gómez C.M., Kondolf G.M. *Journal of Hydrology* 290, 1-2 (2004) 117-136.
- [163] Navarro A. *Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona* (2009).
- [164] Ormad M.P., Ratia J.S., Rodríguez L., Ovelleiro J.L. *Water Environment Research* 80,5 (2008) 464-471.
- [165] ACA (2004). Estudi de la dinàmica dels compostos organoclorats i altres contaminants, Agència Catalana de l'Aigua, www.mediambient.gencat.net.
- [166] Real Decreto 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las Normas Aplicables al Tratamiento de las Aguas Residuales Urbanas.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

3. PART EXPERIMENTAL I RESULTATS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

En aquest capítol s'inclou la part experimental i els principals resultats obtinguts en els diferents estudis realitzats. Aquests han estat publicats o estan pendents de publicació en diverses revistes científiques de manera que, a continuació, es presenten en format article. Prèviament a cada estudi, s'inclou una breu introducció en la que es detallen els principals objectius que es varen establir a l'hora de plantejar els diferents estudis, així com una breu discussió dels resultats obtinguts en cada un d'ells.

En el primer bloc de treballs presentats s'han desenvolupat i optimitzat diferents procediments per a la determinació dels paràmetres establerts per la normativa per aigües destinades al consum humà en relació als nivells radioactius [1] i, els resultats obtinguts quan s'han analitzat mostres d'aigua de diferents procedències (aigües superficials i aigües de consum). Com s'ha comentat anteriorment, en els darrers anys s'està treballant per a disposar de mètodes que permetin, d'una manera ràpida, avaluar la qualitat radiològica de l'aigua amb l'objectiu d'aplicar les normatives existents en aquest àmbit i, controlar així, els nivells de radioactivitat rebuts per l'home com a conseqüència del seu consum. Concretament, es van plantejar tres treballs en aquest primer apartat: en el primer, es va desenvolupar un mètode per a la quantificació de triti i, posteriorment aquest mètode va ser aplicat per a la quantificació d'aquest isòtop en mostres d'aigua de diversos orígens. Un segon estudi plantejat, va consistir en avaluar del contingut radiològic en les aigües embotellades, ja que el seu consum ha augmentat notablement en els darrers anys, tot i que, cal comentar que aquestes aigües estan exemptes de la normativa existent per aigües potables. Finalment, amb l'objectiu de disposar en el laboratori d'un mètode alternatiu i ràpid per a la mesura de l'índex d'activitat alfa total i beta total, es va plantejar l'últim treball d'aquest bloc. Aquest es basa en l'estudi dels factors que afecten a la quantificació simultània d'ambdós índexs emprant el detector d'escintil·lació líquida i en l'aplicació del mètode desenvolupat per a mostres reals de diferents característiques.

En un segon bloc es planteja la caracterització individualitzada d'un grup de radionúclids, tant d'origen natural com artificial. Per tal de poder fer aquestes determinacions i, degut als baixos nivells d'activitat amb què aquests isòtops estan presents a les mostres d'aigua, és necessari emprar grans volums de mostra per a realitzar la precipitació dels radionúclids d'interès i, a continuació, es realitza la

separació i purificació d'aquests, per a la seva posterior quantificació. En algunes ocasions és inviable poder emprar un volum de mostra suficient com per a poder arribar a límits de detecció adequats per a la mesura d'aquests isòtops a nivells ambientals. Les plantes de tractament d'aigua en el seu funcionament normal realitzen un procés de preconcentració dels radionúclids emprant un gran volum d'aigua i aquests són acumulats en els fangs produïts. Així doncs, en el segon bloc, es va plantejar l'estudi del contingut radiològic dels fangs produïts en diverses plantes de tractament d'aigua. Concretament, es van plantejar dos treballs: en el primer es va dur a terme la caracterització radiològica de l'aigua d'entrada i de sortida d'una planta de tractament d'aigua potable situada a la conca del riu Ebre (Tarragona). Paral·lelament, es van analitzar els fangs produïts en aquesta planta durant el procés de potabilització de l'aigua, per a la caracterització individualitzada dels radionúclids gamma. Arran dels nivells trobats pels diferents radioisòtops mesurats i, amb la finalitat de verificar el seu origen, es va creure necessari ampliar l'abast de l'estudi amb altres plantes de tractament d'aigua de Catalunya i de diferents zones de l'estat espanyol. Així, es va plantejar el segon treball presentat en aquest bloc on es van avaluar fangs produïts en 15 plantes diferents (11 plantes de tractament d'aigua potable, 3 plantes de tractament d'aigües residuals i una planta de tractament d'aigua industrial).

En aquests treballs, centrats en diferents plantes de tractament d'aigua, els resultats mostraven la presència de diferents radionúclids naturals tant a l'aigua com als fangs. Entre aquests radionúclids es troben el ^{214}Bi i el ^{214}Pb que són descendents directes del ^{222}Rn i, això, ens va fer pensar en la probable presència d'aquest gas en les mostres analitzades. Per aquest motiu, es va plantejar un estudi consistent en la mesura de la concentració de radó en diferents etapes del procés de tractament de l'aigua ja que aquest gas és una de les principals fonts de radiació rebuda per l'home. Per tant, es va considerar l'estudi de la concentració del radó, emprant canisters de carbó actiu, en diferents etapes dutes a terme en la planta de tractament d'aigua potable situada a l'Ampolla (Tarragona). Concretament, es van avaluar punts localitzats a l'interior i a l'exterior d'aquesta planta.

Finalment, el darrer estudi presentat, se centra en l'últim tram de la conca del riu Ebre, uns 120 Km, des de Riba-roja fins a la desembocadura. Com s'ha comentat en l'apartat d'introducció, en aquesta zona existeixen indústries que, degut al seu

funcionament, poden abocar residus amb un determinat contingut en radionúclids (naturals i artificials) i això, pot suposar un increment d'aquests en els diversos ecosistemes del riu. Així, aquest últim estudi es va plantejar per avaluar el possible impacte d'aquestes indústries en diferents mostres del riu Ebre, concretament, es van avaluar aigua del riu, sediments i biota característica de la zona estudiada.

3.1. ESTUDI DELS NIVELLS DE RADIOACTIVITAT EN AIGÜES DE DIFERENTS ORÍGENS

Les aigües destinades al consum humà, a l'estat espanyol, estan regulades pel Reial Decret 140/2003, que garanteix la qualitat d'aquestes per a que no suposin un perill per a la salut com a conseqüència del seu consum. En aquest sentit i, degut a que el laboratori on s'ha desenvolupat la part experimental d'aquesta tesi s'inicia en l'àmbit de la radioactivitat ambiental, un dels objectius d'aquest primer bloc és desenvolupar mètodes que permetin la determinació dels diferents paràmetres radioactius establerts per la legislació espanyola per aquestes aigües (índex d'activitat alfa total, índex d'activitat beta resta i activitat de triti) [1]. Paral·lelament, aquests mètodes seran aplicats a mostres d'aigua de diverses procedències per avaluar la possible influència de les activitats industrials i de la geologia de cada zona.

Un dels paràmetres establerts per la normativa és l'activitat de triti que té un valor màxim de 100 Bq/L [1]. El triti és un emissor beta de baixa energia, amb un valor màxim de 18 KeV i el seu període de semidesintegració és de 12.3 anys. L'interès del seu estudi recau en que es tracta d'un indicador òptim de la contaminació causada com a conseqüència de l'operació de les centrals nuclears. Aquest radionúclid és un producte secundari d'aquestes indústries, que sorgeix del procés de fissió nuclear. La seva perillositat està associada a que químicament es comporta com l'hidrogen i pot substituir fàcilment a aquest en la molècula d'aigua, donant lloc a l'aigua tritiada (HTO). Tenint en compte que és un emissor beta pur i que l'energia màxima de la seva emissió és baixa, la tècnica més adequada per a la seva mesura és l'escintil·lació líquida. Per tot això, es va plantejar un primer treball amb l'objectiu principal de desenvolupar i validar un mètode en què s'emprava aquest detector per a la quantificació d'aquest emissor beta en mostres d'aigua de diferents procedències.

Prèviament a la mesura radioquímica del triti, cal dur a terme una etapa de separació d'aquest isòtop de la resta de radionúclids o compostos orgànics que puguin estar presents a la mostra, per tal d'evitar possibles interferències en el comptatge. Cal remarcar que no hi ha una uniformitat a la bibliografia respecte a com es duu a terme aquesta separació i purificació i, que contínuament, van apareixent diferents estudis on l'objectiu principal és avaluar diversos processos de tractament de la mostra per a disminuir el valor d'activitat mínima detectable (AMD) i així, poder quantificar el triti a nivells ambientals amb bona precisió i exactitud. Amb aquesta finalitat, a la bibliografia, es poden trobar mètodes de purificació, concentració i enriquiment, basant-se en la filtració, destil·lació, difusió tèrmica, la cromatografia de gasos, les columnes d'intercanvi iònic o l'enriquiment electrolític [2-5]. No obstant, el mètode rutinari més emprat en els laboratoris de control de la qualitat de l'aigua és la destil·lació, degut a la facilitat i rapidesa en la preparació de la mostra i també perquè s'obtenen valors d'AMD adequats per a la quantificació d'aquest paràmetre a nivells ambientals. Per tant, la destil·lació seguida de la mesura per escintil·lació líquida va ser el mètode escollit i optimitzat en aquest primer treball per a l'aplicació a mostres reals.

Després de validar el mètode a través de la mesura de mostres d'intercomparació aquest va ser aplicat a la determinació de triti en mostres d'aigua de diverses procedències, tant per a mostres que poden rebre contaminació natural i artificial d'aquest isòtop, com per a mostres que, *a priori*, l'única contribució que presenten és la natural. Les aigües analitzades van ser aigua de pluja, aigua de fonts i pous, aigua embotellada, aigua potabilitzada i aigües superficials de diferents rius de la zona de Catalunya. Els resultats obtinguts a través d'aquest estudi s'inclouen en l'apartat (3.1.1) i han estat publicats a la revista *Applied Radiation and Isotopes* 65 (2007) 1048-1056.

El segon treball realitzat se centra en l'avaluació dels paràmetres establerts per la normativa per aigües de consum [1] en aigües embotellades. Aquests paràmetres s'empren com a valor de referència per aquestes aigües ja que dites aigües es troben exemptes de l'esmentada normativa degut al seu origen mineromèdicinal. El consum d'aquestes aigües ha incrementat considerablement en els darrers anys i, per aquesta raó, es va creure interessant conèixer els nivells radioactius presents en elles. Les aigües embotellades estan regulades pel Reial Decret 1744/2003 [6] on només s'inclou

l'activitat de triti com a paràmetre de control radioactiu. Aquest estudi va incloure, l'optimització i validació dels mètodes per a la quantificació dels índexs d'activitat alfa total i beta total i la posterior aplicació d'aquests mètodes en l'anàlisi d'algunes de les aigües embotellades comercialitzades i més consumides a Espanya.

A la bibliografia, són molts els autors que posen de manifest la relació existent entre el contingut de radioactivitat natural i la zona geològica d'on prové l'aigua [7-9]. Els diversos autors conclouen que les aigües que provenen de zones riques en roques granítiques presenten, principalment, índexs d'activitat alfa total superiors al límit normatiu (0.1 Bq/L) i, aquest fet, és conseqüència de la presència de radionúclids naturals de la cadena de l' ^{238}U (com el ^{226}Ra) procedents del contacte de l'aigua amb les roques. Per aquest motiu, es van seleccionar aigües embotellades de diferents punts de la geografia espanyola per tal de poder avaluar la possible influència de la geologia en els paràmetres avaluats.

Alguns dels mètodes existents per a la mesura dels índexs d'activitat alfa total i beta total són mètodes oficials i cada laboratori els adapta a les seves necessitats [10, 11]. En aquest estudi s'empra el detector d'escintil·lació sòlida i el detector proporcional de flux de gas per a la mesura de l'índex d'activitat alfa total i l'índex d'activitat beta total, respectivament. Cal comentar però que el Reial Decret estableix com a paràmetre de control l'activitat beta resta [1]. Així doncs, per a la mesura d'aquest paràmetre es realitza la mesura de la concentració de potassi natural a partir d'un fotòmetre de flama i, posteriorment, es resta la contribució deguda a l'isòtop radioactiu d'aquest element (^{40}K) al valor de l'activitat beta total obtinguda per a cada mostra. Finalment, per a la mesura de l'activitat de triti s'empra el detector d'escintil·lació líquida, tal i com s'ha comentat anteriorment. Aquests mètodes van ser validats a través de la participació en diversos exercicis d'intercomparació i, posteriorment, es va realitzar la quantificació dels paràmetres radioactius en les aigües embotellades seleccionades. Els resultats obtinguts s'inclouen en l'apartat (3.1.2) i han estat objecte d'una publicació a la revista *Applied Radiation and Isotopes* 65 (2007) 1165-1172.

Arran de l'increment de l'ús de l'aigua superficial com aigua potable i degut a les normatives existents, es va veure la necessitat de disposar de mètodes alternatius que proporcionin una resposta ràpida en la mesura dels paràmetres legiscats per tal

d'agilitzar la quantificació dels mateixos. Així doncs, el tercer treball d'aquest bloc, es basa en el plantejament de l'optimització i validació d'un mètode per a la mesura simultània d'ambdós índexs, emprant el detector d'escintil·lació líquida. Aquest detector està sent utilitzat per molts autors en els darrers anys [3, 8, 9, 13-15]. Cal remarcar que prèviament a la mesura de la mostra, s'ha de portar a terme l'optimització de diversos factors que afecten al comptatge com són; el *pulse shape analysis* (PSA), el *quench* o extinció i el volum de mostra, entre d'altres.

El PSA és un sistema de discriminació electrònic que permet diferenciar l'impuls produït per una desintegració alfa del que prové d'una desintegració beta. El PSA també és un paràmetre característic de cada detector i s'ha d'optimitzar a partir de la mesura d'emissors alfa i beta. Els més emprats són l' ^{241}Am , l' ^{90}Sr i el ^{40}K [3, 8, 9, 13-15]. Tot i emprar el sistema de discriminació poden apareixer efectes d'interferència, entenen per interferència el fenomen pel que una partícula alfa és classificada com a beta o viceversa. Per a quantificar aquestes interferències (alfa o beta) es defineixen els paràmetres denominats interferència alfa (τ_α), quan les partícules alfa són interpretades com a beta per l'analitzador i, interferència beta (τ_β), quan les partícules beta són interpretades com a alfa. Generalment, es calcula el paràmetre anomenat interferència total (τ) que és la suma de les anteriors. Per tant, el PSA òptim es selecciona quan l'interferència total és mínima, és a dir, es produeix una separació òptima dels impulsos produïts per la radiació alfa i beta.

Un altre factor que influeix en l'optimització del PSA i en la mesura d'aquests índexs, és el *quench* o extinció de la mostra, que afecta a la separació alfa/beta i a l'eficiència de comptatge [16, 17]. A la bibliografia es troben diversos treballs que tracten la problemàtica del *quench* i la influència d'aquest en la separació alfa/beta [18, 20-23]. Per exemple, Villa [19] va realitzar un estudi molt exhaustiu de l'efecte que tenia l'augment de la concentració d'aquest agent extintor sobre l'eficiència de comptatge, conclouent que un augment de l'agent extintor disminuïa, significativament, l'eficiència dels emissors beta.

Així es van plantejar diversos objectius: un primer objectiu va ser el calibratge del detector d'escintil·lació líquida per a la mesura de l'activitat alfa total i beta total, emprant l' ^{241}Am i el ^{40}K com a patrons de calibratge. El calibratge del detector, com s'ha comentat, comporta el càlcul del PSA òptim, l'eficiència de comptatge, les

interferències alfa i beta i, finalment, la mesura del fons. A continuació es va realitzar un estudi de diversos processos de preconcentració de la mostra, per aconseguir valors d'AMD adequats per a la quantificació d'aquests paràmetres a nivells ambientals i per sota dels valors establerts per la normativa [2]. Pel càlcul de l'activitat alfa total i beta total, no es considera ni l'efecte de les interferències alfa/beta ni el *quench* (opció A). Aquest mètode (SET UP 1) va ser validat comparant els resultats amb els obtinguts amb mètodes clàssics (ZnS i GPC), que es troben acreditats per la norma ISO 17025:2005 [24], i amb la participació en un exercici d'intercomparació. Un cop validat, va ser comparat amb els resultats obtinguts tenint en compte tant les interferències com el *quench*, per avaluar si considerant aquests efectes es millora la precisió dels resultats obtinguts. Aquest plantejament es va dur a terme observant que a la bibliografia no existeix una uniformitat en el càlcul de l'activitat. Les dos correccions aplicades van ser; en primer lloc (opció B), l'activitat és corregida tenint en compte el càlcul de les interferències alfa i beta, però no es considera l'efecte del *quench* en l'eficiència de comptatge [14, 21, 23] i, en segon lloc (opció C) es considera les interferències alfa i beta i l'efecte de l'extinció en l'eficiència de comptatge [25].

Un segon objectiu va ser l'estudi de com afecta el grau d'extinció en el càlcul de l'activitat alfa i beta en mostres aquoses reals. Amb aquest objectiu, es van seleccionar aigües que presenten diferents nivells de conductivitat (baixa, mitja i alta) i, per tant, diferents graus d'extinció: aigües embotellades i aigües superficials de diversos rius. Es van aplicar els tres mètodes per al càlcul d'ambdues activitats.

En primer lloc, el mètode desenvolupat (anomenat SET UP 1) va ser aplicat i validat en mostres de baixa conductivitat i es va avaluar si, considerant les correccions en el càlcul de l'activitat, es millora la precisió i l'exactitud del resultat. A continuació, es va avaluar la problemàtica que podia presentar aquest mètode en mostres més complexes. Concretament, es van estudiar mostres de conductivitat moderada i elevada. Per a dur a terme aquest últim objectiu, els resultats obtinguts aplicant el mètode validat van ser comparats amb dos mètodes independents (SET UP 2 i SET UP 3). Aquests empren un procés de preconcentració i un calibratge del detector propi i, realitzen el càlcul de l'activitat tenint en compte l'efecte de les interferències alfa/beta i/o l'efecte del *quench* en l'eficiència. Els resultats obtinguts es presenten i

discuteixen en l'apartat (3.1.3) en format article, estant aquest pendent d'acceptació i publicació a la revista *Applied Radiation and Isotopes*.

A continuació, tal i com s'ha comentat, s'inclouen els tres treballs que conformen aquest primer bloc i, posteriorment, hi ha la discussió dels principals resultats obtinguts arran d'aquests estudis.

3.1.1. Tritium activity levels in environmental water samples from different origins

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

Applied Radiation and Isotopes 65 (2007) 1048-1056



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Radiation and Isotopes

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apradiso



Tritium activity levels in environmental water samples from different origins

M. Palomo, A. Peñalver, C. Aguilar, F. Borrull*

Unitat de Radioquímica Ambiental i Sanitària, Universitat Rovira i Virgili
Edifici CTT-FURV, Av. Països Catalans 18, 43007 Tarragona (Spain)

*Corresponding author. Tel.: (+34)977 55879560; Fax: (+34)977 55878446
e-mail address: francesc.borrull@urv.cat

Abstract

Tritium activity was determined in environmental waters from different areas of Catalonia, using a distillation procedure before liquid scintillation counting. The developed method was validated by analysing two samples from proficiency tests.

In most of water samples (from rivers, rain, mineral bottled waters and tap waters) analysed, the activity values were lower or close to the minimum detectable activity (MDA) for our method which has a value of 0.6 Bq/L. However, the Ebro river samples had a mean activity around 3.6 ± 0.6 Bq/L. The nuclear power station of Ascó, which is located on the banks of this river, can be a source of tritium production and introduction into the environment, so a more exhaustive study of these waters was carried out. Tritium activities in this river were a long way under the normative limit in Spain for waters intended for human consumption, which is 100 Bq/L.

Key words: tritium; liquid scintillation counting; surface water; mineral bottled water.

1. Introduction

Tritium is a radioactive isotope that emits low energy beta particles, with a maximum energy of 18.6 KeV, and with a half live of 12.6 years (UNSCEAR, 1982). It is found in nature and it can also be produced by human activities. The natural origin is associated to the interaction of cosmic rays with the atmosphere. How-

ever, the environmental levels of this radionuclide were enhanced between 1945 and 1963 during nuclear weapon tests. Nowadays tritium is also produced in nuclear reactors that provide electricity, mainly of the Pressurised Water Reactors type (PWR), as a by-product of the fission of uranium, which is a significant source of tritium in the environment (Pujol, 1996).

Tritium shows only slightly differences in the chemical and physical characterise in comparison with ^1H , for this reason, can replace hydrogen atoms in water. When it is taken into living tissues, it can metabolise, resulting in organically bound tritium. Consequently, it is important to evaluate its radioactive impact in environmental samples, and in particular those that are for human consumption. The health criteria applicable to waters used for human consumption in Spain were published in 2003 in decree N^o 140/2003, which established the maximum allowed values for some radioactive parameters. The maximum stipulated for tritium activity was 100 Bq/L (R.D. 140/2003).

Liquid scintillation counting (LSC) is the most commonly used technique for measuring low energy beta emitters. However, it suffers from an effect known as quenching, which reduces the efficiency of detection. To overcome this problem pretreatment step is usually applied to the sample to remove the interferences which can affect the counting step. One of the pretreatments often used is a distillation process (Hisamatsu *et al.*, 1989; Baeza *et al.*, 2002). Another pretreatment process is electrolytic enrichment which can be used with or without a previous distillation step. This procedure also decreases detection limits, but is more laborious than distillation (Villa *et al.*, 2004; Schäfer *et al.*, 2000; Gröning *et al.*, 2003).

In this study we have developed a method that uses a distillation process as the pre-treatment step and then measures the tritium activity with a Wallac Quan-

tulus 1220, an ultralow level liquid scintillation system, in an attempt to determine this hydrogen isotope at environmental levels activities lower than ten times the maximum allowed tritium activity for drinking water in Spain (100 Bq/L). The parameters affecting the performance of the detection (scintillation liquid, sample volume, vial material and counting time) were optimised in order to get the maximum counting efficiency and the lowest detection limits.

The method developed was validated by participating in two proficiency test. One then was organised by Environmental Resource Associates (ERA) from the United States, and the other by the *Consejo de Seguridad Nuclear* (Nuclear Safety Council) (CSN) from Spain. Finally, the performance of the method was investigated by analysing water samples from different environmental origins: rain, bottle, tap, well and river. The samples from the Ebro River were taken from several sampling points upstream and downstream of where the nuclear power plant is located so its possible influence on the activity levels of tritium could be studied. This is of special importance since the water from the Ebro River is destined for human consumption after it has been treated (R.D. 140/2003; Hisamatsu *et al.*, 1989; Baeza *et al.*, 2002).

2. Experimental procedure

2.1. Standards, reagents and materials

A calibrated solution of ^3H provided by CIEMAT from Madrid, Spain, with a nominal activity concentration of 10.00 \pm

0.09 Bq/mg, was used to determine the tritium detection efficiency.

In order to validate the method, we analysed two samples provided by certified institutions. Both were water samples with a known activity concentration of tritium established by the reference laboratory. One of the samples was provided by Environmental Resources Associates (ERA) from USA with a certified activity of 90.28 ± 9.03 Bq/L. The other one was provided by the *Consejo de Seguridad Nuclear* (Nuclear Safety Council) (CSN) from Spain, with an activity of 10.13 ± 1.21 Bq/L. In both cases, three aliquots of the original samples were analysed.

In the distillation process, KMnO_4 (99.0-100.5%) and NaOH (98%) both supplied by J.T.Baker from DeBenture, Holland, were used. After distillation, 8 mL of the sample was introduced into a 20 mL polyethylene scintillation vial supplied by Sarstedt from Nümbrecht, Germany with 12 mL of the liquid scintillation cocktail (Optiphase Hifase™ 3) supplied by Wallac from Turku, Finland.

2.2. Instrumentation

Tritium was determined by ultra low level liquid scintillation counting (LSC) in a Quantulus 1220™ from Turku, Finland. This spectrometer is specifically designed for determining very low activities. The detector has a multichannel analyser (MCA) that separates tritium signals in the sample from those produced by chemiluminescence in two different spectra. The window for tritium was set between 60 and 250 channels. The counting was

performed for 2 cycles of 500 minutes and the tritium activity was calculated by averaging the results.

2.3. Procedure

Samples were distilled before they were measured by liquid scintillation counting to remove any impurities, to reduce quenching and to prevent the introduction of others radionuclides which might adulterate the results. Distillation was performed by adding 0.1 g of KMnO_4 and 1 g of NaOH to a volume of 100 mL of the water samples. An aliquot of 8 mL from the second 10 mL fraction of the distillate was placed in a 20 mL polyethylene scintillation vial, and mixed with 12 mL of Optiphase Hifase™ 3 scintillator cocktail.

All the samples, before the distillation, were passed through a 45 μm internal diameter Whatman filter (Maidstone, England) to remove suspension material.

2.4. Samples

Different types of water samples were analysed. Tap water was taken directly from the public water supply of Tarragona, in the south of Catalonia. The mineral bottled water samples selected were some of the most commonly produced and consumed bottled waters in Catalonia and they were all purchased from local supermarkets in the area of Tarragona. Other samples were from wells and other sources. Rainwater samples were also analysed and they were collected in Tarragona, during the period of the investigation.

River waters were also analysed. Ter, Llobregat and Noguera Pallaresa river water samples (Spain) were provided by other laboratories. In the case of the Ebro River, samples were taken from different points along the river (see Figure 1) in an

area near to a nuclear power station, Ascó. Samples were taken in different months: October 2005 and February 2006. Water samples were collected using a 2 liter polyethylene bottle and were then taken to the laboratory.



Figure 1. Sampling points on the Ebro River selected for this study. The sampling points correspond to: (1) Ribera-Roja d'Ebre, (2) Flix, (3) Vinebre, (4) Móra la Nova, (5) Miravet and (6) Tortosa. Point (A) is the nuclear power station of Ascó. (CR) is the sampling point in Camp Redó, which is where the average samples were taken in 2005 and (TP) is the sampling point of the treatment plant in L'Ampolla.

2.5. Calibration

Calibration was performed monthly and basically consisted of determining the detector efficiency and background for tritium. Detector efficiency was evaluated by measuring a tritiated water standard of known activity (100 Bq/L) prepared by a certificate standard supplied by CIEMAT, Madrid, Spain. As a blank sample mineral bottled water (Font Vella) was used.

The yield of the distillation was measured monthly with two different tritium standards. One of them was prepared by distilling a water sample of known tritium activity and the other one was prepared by adding the same tritium activity but without the distillation stage. The distillation yield was calculated by measuring both samples by LSC.

2.6. Expressions

The Minimum Detectable Activity (MDA) is usually used to discriminate a measurement from the background. MDA was evaluated using the next expression (Curie 1968):

$$MDA(Bq/L) = \frac{3.29 \cdot \sqrt{\frac{cpm_{bk}}{t_{bk}} + \frac{cpm_{bkg}}{t_s}}}{60 \cdot \varepsilon \cdot V \cdot R_d}$$

Where the parameters used are: cpm_{bk} is the net count rate of the background sample, t_{bk} and t_s are the background (1000 min) and sample (500 min) counting time respectively, the V is the volume of the sample contained in the counting vial in litres, ε is the counting efficiency and R_d is the distillation yield.

The used expression to determine the efficiency of counting is as follows:

$$\varepsilon = \frac{cpm_{st} - cpm_{bk}}{60 \cdot A_{st}}$$

The detection efficiency depends on the counts per minute of the blank (cpm_{bk}), the counts per minute of the tritium standard (cpm_{st}) and the activity of the standard (A_{st}).

The sample activity is obtained by the next expression:

$$A(Bq/L) = \frac{cpm_s - cpm_{bk}}{60 \cdot \varepsilon \cdot R_d \cdot V}$$

Where cpm is the net count rate of the analysed sample.

The uncertainty is evaluated using a confidence level of 95% ($K=2$) using the next expression:

$$\sigma(Bq/L) = \frac{2}{60 \cdot \varepsilon \cdot V \cdot R_d} \cdot \sqrt{\frac{cpm_s}{t_s} + \frac{cpm_{bk}}{t_{bk}}}$$

3. Results and discussion

3.1. Optimisation process

The determination of tritium activity in environmental samples can be affected by different parameters. In the first stage of this study, we optimised the parameters that directly affected the radioactive counting so that the detection was as efficient as possible, and then we optimised the pre-treatment of the sample (distillation).

3.1.1. Parameters affecting Liquid Scintillation Counting

First, the various parameters that affected the liquid scintillation counting efficiency and background were optimised. Some of the parameters we checked were the influence of the vial material, the scintillation cocktail and the ratio between the volume of the sample and the scintillator cocktail. The reagents used in the distillation and measurements did not present any tritium content.

3.1.1.1. Liquid scintillation cocktail

The first parameter evaluated was the scintillation cocktail. The influence of the cocktail on the efficiency of detection was investigated. To do so, we used a standard sample of tritium of known activity, and a scintillator. Several commercially available scintillation cocktails have been used for tritium determination (Vallés, 1994; Pujol, 1996). We compared two of the most common ones; Instagel (Packard) and Optiphase Hisafe™ 3 (Wallac).

To achieve maximum counting efficiency, it is of vital importance that the mixture between the scintillation cocktail and the sample be stable and homogeneous. Table 1 shows the results obtained in the study for different sample cocktail ratios for the two scintillators evaluated. For higher sample volumes (11 and 12 mL), a white mixture was obtained for both cocktails. When Instagel was used, and the sample volume decreased, a precipitate was formed and some samples turned white, which can cause quenching effects and decrease the efficiency.

Instagel also contains the solvent pseudocumene which can give rise to problems of diffusion and permeability with the conventional vials if the counting time is long. For Optiphase Hisafe™ 3 the solvent is DIN (diisopropyl naphthalene), which does not have any of the problems reported with the previous cocktail. Optiphase Hisafe™ 3 is more soluble in the sample, hardly diffuses on the walls of the vials used and is not very toxic. For all these reasons it was the cocktail selected in this study. The results agree with the bibliography, because several studies recommend that this scintillator be used (Kahola, 1993).

Table 1. Comparison of the performance of Instagel and Optiphase Hisafe 3 for different volume ratios of sample and liquid scintillation cocktail.

Sample volume	Instagel	Optiphase Hisafe 3
12 mL	white transparent	white opaque
11 mL	white transparent	white opaque
10 mL	optimum	white opaque
9 mL	optimum but after stabilisation time converts to solid	optimum
8 mL	solid	optimum
7 mL	solid	optimum

The next step was to optimise the ratio between the sample and the scintillation liquid volumes.

This parameter was optimised to obtain the lowest value possible for the minimum detectable activity (MDA). It is extremely important for this value to be low, particularly for the analysis of environmental samples, which present very

low tritium contents. The MDA decreases as the water volume increases and results were best with a volume ratio of 8:12 (sample:scintillation cocktail). This ratio provides the lowest MDA value for tritium, around 0.6-2.6 Bq/L, but it should be pointed out that these values depend on the counting time (180-1000 min). Our results agree with those reported by other authors, who also used the above mentioned ratio. For them, the MDA values were 1.2-2.2 Bq/L (Thomson, 2005).

Blank samples

The next step was to study which was the best sample to be used as the blank so that we could define the background of the detector. This selection can be very difficult since the tritium content of environmental waters can depend on their exposure and origin. For a suitable blank to be selected, it is necessary to find water that has received no tritium for a period of time equivalent to more than ten of its half lives (12.6 y). This water can be obtained, for example, from petroliferous wells. Because of the difficulty in getting this type of water, we considered analysing a variety of commercial mineral bottled waters and using the one that had the lowest tritium content as the blank sample. Table 2 shows the activity values of some of the bottled water analysed. As can be observed, the activities for some of the samples were below the MDA (0.6 Bq/L) and similar to those reported in the bibliography (Pujol, 1996; Vallés, 1994). We finally chose Font Vella water, since it was easily obtainable and it is also one of the

most consumed mineral waters in the area under study.

Table 2. Specific tritium activities (in Bq/L) obtained for bottled mineral waters used for selecting the blank.

Samples	Specific tritium activity (Bq/L)
Viladrau (Montseny, Girona)	< 0.6
Font Vella (St. Hillari de Sacalm, Girona)	< 0.6
Cardó (Benifallet, Tarragona)	< 0.6
Ribes (Ribes de Freser, Girona)	0.9 ± 0.4
Font d'Or (St. Hillari de Sacalm, Girona)	< 0.6
Auchan (St. Hillari de Sacalm, Girona)	0.7 ± 0.4
Montseny (St. Esteve de Palautordera, Bcn)	0.9 ± 0.5

The uncertainty is calculated using a confidence level of 95% (K=2).

Vials

We tested how the material of the vial that held the sample:scintillator mixture affected the background of the counting. We evaluated two types of materials: polyethylene covered with Teflon and high density polyethylene. Other common materials such as glass with a low potassium content and Teflon were discarded, on the basis of previous results reported in the literature (Pujol, 1996).

Blank samples were prepared with Font Vella mineral water. The results obtained for each vial were compared. For the polyethylene covered with Teflon vials the average value was 0.31 counts per minute (cpm) and for the high density poly-

ethylene it was 0.30 cpm. We selected the high density polyethylene vials for further analyses, since they are less expensive than polyethylene covered with Teflon, and the MDA obtained were very similar (approximately 0.6-0.7 Bq/L) in both cases.

Counting time

The counting time required to measure the activity of the samples was also evaluated. The MDA value is affected by this parameter as can be observed through the corresponding formula which is in algorithms section. We can observe in this formula how this parameter influences the value and the uncertainty because an increase in the counting time decreases the other parameters. In environmental samples, tritium activity is usually very low, so the best option is to select long measurement times so that MDA values are as low as possible.

This study covers activities that range from 5.3 Bq/L to 105.1 Bq/L, and the periods of time used for the LSC measurement ranged from 90 to 1000 min. The counting time selected will depend on the type of sample that has to be analysed and on the desirable MDA values. We selected a counting time of 500 min for which the MDA value was 0.6 Bq/L. Pujol *et al.*, (2000) used a shorter counting time (360 min) but the MDA values were higher (2.6 Bq/L). As one of the main objectives of our study was to analyse environmental waters, we selected a longer time.

Detection efficiency

Efficiency was determined by measuring 8 mL of tritium standard of 100 Bq/L (specific tritium activity 0.8 Bq, A_{st}) and a blank and using the expression in section 2.6. After the blank and the standard have been measured, the efficiency obtained oscillates around 27%, and the successive calibrations show no significant differences. This value agrees with other values reported in the bibliography.

3.1.2. Distillation process

In the analysis of tritium activity some substances in the sample can produce luminescence and quenching that interfere in the transfer of the energy between the scintillation cocktail and the sample.

To prevent luminescence in the vial that contains the sample, it is recommended to store the sample for a minimum of 24 hours in the dark before it is measured. To eliminate the quenching, it is usually necessary to introduce a pre-treatment step before the LSC, which removes the radioactive non-volatile interfering substances and other possible volatile organic substances that interfere in the transfer of energy. The most commonly used pre-treatment stage is a distillation process (ASTMD 4107-98, 2002; Kaihola, 2000; UNE 73350-3, 2003).

To determine the optimum conditions for the distillation process, we prepared a tritium standard of 20 Bq/L in 100 mL of Font Vella water and then we used the procedure previously described in the experimental section to proceed with the distillation. We studied which was the

most suitable fraction of the distilled water to be measured by LSC. We collected 10 mL fractions after distillation and then 8 mL of each one was placed in a vial containing 12 mL of Optiphase Hisafe™3. Figure 2 shows the tritium activity of each 8 mL fraction of distilled water. The first fraction gave a lower tritium activity value, whereas the values of the other fractions were similar. In the different sample fractions obtained after the distillation process, the obtained quench parameter (SPQ(E)) was very similar so no differences were observed. So from this point it should be pointed out that any of the fractions (except the first one, which gave lower activity values) could be a good selection to measure the tritium activity. Therefore, we selected the second fraction of the distillate to measure tritium activity, because the bibliography recommends that neither the first ones nor the last ones be used since they contain more impurities (ASTMD-4107-98, 2002; Kaihola 2000; UNE 73350-3, 2003).

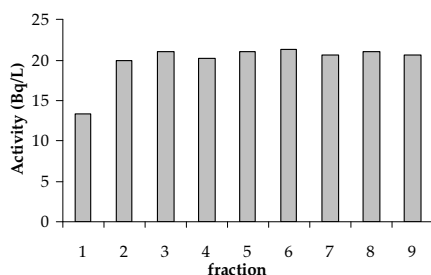


Figure 2. Specific tritium activities measured in successive 10 mL fractions after distillation of 100 mL standard tritium of 20 Bq/L prepared in Font Vella bottled water.

The distillation recovery was also evaluated by comparing the results of

measuring 100 Bq/L tritium standards. Ten of them were prepared with distilled Font Vella bottled water (10 mL), of which 8 mL was measured directly in the liquid scintillation detector. The other ten standards were prepared with Font Vella bottled water (100 mL) and then distilled. Then 8 mL of the second 10 mL fraction of distillate was measured. All the standards were counted for 500 minutes. The results enabled the activity (Bq/L) for each standard (distilled and directly measured) to be determined. The distillation yield in % was calculated from the relationship between the activity obtained for the distilled and directly measured standards. The results showed that the recuperation was practically 100% in all cases.

3.2. Validation

To validate the method developed, we analysed samples distributed by two official institutions: Environmental Resource Associates (ERA) and *Consejo de Seguridad Nuclear* (Nuclear Safety Council) (CSN). They organised interlaboratory studies to determine the radioactivity parameters in water samples, one of which was the tritium content.

CSN used the Z-score test to evaluate the results provided by the various laboratories that took part in the exercise. This test evaluates the experimental result, the certified result and the uncertainty associated with the latter in such a way that if Z is above 3, the laboratory has not applied a suitable analytical procedure, and if Z is below 2, it has.

ERA intercomparison establishes warning and control limits in accordance with the USEPA's guidelines. So that both intercomparison exercises could be compared through the same parameter, our laboratory also applied the Z-score test in this exercise from ERA.

The sample from ERA was tritiated water with a tritium activity of 90.28 ± 9.03 Bq/L, and the sample from CSN was water spiked with tritium and alpha and beta

radionuclides, with a tritium activity of 10.13 ± 1.21 Bq/L. Three aliquots of each sample were analysed by the method developed. Table 3 shows the results and the corresponding associated uncertainty.

The value of the parameter Z in both cases was below 2, which indicates that the method developed provides satisfactory results. So the optimised method was validated.

Table 3. Certified values and obtained tritium activity values in the intercomparison exercises organised by ERA and CSN.

Intercomparison exercise	Obtained values (Bq/L)*	Certified values (Bq/L)*	Z
ERA (Environmental Resource Associates)	90.3 ± 0.9	90.3 ± 9.0	0.0
CSN (Consejo de Seguridad Nuclear)	10.8 ± 0.7	10.1 ± 1.2	0.5

*The uncertainty is calculated using a confidence level of 95% (K=2).

3.3. Application to real samples

The validated method was applied to the analysis of real samples, in an attempt to verify the tritium activity in waters from different environmental origins (rivers or rain) or waters intended for human consumption (tap or bottled mineral water).

In the case of samples from the Ebro River, we selected several sampling points along the river so that we could study the possible radioactive impact of the nuclear power plant of Ascó which is located on its banks.

3.3.1. Rain water

The International Atomic Energy Agency (IAEA), with the cooperation of the World wide Meteorological Organisation, established a world wide network of sta-

tions to collect precipitation samples monthly, and to determine their isotopic composition. Tritium can be formed naturally (in the high atmosphere) or artificially (thermonuclear or industrial tests). Then the tritium oxidises (HTO) and enters the water cycle. Tritium distribution in precipitation depends on latitude, proximity to the sea and distances from artificial sources or thermonuclear test zones. These factors and its radioactive decay mean that tritium can be used to determine how long water has been present in aquifers (OIEA-RLA/8/031, 2001; Dapeña *et al.*, 2004).

The precipitation samples were collected several times during the study in the city of Tarragona. For all these samples, the tritium activity found was lower than the MDA (0.6 Bq/L). Dapeña *et al.*, 2004 found tritium activities between 0.08 and

2.09 Bq/L in the rain water of Buenos Aires.

3.3.2. Springs and wells

Atmospheric precipitations can deposit tritium in superficial waters. The tritiated water deposited on the ground can filter through to internal layers. The extent of this infiltration depends on such factors as the type and permeability of the ground, water content, organic matter, etc.

Therefore, different tritium levels are found in different waters. To study the tritium content of this kind of samples, we analysed waters from different wells and springs in Catalonia. As expected, the tritium activity of most of the samples was below MDA, meaning that they are not directly exposed to a direct contribution of this isotope. The tritium activity of the rest of the samples was between 0.7 and 1.2 Bq/L, which is very close to the MDA. The results confirmed that the underground waters and sources analysed receive a low tritium contribution (with activities below our MDA, 0.6 Bq/L) from the outside or human activities.

3.3.3. Mineral water and tap water

Spanish legislation (law decree N^o 140/2003) regulates the parameters that drinking waters must comply with if they are to be considered as suitable for human consumption. These parameters include restrictions on radioactivity. Tritium activity is limited to a maximum of 100 Bq/L. Radioactive parameters are excluded from the regulation governing the quality of bottled mineral waters so they are only

affected by the geology of their source aquifer (RD 1744/2003).

To determine tritium levels in waters intended for human consumption, we selected several samples from Catalonia: some were bottled mineral water and the rest were from different water treatment plants.

Most of the bottled water samples analysed had tritium activity values lower than the MDA (0.6 Bq/L). The rest presented activity values above the MDA, in the range 0.7-0.9 Bq/L. However, these values are a long way from the established legal limit (100 Bq/L). These results agree with previously reported results in the literature (Vallés, 1994).

Tap-water samples from different water treatment plants in Catalonia were analysed. In particular, these samples were taken once a month throughout 2005 from plants located in the area of the rivers Ter, Llobregat and Ebro. These rivers provide most of the water for purposes of consumption in Catalonia. The results are shown in Figure 3.



Figure 3. Average tritium activity of tap water from different treatment plants in Catalonia during 2005.

Tritium activity levels were higher in the samples from the Ebro River while the activities of the samples from other rivers

were below the MDA. In the case of the Ebro river the average activity was 6.44 ± 0.63 Bq/L. Vallés thesis obtained activity values between 2 and 18 Bq/L and between 1.6 and 2.1 Bq/L in tap water samples from the Ebro and Llobregat-Ter rivers, respectively, in the period 1990-1993.

The higher tritium activity in samples from the Ebro may be due to the nuclear power station located on the banks of this river. As reported, nuclear power plants are one of the main sources of the artificial production of tritium and in order to determine whether this kind of industry affects tritium levels, we analysed water samples from this river, and compared the activities for other rivers that did not have a nuclear plant along their course. This study is discussed below. However, it should be pointed out that the levels found are a long way from the maximum for tritium permitted by current legislation (R.D. 140/2003).

3.3.4. River water

Several rivers in Catalonia that were not affected by the presence of a nuclear power plant were selected and their tritium levels determined. These rivers were the Ter, Llobregat and Noguera Pallaresa. We compared the tritium activity of these rivers with the activity of the Ebro, on the banks of which the nuclear power plant of Ascó is located. Figure 4 shows the results of this study as the average values of the one-year period (2005).

The results of the three rivers not affected by the presence of a nuclear power

station are also shown in this Figure and it can be seen that the activity of the Ter was slightly above the MDA, whereas activities of the other rivers were below this value.

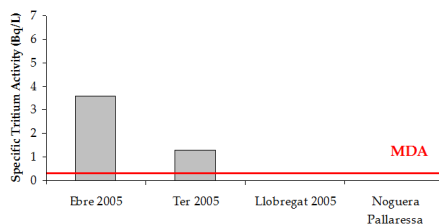


Figure 4. Average tritium activity from different rivers of the region of Catalonia obtained during 2005.

The average activity of the Ebro was 3.60 ± 0.56 Bq/L. In this case, it should be pointed out that the sample was taken at the point marked CR (Camp Redó) in Figure 1, which is a long way from the nuclear power plant but, even so, the tritium level was higher than that of the other rivers. So, the nuclear power station may be a source of artificial tritium along the course of this river. However, it should be pointed out that the value is considerably lower than the one established by the regulations (100 Bq/L). In a previous study, Pujol *et al.*, (1999) found similar or even higher tritium activities (<1.6-23.6 Bq/L) when they analysed tritium levels in the nuclear power plant's zone of influence. All of these studies make it clear that the values depend not only on the sampling point but also on when the sample is taken.

We observed differences between the activities of tap water samples from the Ebro river (6.44 ± 0.63 Bq/L) and the activities of the Ebro river samples (3.60 ± 0.56

Bq/L). This may be due to the different sampling points, which are located at different points along the river. Tap water samples were taken at the exit to a water treatment plant marked TP (treatment plant) in Figure 1, and river water samples were taken at point CR in the same figure.

Since the results obtained for the Ebro River were higher than the ones obtained for the other rivers studied, another of our aims was to evaluate the potential radioactive impact of the nuclear power plant on the river. For this reason, we selected 7 different sampling points along the river;

some of them were in the area surrounding the nuclear power station while others were in the area near the water treatment plant. Figure 1 shows the points selected, the points 1 and 2 are upstream the nuclear power plant and the points 3 to 6 are downstream the nuclear power plant.

The samples were taken in two different months: October 2005 and February 2006. Table 4 shows the results. All the samples presented low tritium activities, close to the MDA, between 0.71-1.04 Bq/L.

Table 4. Tritium activity in the Ebro river at different points around the nuclear power station of Ascó, in October 2005 and January 2006.

	Sampling Point	Samples	October (Bq/L)	February (Bq/L)
Upstream nuclear power plant	1	Riba-Roja d'Ebre	0.7 ± 0.5	0.9 ± 0.5
	2	Flix	0.9 ± 0.5	< 0.6
	3	Vinebre	< 0.6	< 0.6
Downstream nuclear power plant	4	Mora d'Ebre	< 0.6	0.9 ± 0.5
	5	Miravet	< 0.6	1.0 ± 0.5
	6	Tortosa	< 0.6	0.9 ± 0.5

The uncertainty is calculated using a confidence level of 95% (K=2).

These values are a long way from the value of 100 Bq/L established by the legislation (R.D.140/2003). The differences between the tritium contents reported in Figure 4 and Table 4 can be attributed to the different times at which the samples were taken. In Figure 4, the values are the averages of a one-year period (2005) whereas in Table 4 the values are from two different months, as previously reported.

The tritium activity values upstream seem to be higher than the tritium activity values downstream to the nuclear power

plant. Moreover, taking into account these activities and their uncertainties, and comparing then to the MDA value, we could not conclude there is a difference in the activities upstream and downstream Ebro River.

In the present study, the tritium activity values detected in the Ebro River are similar to those reported by other authors who analyse different Spanish river waters also affected by nuclear installations. Thus, Baeza *et al.*, 2002 found values between 1.4 and 36.5 Bq/L for the Alcántara

reservoir and between 0.35 and 8.3 Bq/L for the Guadiloba reservoir. The Tajo river is the main water supplier of these reservoirs, and the relatively high tritium activities can be attributed to the nuclear power plants located upstream of this river: Zorita, Trillo and Almaraz.

4. Conclusions

Liquid scintillation counting is a quick method for determining tritium in environmental samples. A distillation step before the radioactive measurement was included to prevent quenching. We validated the method by participating in two different intercomparison exercises organised by ERA and CSN and, in both cases, we the results were satisfactory. The minimum detectable activity was 0.6 Bq/L, which was a suitable value for analysing environmental water samples, one hundred times below the normative limit (100 Bq/L) for drinking water.

Our study confirmed that waters analysed have low tritium content. Most of the samples analysed (rain water, mineral water, tap water and river water) presented activities lower than the MDA. Some samples, mainly those from the Ebro river and the tap water from this river showed higher activities than the rest of the samples analysed (between 0.71 and 6.44 Bq/L), although they were still a long way from the limit established by Spanish legislation for waters intended for human consumption (100 Bq/L). So it can be concluded that the Nuclear Station of Ascó does not significantly affect the tritium levels in the river, so this water is appro-

priate for human consumption after treatment.

5. References

ASTM D 4107-98, 2002: Standard Test Method for Tritium in Drinking Water.

Baeza A., Díaz M., García E., Miró C., 2002. Influence of interbasin transfers between the Alcántara and Guadiloba reservoirs on the radiological quality of the drinking water of the city of Cáceres. J. Radioanal. Nucl. Chem. 252, 441-449.

Curie L.A. 1968 Limit for qualitative detection and quantitative determination. Application to Radiochemistry. Anal. Chem. 40, 3, 586-593.

Dapeña C., Panarello H.O., 2004. *Composición isotópica de la lluvia de la lluvia de Buenos Aires. Su importancia para el estudio de los sistemas hidrológicos Pampeanos*. Revista Latino-Americana de Hidrogeología 4, 17-25.

Gröning M., Rozanski K., 2003. Uncertainty assessment of environmental tritium measurements in water. Accred Qual Assur. 8, 359-366.

Hisamatsu S., Takizawa Y., Itoh M., Ueno K., Katsumata T., 1989. Fallout ^3H in human tissue at Akita, Japan. Health Phys. 57, 4, 559-563.

Kaiholo L., 1993. Glass vial background reduction in liquid scintillation counting. Sci. Total Environ. 130-131, 297-304.

Kaiholo L., 2000. Radionuclides identification in liquid scintillation alpha spectroscopy J. Radioanal. Nucl. Chem. 243, 2, 313-317.

OIEA-RLA/8/031, 2001. *Manejo integrado y Sostenible de los recursos hídricos subterráneos en América Latina. Proyecto regional del OIEA-RLA/8/031.*

Pujol LL., Sánchez-Cabeza J.A., 1997. *Radiactividad del agua superficial y los sedimentos en la cuenca del Ebro. Utilización del tritio como radiotrazador en el tramo catalán.* Radioprotección 15, 95-103.

Pujol LL., Sánchez Cabeza J.A., 1999. *Optimisation of liquid scintillation counting conditions for rapid tritium determination in aqueous samples.* J. Radioanal. Nucl. Chem. 242, 391-398.

Pujol LL., Sánchez-Cabeza J.A., 2000. *Natural and artificial radioactivity in surface waters of the Ebro river basin (North-east Spain).* J. Environ. Radioact. 51, 181-210.

Pujol LL., 1996. Tesis Doctoral: *Radiactivitat del agua superficial y los sedimentos en la cuenca del Ebro. Utilización del tritio como radiotrazador en el tramo catalán.* Facultat de Ciències, Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona.

Real Decreto 1744/2003, del 9 de diciembre, por el que se regula el proceso de elaboración, circulación y comercialización de aguas de bebida envasadas, BOE núm. 312, 30 de diciembre del 2003, 46524.

Real Decreto 140/2 003, del 7 de febrero, por el que se establece los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, BOE núm. 45, 21 de febrero del 2003, 7228.

Scäfer I., Hebert D., Zeiske U., 2000. *On low level tritium measurements with LSC Quantulus.* Appl. Radiat. Isot. 53, 309-315.

http://www.npl.co.uk_lsuf_2003_lsc_cocktail_development_and_evolution.pdf
Jock Thomson, Global Product Manager Cocktails & Vials, [September 2005].

UNE 73350-3: *Norma española: Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Equipos de medida. Parte 3: Centelleo líquido.* (UNE 73350-3:2003).

UNSCEAR, 1982: *Sources and effects of ionising radiation: sources and biological effects.* Report to the General Assembly, with Annexes, United Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. UN, New York, 1993.

Vallés M.I., 1994. Tesis Doctoral: *Desarrollo de metodologías de análisis de la radiactividad en aguas. Aplicación a aguas de bebida.* Departamento de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Barcelona.

Villa M., Manjón G., 2004. *Low-Level measurements of tritium in water.* Appl. Radiat. Isot., 61 319-323.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

3.1.2. Measurements of radioactivity in bottled drinking water in Spain

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

Applied Radiation and Isotopes 65 (2007) 1165-1172



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Radiation and Isotopes

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apradiso



Measurement of radioactivity in bottled drinking water in Spain

M. Palomo, A. Peñalver, F. Borrell, C. Aguilar*

Unitat de Radioquímica Ambiental i Sanitària, Universitat Rovira i Virgili

Edifici CTT-FURV, Av. Països Catalans 18, 43007 Tarragona (Spain)

*Corresponding author. Tel: (+34)977 558629; Fax: (+34)977 558 446

e-mail address: carne.aguilar@urv.cat

Abstract

The radioactive parameters in the Spanish regulations on water intended for human consumption (law decree 140/2003) have been determined in thirty different brands of some of the most common bottled mineral waters produced and consumed in Spain. These waters are not included in this legislation but if their consumption increases, the dose of radiation in the population may also increase.

After gross alpha activity, gross beta activity, gross beta without potassium contribution and tritium activity had been determined, only a few samples (16% of the samples analysed) were over the normative limit for gross alpha activity (0.1 Bq/L), whereas all the samples were below the normative limits for the other parameters. For samples with high gross alpha activity values, ^{226}Ra and ^{224}Ra were determined. The values were between 0.01 and 1.52 Bq/L, and between 0.01 and 0.38 Bq/L, respectively, so alpha activity should be considered to be of natural origin.

Key words: Bottled mineral water, radioactivity, gross alpha, gross beta, tritium.

1. Introduction

In most European countries, there is an increasing tendency to replace surface water with commercial mineral water from different springs for consumption purposes. However, this involves an increased risk of finding natural radionuclides in the water, predominantly of the uranium-radium decay series, with an ac-

tivity concentration that depends on the origin of the water and which, therefore, can vary considerably. Thus, it is important to know the occurrence of source-rock materials containing elevated levels of radionuclides if the physical and geochemical processes that concentrate radionuclides are to be understood (WHO, 2004). This is related to the possible radioactive

impact of the water. In this respect, it should be pointed out that new regulations have appeared about water intended for human consumption in the European Union and elsewhere (Wisser, 2003).

In 1998, the European Community issued directive 98/83/CE on the quality of water intended for human consumption. It dealt with microbiological, chemical and radioactive aspects. In Spain, the health criteria governing water quality for human consumption were published in 2003 in decree N^o 140/2003. This decree established the highest permissible values of some radioactive parameters, as gross alpha (0.1 Bq/L), gross beta without potassium contribution (1 Bq/L), and tritium activity (100 Bq/L) (RD 140/2003, 2003). However, specific national and international regulations for bottled mineral water state that it need not be subject to any form of radioactivity control. Despite this, and because the consumption of these waters is increasing, their quality should be strictly controlled. Among the parameters to be controlled, radioactivity levels need to be determined so that it can be guaranteed that the population is only subject to low doses of radioactivity (Dueñas *et al.*, 1997).

The bibliography contains some studies which evaluate the radioactive content of bottled mineral waters. For example, Cooper *et al.*, (1981) determined the activity concentration for ²²⁶Ra, ²²⁸Ra and ²¹⁰Po in Australian bottled mineral water and concluded that some brands of water contain activity levels exceeding the limits recommended by Australian regulations

for drinking water. Martín Sánchez *et al.*, (1999) determined some radioactive parameters for bottled mineral waters from Spain and their results revealed that some waters had gross alpha and gross beta concentrations that were above the reference levels set by the CSN (*Consejo de Seguridad Nuclear*), the Spanish Nuclear Regulatory Organization. Dávila *et al.*, (2002) determined the beta activity content in Mexican bottled waters and found values below the levels permitted by Mexican regulations.

So far, no exhaustive study has been made in which all the parameters established by current Spanish legislation for water intended for human consumption (not including bottled mineral waters) (RD 140/2003), gross alpha, gross beta and tritium, have been evaluated for bottled mineral waters from Spain, even that they can contribute in a important way to the radioactivity of the population. Therefore, the aim of this paper was to determine these parameters in thirty different brands of the most commonly sold and consumed bottled drinking water in Catalonia (Spain), with the aim of testing their radiological quality.

2. Experimental procedure

Mineral bottled water samples selected for this study are some of the most commonly produced and consumed bottled waters in Catalonia and they were all purchased from local supermarkets in the area of Tarragona.

First, the conductivity of each sample had to be measured, because the sample

volume needed to measure the gross alpha and gross beta activities depends on it. Conductivity can be related to salinity and, in turn, to the dry residue obtained for each water sample. In the method used in our laboratory, we controlled the surface density to ensure a value below 2 mg/cm² for those samples in which the gross alpha activity was measured and a value below 25 mg/cm² for the samples in which the gross beta activity was measured. The conductivity was measured with a conductimeter (Crison, Barcelona, Spain).

2.1. Gross alpha activity

To measure the gross alpha activity, we used a zinc sulphide ZnS scintillator counter (photo multiplier tube and base pre-amplifier, model 2000 Canberra, USA), with a voltage of 0.76 KV. A solution of ²⁴¹Am with a nominal activity concentration of 4.68 ± 0.41 KBq/g provided by Amersham International plc (Buckinghamshire, England) was used to determine the alpha detection efficiency. This standard certified solution was used to prepare a planchet containing ²⁴¹Am with an activity of 100 Bq, which was used for monthly calibration. The background of each detector was determined by counting an empty planchet for 5000 minutes.

To determine gross alpha activity, all the samples were passed through a 45 µm internal diameter Whatman filter (Maidstone, England) before analysis to remove suspension material. Samples were acidified to pH 1 by adding HNO₃ 65% from Merck (Germany).

The first stage of the experimental procedure was to take aliquots of each sample, ranging between 5 and 25 mL, depending on their conductivity. Then, sample was evaporated at a controlled temperature (50°C) to a few millilitres on a hot plate and transferred to a striated stainless steel planchet with an internal diameter of 5cm, supplied by Tecnasa (Madrid, Spain).

This was evaporated to dryness under an infrared lamp. The sample was kept in a desiccator for two days and then weighed and counted. The counting was performed for two cycles of 1000 minutes and the alpha activity was calculated by averaging the results.

2.2. Gross Beta activity

Beta activity was counted with an alpha/beta counter of low background multiple detector type (Model HT-1000 Canberra, USA), with a voltage of 1550 V. The background of each detector was determined by counting an empty planchet for 900 minutes and monthly calibration was performed by using one planchet containing ²⁴¹Am with an activity of 100 Bq and another planchet of ⁹⁰Sr/⁹⁰Y with an activity of 100 Bq. These planchets were prepared from certified solutions of ²⁴¹Am (4.68 ± 0.41 KBq/g) and ⁹⁰Sr/⁹⁰Y (4.75 ± 1.5 KBq/L), both standards provided by Amersham International plc (Buckinghamshire, England).

The sample was prepared in the same way as reported above for gross alpha activity, but with initial sample volumes ranging from 50 to 250 mL, depending on the conductivity of the samples. Then the

sample was evaporated to a few millilitres, transferred to a striated stainless steel planchet and evaporated to dryness under an infrared lamp. The sample was kept in a desiccator for two days and then weighed and counted. Beta counting was determined by averaging the results obtained from two cycles of 1000 minutes.

2.3. ^{40}K activity

In the first step, the concentration of potassium was measured. Then, the ratio between natural and radioactive potassium (^{40}K) was used to determine the potassium activity. Standard solutions of potassium were prepared at different concentration levels (0 to 5 mg/L of potassium) using KCl standard solution and deionized water. NaCl was added to a final concentration of 250 mg/L in all the standards to eliminate possible interferences by other cationic species which may be in the samples. KCl and NaCl standard solutions of 1000 mg/L were supplied by Merck (Darmstadt, Germany). Potassium concentration was measured with a flame photometer (Jenway, Model PFP7, UK). A calibration curve was obtained by plotting the emission intensities as a function of potassium concentration.

Samples were prepared as the standards by adding 25 mL of the sodium standard with a final concentration of 250 mg/L, 50 mL of the sample and deionized water to get a final volume of 100 mL. Then, the flame photometer and the calibration curve obtained for the standard samples were used to measure the potassium concentration.

2.4. Tritium activity

Tritium (^3H) is a radioactive isotope that emits low energy beta particles, with a maximum energy of 18.6 KeV. Its activity was measured using a Quantulus 1220TM ultra low level liquid scintillation counter (LSC) (Turku, Finland). The tritium detection efficiency was determined by a dilution of 100 Bq/L of a calibrated solution of ^3H provided by CIEMAT (Madrid, Spain), with a nominal activity concentration of 10 ± 0.089 Bq/mg.

Samples were distilled before they were measured by liquid scintillation to eliminate possible interfering compounds. Distillation was performed by adding 0.1 g of KMnO_4 and 1 g of NaOH, both supplied by J. T. Baker (Debenture, Holland), to a volume of 100 mL of the water samples. An aliquot of 8 mL of the second 10 mL distilled fraction was placed in a 20 mL polyethylene scintillation vial supplied by Sarstedt (Nümbrecht, Germany), and this was mixed with 12 mL of scintillator cocktail, Optiphase HisfaseTM 3, supplied by Wallac (Turku, Finland). Before distillation, all the samples were passed through a 45 μm internal diameter filter to remove suspension material. The counting time was 500 min with two repetitions for each sample.

2.5. Radium activity

^{226}Ra and ^{224}Ra were determined using a procedure that was described by Vallés in 1994. First, carriers of BaCl_2 and $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, both supplied by J. T. Baker (Debenture, Holland) and Probus (Barcelona, Spain), respectively, were added to

the sample to precipitate Ba(Ra)SO₄. Then, after the precipitate had been acidified with H₂SO₄ provided by J. T. Baker (Debenture, Holland), the precipitate was dissolved. The next step was to add ethylenediaminetetraacetic acid EDTA, and acetic acid, both supplied by J. T. Baker (Debenture, Holland), to reprecipitate Ba(Ra)SO₄. After two days, the activity of the radium radioisotopes (²²⁴Ra and ²²⁶Ra) in the precipitate was measured with a ZnS scintillator counter. The sample was counted 10 days later in order to determine the contribution of only ²²⁶Ra (T_{1/2}= 1600 years) since in this period of time ²²⁴Ra totally disintegrates (T_{1/2}= 3.6 days).

2.6. Samples of proficiency test

In order to validate the methods, we analysed two samples provided by certified institutions. They were both water samples with a known concentration of gross alpha activity, gross beta activity and tritium activity that had been established by the reference laboratory. One of the samples was provided by Environmental Resources Associates (ERA) from USA with a certified activity. The other was provided by the *Consejo de Seguridad Nuclear* (Nuclear Safety Council) (CSN) from Spain, and contained the gross beta without the ⁴⁰K contribution. In both cases, three aliquots of the original samples were analysed for each parameter evaluated.

3. Results and discussion

The current legislation for bottled mineral waters in Spain (R.D. 1744/2003) set maximum values for the indicative dose

(0.1 mSv/year) and tritium activity (100 Bq/L). However, so far, no exhaustive study has evaluated all the radiochemical parameters established by the law on water intended for human consumption (R.D. 140/2003). Bottled mineral waters are increasingly consumed nowadays, so studies should be made to guarantee that their level of radioactivity is low and, consequently, that their consumption is not expected to harm health.

Thirty different brands of bottled mineral waters (still water and sparkling water) from the east and the centre of Spain were selected for this study. Only the most commonly consumed bottled waters in Catalonia were selected. Figure 1 shows the source locations for the bottled waters selected.

The parameters analysed were the gross alpha activity, gross beta activity, gross beta without ⁴⁰K contribution and tritium activity. Two bottles of each brand were analysed for each parameter. Moreover, for those samples whose gross alpha activity was higher than the normative limit (R.D. 140/2003), the activity of ²²⁴Ra and ²²⁶Ra was also evaluated.

3.1. Validation

The procedures and detection systems used to determine the radiochemical parameters are shown in Table 1. The procedures for determining the gross beta activity and beta activity without potassium contribution are based on the Spanish norm (UNE73311-4 (2003) and UNE 3340-2 (2003)), respectively, and the procedures for determining the alpha and tritium acti-

city are the ones that are most commonly used in the bibliography (Vallés, 1994; Pujol, 1996).

The table also shows the efficiency, the background activity and the minimum detectable activity (MDA). As can be observed, the MDA values were sufficient to

determine activity concentrations at levels lower than the normative limits established by R.D. 140/2003 for drinking water (0.1 Bq/L for gross alpha activity, 1 Bq/L for beta activity without ⁴⁰K contribution and 100 Bq/L for tritium activity).



Figure 1. Map of Spain showing the source areas of the bottled mineral waters analysed. The sampling points are: (1) Tarragona, (2) Barcelona, (3) Girona, (4) Pyrenees/France, (5) Huesca, (6) Zaragoza, (7) Teruel, (8) Segovia, (9) Soria, (10) Cuenca, (11)Valencia, (12) Albacete, (13) Jaén, (14) Granada and (15) Toledo.

Table 1. Analytical procedures, efficiency, background and maximum detectable activity (MDA) of the methods used to measure radionuclides in waters

Assay	Radiochemical procedure	Detector	Efficiency (%)	Background (cpm)	MDA (Bq/L)
Gross alpha	Evaporation in a planchet	ZnS Scintillation detector	41	0.004	0.03
Tritium	Distillation	Liquid Scintillation detector	28	0.300	0.76
Gross beta*	Evaporation in a planchet	Gas-flow proportional detector	42	0.750	0.04
²²⁶ Ra	Co-precipitation with Ba(SO ₄) ₂	ZnS Scintillation detector	47	0.004	0.006

*Gross beta without potassium contribution has the same parameters values that gross beta.

The first step in this study was to validate the methods developed (gross alpha, gross beta and tritium) by participating in two different proficiency tests, one of which was organised by Environmental Resource Associates (Arvada, CO, United States), and the other by the *Consejo de Seguridad Nuclear* (Madrid, Spain).

Both institutions provided water samples with an unknown certified activity concentration of gross alpha, gross beta and tritium (see Table 2). The sample pro-

vided by CSN also contained beta activity without ^{40}K contribution, which was also a parameter in this study, so a certified value was also given. In both cases and for every parameter, samples were prepared and measured in triplicate by the methods developed in our laboratory. The methods were evaluated by averaging the results obtained (Table 2).

CSN used the Z-score test to evaluate the results provided by the various laboratories that participated in the exercise.

Table 2. Results obtained in the intercomparison exercises organized by Environmental Resource Associates (ERA) from United States, and by Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) from Spain.

Samples		Certified activity values (Bq/L)	Obtained activity values (Bq/L)	Z
Gross alpha	ERA	1.37 ± 0.34	1.02 ± 0.15	1.01
	CSN	0.09 ± 0.02	0.07 ± 0.02	0.74
Gross beta	ERA	1.26 ± 0.18	0.96 ± 0.002	1.66
	CSN	1.33 ± 0.23	1.47 ± 0.06	0.60
Beta excluding ^{40}K and ^3H	ERA	n.i.*	n.i.*	n.i.
	CSN	0.81 ± 0.11	1.03 ± 0.07	2.11
Tritium	ERA	90.30 ± 9.00	90.30 ± 0.90	0.00
	CSN	10.10 ± 1.20	10.80 ± 0.70	0.50

The uncertainty is calculated using a confidence level of 95% (K=2).
 n.i.= parameter not included in this exercise.

This test evaluates the experimental result by using the certified result and the uncertainty associated with it in such a way that if Z is above 3, the laboratory has not applied a suitable analytical procedure; if Z is between 2 and 3, the laboratory should check the method developed, and if Z is below 2, the analytical procedure provides suitable results.

For the ERA intercomparison exercise, warning limits and control limits were established in accordance with USEPA's guidelines. To compare the CSN and ERA

intercomparison exercises, our laboratory used the Z test in both.

Table 2 shows the results obtained and the corresponding Z values for each parameter. As can be observed, Z was below or near 2 for all the parameters tested, which indicates that the methods developed provided satisfactory results. The methods developed in our laboratory for determining gross alpha activity, gross beta activity and tritium activity were validated, so they can be used to evaluate the parameters established by the regulation gover-

ning waters intended for human consumption (R.D. 140/2003).

3.2. Gross alpha activity

Table 3 shows the gross alpha activity values obtained for all the analysed samples, which were grouped in the table ac-

ording to their geographic origin. The sparkling-water brands are grouped at the bottom of the table and marked in grey to distinguish them from the still-water brands.

Table 3. Gross alpha activity values obtained for the bottled mineral waters analysed by a ZnS scintillator counter. The brands in bold presented gross alpha activities over the normative limit (0.1Bq/L). The uncertainty was calculated using a confidence level of 95% ($k=2$).

Map Point ¹	Brands	Source	Gross alpha activity (Bq/L)
1	Cardó	Benifallet (Tarragona)	< MDA
2	Montserrat	St.Esteve de Palautordera	< MDA
2	Viladrau	Montserrat (Barcelona)	< MDA
3	Agudes	Arbúcies (Girona)	0.04 ± 0.02
3	Aquarel	Arbúcies (Girona)	0.43 ± 0.06
3	Auchan	St.Hilari Sacalm (Girona)	0.04 ± 0.03
3	Font d'or	St.Hilari Sacalm (Girona)	0.26 ± 0.04
3	Font Vella	St.Hilari Sacalm (Girona)	0.21 ± 0.04
3	Ribes	Ribes de Freser (Girona)	< MDA
4	Montcalm	Valle Auzat (Pirineos)	< MDA
4	Evian	Evian (Francia)	< MDA
4	Vittel	França	0.05 ± 0.03
5	Ribagorza	Graus (Huesca)	< MDA
5	Veri	Valle Benasque (Huesca)	< MDA
6	Aguila	Cariñena (Zaragoza)	0.07 ± 0.04
6	Fonte Cabras	Jaraba (Zaragoza)	0.08 ± 0.05
7	Bona	Fuen Mayor (Teruel)	0.05 ± 0.02
8	Bezoya	Segovia	< MDA
9	Montepinos	Soria	0.04 ± 0.02
10	Liviana	Cuenca	< MDA
10	Solan de	Beteta (Cuenca)	0.05 ± 0.02
11	Primavera	Requena (Valencia)	< MDA
12	Blanca	Angosto (Albacete)	< MDA
13	Dia	Fuente Blanca (Jaén)	< MDA
14	Lanjaron	Lanjaron (Granada)	< MDA
3	Vichy	Caldes de Malavella (Girona)	0.21 ± 0.12
3	San Narciso	Caldes Malavella (Girona)	0.86 ± 0.21
3	Fonter	Amer (Girona)	0.04 ± 0.02
11	Primavera gas	Requena (Valencia)	< MDA
15	Valtorre	Manantial Valtorre (Toledo)	0.04 ± 0.02

¹See Figure 1

The samples in bold are those whose gross alpha activity values are higher than the normative limit established by the R.D 140/2003 (0.1 Bq/L). As can be observed, the gross alpha activity measured was lower than the MDA value (0.03 Bq/L) for 43 % of the analysed samples. The activity values of the rest of the samples, 57%, were higher than the MDA, and in this group some brands (16% of the total) were over the normative limit for alpha activity (0.1 Bq/L), with activity values between 0.14 and 0.86 Bq/L.

These samples are from Girona (north of Catalonia), the north-east of the peninsula, where the predominant rocks are of marine origin, principally limestone, marls, clays and calcareous formations (Amorós *et al.*, 1979). These high values, then, could be associated with the geology of the spring because the migration of radionuclides from the soil to the ground water largely depends on soil properties and the hydrogeology of the site (Vallés, 1994, Ortega *et al.*, 1996).

The aquifers from that region are principally made up of granitic rocks, which contain uranium. This may be the reason why radium and other radionuclides from the natural chain of uranium disintegration are present. Although most of the samples from the area of Girona gave gross alpha activities higher than 0.1 Bq/L, there were two brands (Auchan and Agudes) which gave lower values. This variation in concentrations may depend on the length of time each well was pumped for, the amount of water pumped, whether the water was treated before being bottled

and the relative depths of the wells if more than one well was used (Kralik *et al.*, 2003).

Since the aquifers are in a granite area consisting of uranium and radium is one of its descendents, the next step was to determine the radium activity in order to find a possible relationship between the geology and the radioactive content of the samples. To do so, we used the method described in the experimental section, which separated radium by coprecipitation and measured it with a ZnS detector. With this method, the activity for two different radium isotopes, ^{224}Ra and ^{226}Ra , was determined. The radium activity values of the samples that had a high gross alpha activity for ^{226}Ra ranged between 0.01 and 1.52 Bq/L, and for ^{224}Ra they were between 0.01 and 0.38 Bq/L. On the other hand, the radium activity of those samples whose gross alpha activities were lower than the normative value was lower than MDA (0.006 Bq/L).

The results for radium isotopes were similar to those reported by other authors. Vallés *et al.*, 1994 and Ortega *et al.*, 1996 measured ^{226}Ra in thermal waters from the spring of Caldes de Malavella (Girona), and found activity values between 0.96 and 0.86 Bq/L. In our study, the samples with highest radium activities were Narciso and Vichy, which also come from the springs of Caldes de Malavella. Their values for ^{226}Ra were of 1.52 ± 0.07 Bq/L and 0.04 ± 0.01 Bq/L, respectively.

To corroborate the results obtained by ZnS for the radium isotopes, LSC was also determined. The Quantulus system makes

it possible to obtain the alpha spectrum and some authors have used it to determine the gross alpha activity, since the alpha emitting nuclides present in the sample can be identified from the spectra. The spectrum obtained for one of the samples which gave the highest gross alpha activity, Aquarel, is shown in Figure 2.

As can be observed, the spectrum showed a broad peak characteristic of ^{226}Ra , according to their energy, in which several isotopes, which are descendent of

^{226}Ra , can be recognised ^{222}Rn and ^{214}Po . This spectrum is similar to the alpha spectrum for bottled mineral water that De Lourdes obtained previously for Dávila *et al.*, 2002.

Some studies in the bibliography show a relationship between the activity concentration for such radioisotopes as radium, and the content of salts dissolved in the water. To determine whether the relation was linear for the samples studied, we measured the conductivity of all of them.

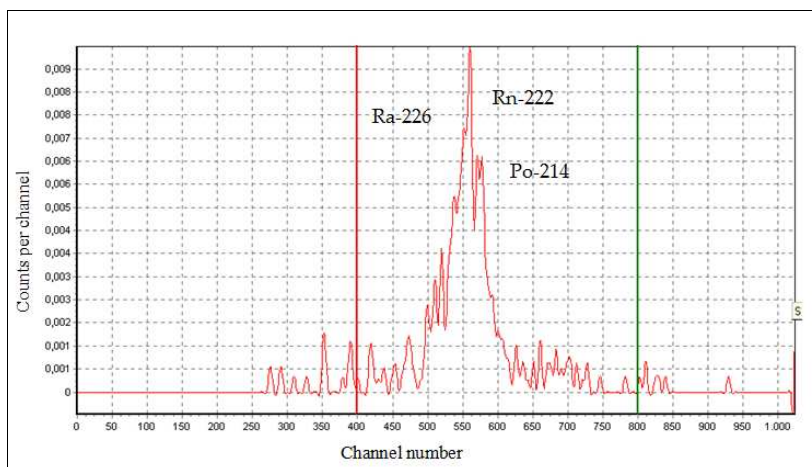


Figure 2. Aquarel alpha spectra of radium-containing water in an LSC cocktail Optiphase Hisafe 3. Radium was in equilibrium with its short-lived daughters. This spectrum indicated the presence of radon in the sample.

No clear correlation could be observed between the chemical and physical parameters, and radioactivity, except in the most mineralised waters. In general, the samples that presented a high conductivity and high dry residue, also presented a high alpha activity. For example, Vichy and San Narciso waters, with conductivity values of $3040 \mu\text{S}/\text{cm}$ and $2890 \mu\text{S}/\text{cm}$, respectively, had high alpha activities (see Table 3). These samples also showed a

positive correlation between salinity and radium concentration. Conductivity is related to the salinity of the waters; an increase in the salinity of the water enhances the solubility of radium from the rocks, thus increasing the alpha activity in the waters from the spring. The results obtained in this study agree with those previously reported by Ortega *et al.*, (1996), and show this relation between the

high salinity and the high alpha activity in waters from the same region of Girona.

3.3. Gross beta activity

Gross beta activity is the measurement of activity caused by beta emitters. Tritium is excluded since it cannot be detected under the conditions used for measuring gross beta activity. It should be pointed out that ^{40}K , a natural beta isotope of potassium (the most important contribution in environmental samples) makes a contribution to the gross beta activity measurement. Because the ratio between ^{40}K and stable potassium is fixed, it is recommended that potassium be chemically analysed and its activity subtracted from gross beta activity. The activity caused by ^{40}K can then be calculated using a factor of 27.6 Bq of beta activity per gram of total potassium (WHO, 2004). In our study, total potassium was determined by using a flame photometer.

The values obtained for the gross beta activity and beta activity without the ^{40}K contribution, for all the bottled water studied, are shown in Table 4. The gross beta activities obtained were lower than the MDA (0.04 Bq/L) for 93.3% of the samples analysed. For the rest of the samples (6.7%), the values were between 1.84 and 2.28 Bq/L. The Spanish normative governing water intended for human consumption (R.D. 140/2003) established that the contribution of ^{40}K has to be subtracted from gross beta activity and the maximum value allowed is 1 Bq/L. The ^{40}K activity can be calculated using the following expression (UNE 73340-2 (2003)):

$$\text{Activity } ^{40}\text{K} (\text{Bq} / \text{L}) = 0.02769 \cdot [\text{K}] (\text{mg} / \text{L}) \cdot \frac{E_k}{E \cdot f_b}$$

where the parameters used are: [K] is the potassium concentration in mg/L; E_k is the ^{40}K counting efficiency; E is the beta counting efficiency in the proportional detector; and f_b is the $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ absorption factor in the stainless planchet in the gross beta measurement.

Table 4 shows that only 3.3% of the samples presented beta activities over the MDA, in comparison to the 6.7% obtained when the ^{40}K was included in the gross beta activities.

Only two of the brands analysed presented elevated beta activities: Vichy and San Narciso, which had values of 1.84 Bq/L and 2.67 Bq/L, respectively. These samples also had conductivity values of 3040 $\mu\text{S}/\text{cm}$ and 289 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectively. Figure 3 shows the relationship between beta activity and conductivity for the mineral waters analysed. It can be observed that San Narciso and Vichy presented high conductivities (high Salinity) and high activities (beta and alpha), and that at low salinities, gross beta activities were lower.

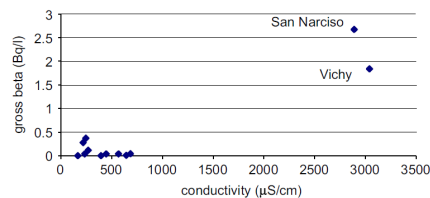


Figure 3. Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) vs gross beta activity (Bq/L).

These results agree with those reported by Ortega *et al.*, 1996 and Vallés 1994, which showed the same relationship between conductivity and activity. High

salinity favours the solubility of the metals in the waters, as is the case of radium discussed in section 3.2.

Table 4. Gross beta activities and beta activities excluding ^{40}K , obtained for the bottled mineral waters analysed by an alpha/beta proportional counter. The uncertainty was calculated using a confidence level of 95% ($K=2$).

Map point ¹	Brands	Gross beta activity (Bq/L)	Beta activity without ^{40}K (Bq/L)
1	Cardó	< MDA	< MDA
2	Montseny	< MDA	< MDA
2	Viladrau	0.28 ± 0.03	0.25 ± 0.03
3	Agudes	< MDA	< MDA
3	Aquarel	0.37 ± 0.02	0.34 ± 0.03
3	Auchan	< MDA	< MDA
3	Font d'or	< MDA	< MDA
3	Font Vella	< MDA	< MDA
3	Ribes	< MDA	< MDA
4	Montcalm	< MDA	< MDA
4	Evian	< MDA	< MDA
4	Vittel	< MDA	< MDA
5	Ribagorza	< MDA	< MDA
5	Veri	< MDA	< MDA
6	Aguila	< MDA	< MDA
6	Fonte Cabras	< MDA	< MDA
7	Bona	< MDA	< MDA
8	Bezoya	< MDA	< MDA
9	Montepinos	< MDA	< MDA
10	Liviana	< MDA	< MDA
10	Solan de Cabras	< MDA	< MDA
11	Primavera	< MDA	< MDA
12	Blanca	< MDA	< MDA
13	Dia	< MDA	< MDA
14	Lanjaron	< MDA	< MDA
3	Vichy	1.84 ± 0.11	0.40 ± 0.13
3	San Narciso	2.28 ± 0.12	0.88 ± 0.17
3	Fonter	< MDA	< MDA
11	Primavera gas	< MDA	< MDA
15	Valtorre	0.12 ± 0.02	< MDA

¹See Figure 1

3.4. Tritium

Tritium is a hydrogen radioisotope which has both artificial and natural origins. It is formed artificially, mainly in Pressurised Water Reactors producing electricity, and is a by product of the fission of uranium, which is the source of tritium in the environment. The natural cosmic contribution is smaller than the artificial contribution.

Therefore, this isotope is not usually found in spring waters, particularly if they are not affected by any external tritium contribution. However its determination is important, since it can be the indicator of an artificial contribution, and the Spanish legislation (R.D.140/2003) governing water intended for human consumption established a maximum activity of 100 Bq/L.

The results showed that only 16.7% of the samples analysed presented tritium activity over the MDA (0.6 Bq/L). For the rest of the samples, the activity oscillates between 0.7-0.99 Bq/L. These values were a long way from the value established for waters intended for human consumption (100 Bq/L).

4. Conclusions

Thirty different brands of bottled mineral water on sale in Catalonia have been examined for their radiochemical content. The analysis of gross alpha activity, gross beta activity without ^{40}K contribution and tritium activity provides fairly complete information on the radioactive characteristics of these waters.

Only 20% of the samples had an alpha activity higher than the normative limit

(0.1 Bq/L). A relationship was found between the radium content of these samples and the salts dissolved in the water.

In all the brands of bottled mineral water studied, the values of the beta radioactivity without ^{40}K contribution were below the level allowed by the Spanish regulation (1 Bq/L). The results obtained for ^3H activity were lower than the minimum detectable activity (0.6 Bq/L) for all the samples tested.

The data generated in this study provide the radiological characterisation of some brands of bottled mineral waters. The results show that although almost all the waters can be considered potable from a radiological point of view, it is advisable to regulate their radioactive content periodically and give to the consumer more detailed information about the activity concentration and dose of each brand. In this sense, a more exhaustive study involving the analysis of samples from different bottling dates will be useful to confirm that radioactivity levels in bottled drinking water are time constant.

5. References

Amorós J.L., García F.J., Aragón J, Ramírez E. and Simancas R. 1979. Ed. Anaya, Barcelona.

APHA 2005 American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition, New York.

Cooper, M.B, Ralph, B.J, Wilks, M.J. Natural radioactivity in bottled mineral water. Australian Radiation Laboratory, 1981, ARL-TR-036.

Dávila Rangel, J.I., López del Río, H., Mireles García, F., Quirino Torres, L.L., Villalba, M.L., Colmenero Sujo, L., Montero Cabrera, M.E. 2002. Radioactivity in bottled waters sold in México. *Appl. Radiat. Isot.* 56, 931-936.

Dueñas, C., Fernández, M.C., Liger, E., Carretero, J. 1997. Natural Radioactivity levels in bottled water in Spain. *Water Res.* 31, 8, 1919-1924.

Kralik C., Friedrich M., Vojir F. 2003. Natural radionuclides in bottled water in Austria. *J. Environ. Radioact.* 65, 233-241.

Martín Sánchez, A., Rubio Montero, M.P., Gómez Escobar, V., Jurado Vargas, M. 1999. Radioactivity in bottled mineral waters. *Appl. Radiat. Isot.* 50, 1049-1055.

Ortega, X., Vallés, I., Serrano, I. 1996. Natural radioactivity in drinking water in Catalonia (Spain). *Environ. Int.* 22, 1, 347-354.

Pujol 1996 Pujol, LL, Doctoral Thesis. Facultad de Ciencias, Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona 1996.

Real Decreto 1138/1990, de 14 de septiembre, por el que se aprueba la Reglamentación técnico-sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público. (Vigente hasta el 22 de febrero de 2003).

Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios

de la calidad del agua de consumo humano. BOE núm. 45, de 21 de febrero de 2003.

Real Decreto 1744/2003, de 19 de diciembre, por el que se modifica el Real Decreto 1074/2002, de 18 de octubre, por el que se regula el proceso de elaboración, circulación y comercio de aguas de bebida envasadas.

Samat, S.B, Green, S, Beddoe, H.A. 1997. The ^{40}K activity of one gram of potassium. *Phys. Med. Biol.* 42, 407-413.

UNE 73311-4 (2003) *Determinación del índice de actividad beta total en aguas mediante contador proporcional*

UNE 73340-2 (2003) *Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Métodos analíticos. Parte 2: Índice de actividad beta resto en aguas mediante contador proporcional.*

Vallés, I. 1994. Doctoral Thesis. Departamento de Química Analítica, Universidad de Barcelona, Barcelona.


Wisser, S. 2003. Thesis Doctoral: Balancing Natural Radionuclides in Drinking Water Supply. University in Mainz, Germany.

WHO 2004 Guidelines for Drinking water Quality. World Health Organisation, Geneva 2004, volum 1 197-209.

98/83/CE Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano [Diario Oficial L 330 de 5.12.1998].

3.1.3. Evaluation of different parameters affecting the liquid scintillation spectrometry measurements of gross alpha and gross beta index in water samples

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010



Evaluation of different parameters affecting the liquid scintillation spectrometry measurements of gross alpha and gross beta index in water samples

M.Palomo¹, M.Villa², N.Casacuberta³, A.Peñalver¹, F.Borrull¹, C.Aguilar^{1*}

¹Unitat de Radioquímica Ambiental i Sanitària, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, Spain

²Centro de Investigación, Tecnología e Innovación. Servicio Radioisótopos. Universidad de Sevilla, Spain

³Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals. Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona. Spain

*Corresponding author: carme.aguilar@urv.cat

Abstract

Liquid scintillation spectrometry is a straightforward technique for the evaluation of gross alpha and beta index providing in addition a low limit of detection. However, the quenching produced by high conductivity in samples and/or after pre-treatment can seriously affect both efficiency and alpha-beta interferences and its effect in quantification has to be evaluated. In this work it is studied to which extent the chosen method for the measurement can affect the quantification of gross alpha and beta indexes. In first place, to lower the limit of detection it was developed a simple method of pre-concentration. The applicability of the method has been analysed and validated through the measurement of water samples of different conductivity. Subsequently different methods were used to correct both the alpha/beta interferences and the quenching effects to evaluate whether it can be improve the results. It is found that the content of salts in the sample diminishes the accuracy of the final result and that interference and efficiency corrections due to quenching do not improve accuracy of the results within the precision assumed for a gross alpha and beta measurement technique.

Keywords: gross alpha, gross beta, river water, conductivity, quenching, interference, quantification.

1. Introduction

Gross alpha and gross beta determinations are indexes to rapidly provide a global characterization of the radioactive

content of a sample in order to decide if the analysis of specific radionuclides is required to further characterize the water [Rusconi *et al.* 2006]. In other words, this is

not an absolute determination of the radioactivity contents of the sample. This is the reason why relative determinations are obtained referred to a specific alpha or beta emitter. The alpha and beta emitters selected correspond to elements with emission energies coincident with the average energy of the radionuclides expected in the sample. Therefore, what we finally obtain is the average estimation of the alpha and/or beta content in the sample.

Up to date, the activity concentrations recommended by the normative for gross alpha and gross beta in drinking water are 0.5 Bq/L and 1 Bq/L, respectively [WHO 2004]. It is therefore necessary to get reliable methods for its determination in order to comply with the limits established. The most widespread screening methods for gross alpha and gross beta index determination, employ gas-flow proportional detector counting (GPC) and or ZnS scintillator counter techniques [ISO9696, 1991 and ISO9697, 1991]. Counting efficiencies from a GPC are obtained from a calibration curve, efficiency versus dry mass of sample, evaporated over a disk. The counting efficiency is usually obtained from the measurement of alpha and beta standards dissolved in water, together with increasing amounts of salt that are taken to dryness and weighted. The main disadvantage of evaluation of gross alpha and gross beta methods using ZnS or/and GPC counter are self attenuation problems that will lead to inaccuracies in the counting efficiency. Those inaccuracies increase in precipitates from high dissolved solid waters, due to inhomogeneous thicknesses

and differences of composition of the sample and the standards. These factors will affect mainly to alpha counting because it presents higher self attenuation [Dickesen et al. 2008].

Simultaneous measurement of gross alpha and gross beta activities in water samples by liquid scintillation counter (LSC) has proven to be an attractive alternative to GPC or ZnS scintillation [Sánchez-Cabeza and Pujol 1995, Rusconi et al. 2006]. In the last years LSC has played an important role in this field since it improves some of the performances of GPC and ZnS methods: It provides adequate sensitivity, minimum sample preparation time and operator intervention, lower counting times and lower costs than GPC and ZnS. Furthermore it avoids self attenuation problems in alpha spectrometry.

To help the determination of gross alpha and beta activities through LSC it is necessary a method of pre-concentration to be able to quantify the environmental levels. Different pre-concentration methods are used in the bibliography, such as slow evaporation of the sample at a controlled pH [Sánchez-Cabeza and Pujol 1995, Martín et al. 1999, Dávila et al. 2002, and Forte et al. 2007], or freeze-drying of the samples [Salonen and Hukkanen 1997 and Wisser et al. 2006].

One of the main drawbacks of the LSC measurements are the quenching effects, which affect the counting efficiency and the alpha-beta separation [Salonen and Hukkanen 1997]. Quenching effects in the measurement might appear due to either

the pre-treatment of the sample or a high content of salts. In the bibliography are found several approaches to the problem of quenching and interferences [Sánchez-Cabeza and Pujol 1998, Kleinschmidt 2004, Salonen 2006, Rusconi *et al.* 2006 and DeVol *et al.* 2007]. But little information is available regarding the influence of the application of these approaches to the calculation of alpha and beta index in real samples [Sánchez-Cabeza and Pujol 1995, Kleinschmidt 2004 and Ruberu *et al.* 2008].

Thus, the aims of the present work are: i) calibrate a liquid scintillation detector for an accurate gross alpha/beta determination, finding also an optimum pre-concentration method. This procedure was validated and applied to measure samples that presented a gross alpha and gross beta activities around the levels given in current legislation. Also, the results are compared to the ones obtained through alternative techniques (GPC and ZnS scintillation) and proficiency tests were performed ii) evaluate to which extent quenching and alpha/beta interference corrections affect to the accuracy and precision of a gross alpha/ beta determination and determine the importance of implement these corrections to the measurement of real water samples iii) once a measurement procedure was established, it was applied to samples with different conductivity levels (moderate and high) to evaluate their effect in the measurement of the activity.

Finally, the set up, validated and optimised, was compared to two different and independent procedures for LSC water

measurement; in order to observe the variability of the results between different methods, particularly in complex matrices.

2. Materials and Methods

2.1. Instrumentation and calibration

An ultra lowbackground Quantulus 1220™ liquid scintillation spectrometer from Perkin Elmer has been used for the measurements. Alpha/beta separation in this instrument is possible using a Pulse Shape Analyser (PSA), which allows the distinction between alpha and beta pulses [Sánchez-Cabeza and Pujol 1995].

The calibration was established evaluating the PSA discrimination system, quench effects and its influence in the PSA optimisation, standard solutions of an alpha and beta emitters were used. The alpha emitter was ^{241}Am with a certified nominal activity concentration of 4.7 ± 0.4 KBq/g provided by CIEMAT (*Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas*) in Madrid (Spain). ^{40}K was used as the beta emitter and it was prepared from a standard solution of 1 g/L of KCl supplied by Merck (Darmstadt, Germany). The ratio between ^{40}K and stable potassium is fixed using a factor of 27.6 Bq of beta activity per gram of total potassium [WHO 2004]. Liquid scintillation cocktail used in all the cases was Optiphase Hifase 3 supplied by Perkin Elmer and the polyethylene scintillation vials supplied by Sarstedt from Nümbrecht (Germany). The relationship between the sample and the scintillation cocktail used was 8.5:16 in all the standards and samples prepared.

To perform a simultaneous alpha/beta gross counting PSA alpha/beta discrimination system is used. Thereby, in this study, a pure alpha (^{241}Am) and a beta emitter (^{40}K) were separately measured and the interference between both spectra was determined for different PSA values. The optimum PSA (95) was selected to minimize total interference (τ). The expressions used to calculate $\tau\alpha$, $\tau\beta$ and τ values are obtained from Villa *et al.* (2003).

The counting windows (set to channels 400-800 and 500-1000 for alpha and beta windows, respectively) were chosen so that all alpha events (in the range 4-8MeV) and beta events (with energy values higher than 200 keV) were included [Rusconi *et al.* 2006]. The results obtained for this optimisation method are shown in Table 1.

The decrease of photons that reach the photomultiplier in a LS Counter is called quenching and this affects to counting efficiency and alpha/beta separation (Pates *et al.* 2002). For this reason the quenching degree in the sample must be quantified. Quantulus 1220 uses the External Standard Quench Parameter (SQP (E)) to quantify the quench. The SQP(E) value is inversely correlated to the quenching degree of the sample: when quenching increases in the sample, the SQP (E) parameter lowers.

In order to have the right tools to quantify the quenching effect that might appear when measuring complex matrices, an exhaustive evaluation of the efficiency behaviour is necessary. The relationship between quenching degree and

efficiency decrease was found from standards solutions spiked with known amounts of alpha (^{241}Am) and beta (^{40}K) emitters. A set of five different quenching degrees standards were prepared for each radionuclide studied, using increasing amounts of 65% HNO_3 (0, 5, 10, 15 and 30 μL). The samples were measured at the PSA optimum obtained (95).

Table 1. Optimum counting parameters and total interference obtained for ^{241}Am and ^{40}K standards used in the SET UP 1 calibration by LSC to unquenched samples measure.

parameters	$^{241}\text{Am}/^{40}\text{K}$
$\tau\alpha$	0.026 ± 0.003
$\tau\beta$	0.013 ± 0.003
τ	0.038 ± 0.004
$\epsilon\alpha\%$	100 ± 3
$\epsilon\beta\%$	93 ± 2
PSA	95
windows	$\alpha = 400-800$ $\beta = 500-1000$
Bkg α cpm	0.15 ± 0.02
Bkg β cpm	2.61 ± 0.09

Figure 1 (a and b) shows the measured quenching level SQP (E) versus counting efficiency for both ^{241}Am and ^{40}K , obtained directly from the measurement of the quenched standards with no PSA discrimination. The curve efficiency versus quenching is usually fitted to a second order curve [Villa *et al.* 2003]. However, if quenching is low enough (beta counting efficiencies ranging from 96% to 57%); results can be fitted to a first order curve, which will lead to lower uncertainties, following;

^{241}Am :

$$\epsilon_{\alpha}(\%) = (-50 \pm 11) + (0.20 \pm 0.01) \text{SQP}(E); R^2 = 0.94 \dots (1)$$

^{40}K :

$$\epsilon_{\beta}(\%) = (-162 \pm 10) + (0.33 \pm 0.01) \text{SQP}(E); R^2 = 0.90 \dots (2)$$

According to the calibration curve, as the chemical quenching increases the counting efficiency for ^{40}K decreases faster than that for ^{241}Am and their efficiencies are clearly different. It can be seen that alpha efficiency counting, since is a monoenergetic emission, would only diminish with quenching if the measurement is affected by large levels of quenching (i.e. SQP (E) value of 700). However, beta counting efficiency, since it is a continuous spectrum, is more sensitive to the quenching effect, as it is observed in Figure 1. Therefore, beta efficiency decrease from $(93 \pm 1)\%$, for a sample without quenching, to $(57 \pm 1)\%$, for a sample with high quenching (i.e. SQP(E) value of 651).

On the other hand, in Figure 2 it is shown the dependence of the total interferences with increasing SQP (E) values, results can be fitted to a first order curve, which will lead to lower uncertainties in the activity calculation, as it is shown in,

$$\tau(\%) = (71 \pm 4) + (-0.088 \pm 0.006) \text{SQP}(E); \quad (3)$$

The increasing of total interference when quenching increases is due to a steady alpha interference increasing whereas beta interference slowly decreases [Pates *et al.* 1998, Villa *et al.* 2003]. Thus, optimum PSA for unquenched conditions would be different to optimum PSA for quenched samples and the total inter-

ferences would increase up to 50%, depending on the detector and the quenching degree. Therefore, in the following sections we will see how this fact affected to the activity calculation in real samples.

For alpha and beta assays called in this paper 'classical methods', a zinc sulphide (ZnS) scintillator counter (photo multiplier tube and base preamplifier, model 2000 Canberra, USA), with a voltage of 0.76 kV was used to measure the gross alpha activity. Gross beta activity was measured with a gas proportional counter (model HT-1000 Canberra, USA) at a voltage of 1550 V.

So far, we have described the SET UP 1; this will be validated for various quenching degrees using classical methods (previously validated by the ISO 17025:2005 [ISO/IEC 17025:2005]). As commented in the introduction, this method, once optimized and validated, will be compared with two different and independent procedures for measuring water LSC. Concretely, SET UP 2 for alpha and beta assays used a Quantulus 1220 and, calibration is done with ^{241}Am and ^{90}Sr . In the SET UP 3, a Quantulus 1220 and ^{241}Am and ^{90}Sr for the calibration are also used.

2.2. Pre-concentration procedures

Sample pre-concentration is one of the pre-treatment devoted to prepare the sample to measure gross alpha and gross beta in environmental samples. The matrix that will be used for this evaluation is Milli-Q water spiked with a known activity of ^{40}K (4.8 Bq). Using this matrix, different concentration procedures were checked (Ta-

ble 2). 100 mL of each sample were evaporated to dryness and then re-dissolved with a) 10 mL HNO₃ 0.1M, b) 8.5 mL HNO₃ 0.01M, c) 8.5 mL HCl 0.1M, d) 8.5 mL H₂O, e) 10 mL 0.05M HNO₃ and 8.5 mL of the dissolution transferred to the counting vial. In the rest of the methods 100 mL of the samples was evaporated to: f) 7.5 mL, then it was cleaned with 1 mL HNO₃ 0.1M and the final volume (8.5 mL) was transferred to the vial, g) the sample was evaporated to 8.5 mL and this volum was

transferred to the vial and h) the sample was evaporated to 10 mL and, only 8.5 mL of the sample was transferred. Three replicates of each solution were analyzed in order to establish repeatability; the reproducibility of each pre-concentration procedure was evaluated calculating the residual standard deviation (RSD). A RSD < 25% was considered to estimate the procedure acceptable to measuring the parameters evaluated.

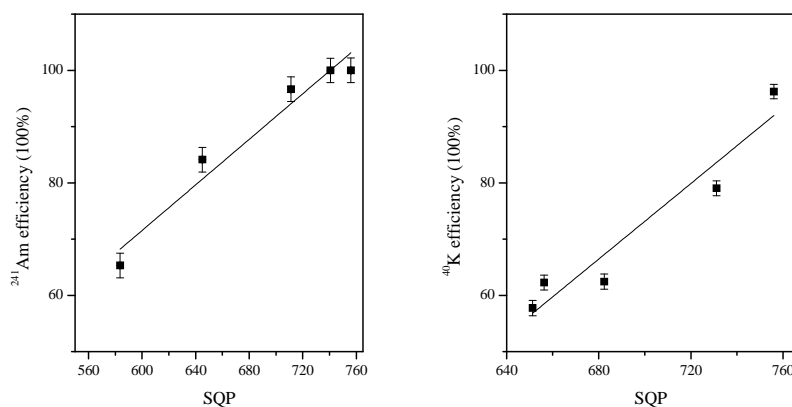


Figure 1. α and β efficiency as a function of SQP(E) value. This shows the measured quenching level SQP (E) versus counting efficiency for both ²⁴¹Am and ⁴⁰K, obtained directly from the measurement of the quenched standards with no PSA discrimination.

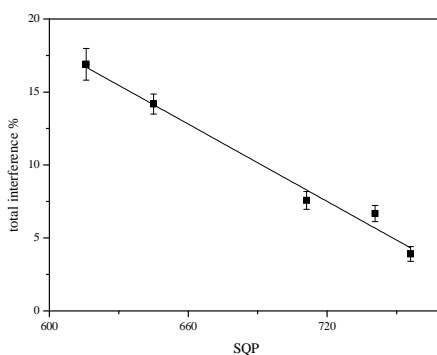


Figure 2. Total interferences, expressed in %, to a PSA parameter of 95, vs SQP (E) values obtained for different quenching degree.

Table 2. Quenching values (SQP(E)), recovery values obtained in the different pre-concentration procedures tested and residual standard deviation (RSD) have been obtained carrying out three repetitions of all the process for water samples spiked with a known activity concentration of ^{40}K .

Method	Description	SQP(E) ¹	RSD ²	Rqeff (%) ³	RSD ²
a	dryness + re-dissolution 10 mL 0.1 M HNO ₃	728.7	3.6	40.2	8.9
b	dryness + re-dissolution 8.5 mL 0.01 M HNO ₃	738.4	5.7	71.0	2.1
c	dryness + re-dissolution 8.5 mL 0.1 M HCl	733.3	3.2	75.8	3.2
d	dryness + re-dissolution 8.5 mL H ₂ O	748.5	11.8	60.5	19.5
e	dryness + re-dissolution 10 mL 0.05 M HNO₃⁴	755.3	3.4	76.6	3.1
f	Evaporation to 7.5 ml + 1 mL 0.1 M HNO ₃	742.8	2.2	53.8	16.5
g	Preconcentration to 8.5 mL	747.9	16.3	62.4	20.9
h	Preconcentration to 10 mL	736.9	6.1	58.9	7.8

¹ SQP(E): External Standard Quench Parameter

² RSD: Residual Standard Deviation % (n=3)

³ Rqeff%: chemical effective recovery (%)

⁴ procedure selected as optimum in our study

To evaluate the different preconcentration procedures Rq_{eff} is calculated. This parameter has been obtained from a spiked ^{40}K sample as follows,

$$Rq_{\text{eff}} = R_q \cdot \varepsilon_{\beta} (SQP) = \frac{cpm_{\text{sample}} - cpm_{\text{bkg}}}{A_{^{40}\text{K}} \cdot 60} \quad (4)$$

cpm_{sample} corresponds to the count rates per minute of the sample in the counting window, cpm_{bkg} corresponds to the count rates per minute of the background in the counting window, and $A_{^{40}\text{K}}$ is the spiked ^{40}K activity. Rq_{eff} includes the recovery from dissolution of the sample, but also, beta counting efficiency. For this reason, Rq_{eff} would provide information of ^{40}K recovery after the concentration method, together with ^{40}K counting efficiency that would depend on quenching effects.

2.4. Quantification of gross alpha and beta indexes

The quantification of gross alpha and beta indexes has been based on the activity calculation without any correction (there is neither quenching effect nor misclassi-

fication effect) and it is named as option A. The expressions for alpha and beta activities were as follows:

$$A_{\alpha} = \frac{cpm_{\alpha} - cpm_{\text{bkg},\alpha}}{V \cdot 60 \cdot Rq \cdot \varepsilon_{\alpha}} \quad (5)$$

$$A_{\beta} = \frac{cpm_{\beta} - cpm_{\text{bkg},\beta}}{V \cdot 60 \cdot Rq \cdot \varepsilon_{\beta}} \quad (6)$$

Where: cpm_{α} and cpm_{β} are the raw count rate (in minutes) in alpha windows and beta windows and $cpm_{\text{bkg},\alpha}$ and $cpm_{\text{bkg},\beta}$ are respectively alpha and beta background count rate (in minutes); V is the volume of the sample (mL) and Rq is the recovery of the procedure calculated in the section 3.1. Finally, ε_{α} and ε_{β} are respectively alpha and beta counting efficiency for an unquenched sample (Figure 1).

On the other hand, two different approaches were found in the bibliography, which consider the quenching effect and/or the misclassification effect. The option that takes into account the misclassification effect (spillover) in the sepa-

ration of alpha and beta events it was named as option B [Sánchez-Cabeza and Pujol 1995, Salonen 2006, DeVol *et al.* 2007].

$$cpm_{r,\alpha} = \frac{\alpha_o - \alpha_o \cdot \tau_\beta - \beta_o \cdot \tau_\beta}{1 - \tau_\beta - \tau_\alpha} \quad (7)$$

$$cpm_{r,\beta} = \frac{\beta_o - \beta_o \cdot \tau_\alpha - \alpha_o \cdot \tau_\alpha}{1 - \tau_\beta - \tau_\alpha} \quad (8)$$

where α_o and β_o are the net count rates of the sample in the counting window selected for alpha and beta respectively, τ_α and τ_β are the alpha and beta interferences when an alpha or beta emitter was measured [Villa *et al.* 2003], and $cpm_{r,\alpha}$ or $cpm_{r,\beta}$ are the real net count rates of the sample in the counting window corrected by the spillover. The real net count rates values, for alpha and beta, were used to calculate gross alpha and gross beta activities following the equations (5) and (6) modified as follows:

$$A_\alpha = \frac{cpm_{r,\alpha}}{V \cdot 60 \cdot Rq \cdot \varepsilon_\alpha} \quad (9)$$

$$A_\beta = \frac{cpm_{r,\beta}}{V \cdot 60 \cdot Rq \cdot \varepsilon_\beta} \quad (10)$$

Finally, as option C, we used the approach published by Ruberu *et al.* 2008. A quenching-efficiency calibration was performed, using the equations [1] and [2], to obtain the quenching dependent efficiency for each sample, $\varepsilon_{SQP\alpha}$ and $\varepsilon_{SQP\beta}$. Besides real net counts ($cpm_{r,\alpha}$ and $cpm_{r,\beta}$) are corrected by alpha/beta misclassification modifying equations from option B [9] and [10]. Therefore, with these ex-

pressions the influence of alpha/beta interferences and the quenching effect for the activity calculations are considered. Activity is calculated as:

$$A_\alpha = \frac{cpm_{r,\alpha}}{\varepsilon_{SQP\alpha} \cdot V \cdot Rq \cdot 60} \quad (11)$$

$$A_\beta = \frac{cpm_{r,\beta}}{\varepsilon_{SQP\beta} \cdot V \cdot Rq \cdot 60} \quad (12)$$

In this sense, SET UP 1 was validated using the option A and then, the results were compared with the other two options described above. On the other hand, in SET UP 2 option B was applied, efficiency was not corrected by quenching but alpha and beta counts were obtained after taking into account interference corrections (9) and (10). Finally, in SET UP 3, option C has been applied performing efficiency and alpha/beta interference corrections ((11) and (12)).

3. Results and discussion

3.1. Optimization of the pre-concentration process

Results of the different procedures are shown in Table 2 where reproducibility (using the RSD% value), the SQP (E) and the so-called *effective recovery* (Rq_{eff}) (%) for the different methods are presented.

In general, all procedures studied, shown in table 2, were reproducible since the deviation was low (RSD lower than 25%). However, in some cases (a, b and c) SQP(E) value pointed to the fact that samples presented certain quenching degree due to the used acid, which produces

a diminution in the effective recovery value. Since $R_{q\text{eff}}$ depends on both the chemical recovery and ϵ , when the sample was quenched ϵ (and hence $R_{q\text{eff}}$) decreases. This was the case of procedure a) with a high quenching value (SQP(E) of 728 ± 3). Quenching drifted the spectrum to lower channels and decreased counting efficiency resulting in an effective recovery, $R_{q\text{eff}}$, of $40 \pm 9\%$.

Other cases (d, f, g and h) used only water or just 1 mL of diluted acid. SQP(E) values pointed to lower quenching degrees; however, effective recoveries were lower than in other concentration because re-dissolution of the sample was not complete.

According to equations (1) and (2) and the quenching values obtained from the different concentration procedures (Table 2), SQP(E) ranging from 755 ± 3 to 729 ± 4 would lead to a variation in counting efficiency ranging from $(100 \pm 3)\%$ to $(97 \pm 3)\%$ for alpha counting, and $(93 \pm 2)\%$ to $(83.5 \pm 0.5)\%$, for beta counting.

The best pre-concentration procedure for gross beta determination was the procedure (e). Anyway, it procedure displayed the maximum effective recovery ($R_{q\text{eff}}$), $(77 \pm 3)\%$ obtained, that it was calculated using the expression (4) that included the chemical recovery ($R_q=(82 \pm 4)\%$) and the beta efficiency (eff_β (93%)). The SQP (E) value was 755 ± 3 , which coincides with the reference value for an unquenched blank sample, 756 ± 3 , concluding that no quenching effect was found using the method names as (e). For all those reasons, this was the method selected for gross

alpha and beta determinations in the present work.

3.1. Evaluation of accuracy and precision in samples with low conductivity

Figure 3 (a and b) shown the results obtained applying SET UP 1 for low conductivity samples ($< 1500 \mu\text{Sv/cm}$) i.e. low quenching degree. This SET UP 1 had included the calibration previously described and the samples were prepared using the pre-concentration procedure selected (e). The results were also compared to the ones obtained using classical methods; which were well established and accredited under the ISO/IEC 17025:2005 norm [ISO/IEC 17025:2005]. Then the results obtained applying SET UP 1 were compared to the ones obtained using the other two activity calculations options (B and C), which included alpha/beta interferences and quench corrections.

From Figure 3, it was observed that LSC results using option A were in agreement, within their uncertainties, for both alpha and beta activities with the results obtained using the classical methods. The deviations obtained, between the classical method and the LSC method, were around 17-22% and 21-28% for gross alpha activity and gross beta activity, respectively. However, gross alpha results presented more dispersion than gross beta results.

Also, Table 3 shows the results obtained for the ISRN sample by using LSC, the reference activity values provided by ISRN and also the values obtained using the classical methods. From the

results shown in Table 3, LSC provided satisfactory results since the reported values for Z-Test were below 2.

They are also in agreement with the results obtained from the laboratories participating in the proficiency test and

with the reference value provided by ISRN. For instance, the ISRN proficiency test reported a relative standard deviation for the participant laboratories of 39% and 16% for gross alpha and gross beta results, respectively.

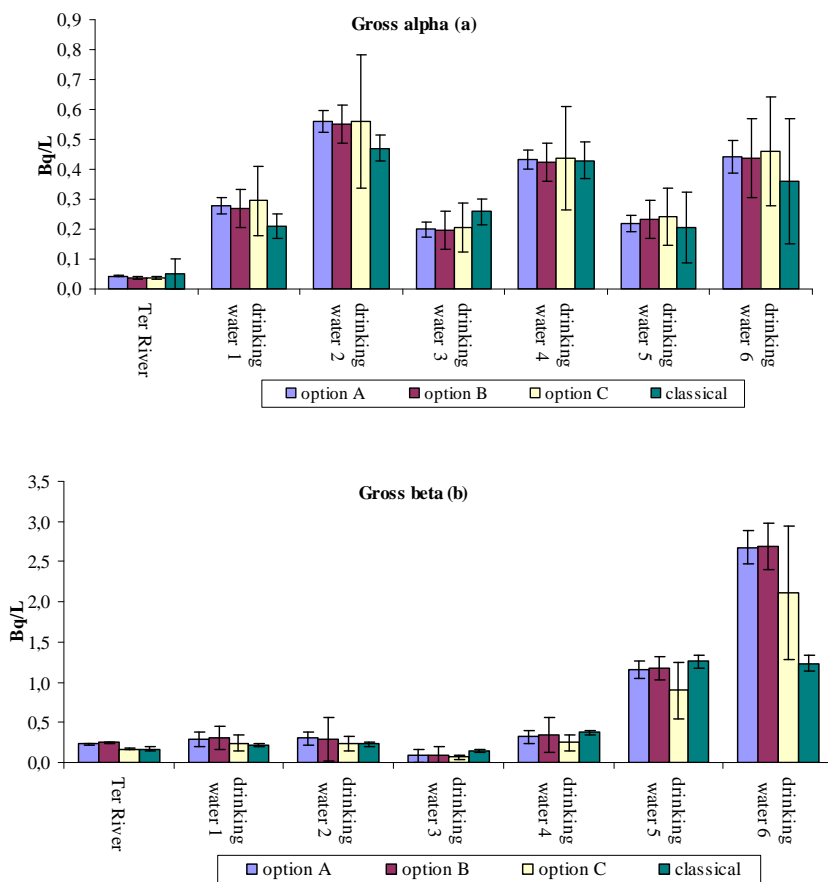


Figure 3. Results obtained by LSC method and classical method to gross alpha (a) and gross beta (b) activities for samples with low quench level from Ter River and also several drinking water of North Catalonia, Spain. The uncertainty is calculated using a confidence level of 95% ($K=2$).

Gross alpha/beta precision is usually poor due to the nature of the measurement itself, since it is calculated an index and not a proper activity. This topic is quite complex due to the number of involved radionuclides, with very different chemi-

cal behaviours, and to the different composition of the analysed waters; in particular the solubility of radionuclides is influenced by the presence of some anions and by the oxidising power of the solution (Rusconi et al. 2006). Therefore, we have

considered taking on a deviation between 20 and 30% to consider the procedure acceptable.

On the other hand, SET UP 1 was compared with the activities obtained applying the other two options (B and C), to evaluate whether the results are improved with the interferences and/or quench corrections. In this sense, it was observed that the procedure including alpha/beta misclassification corrections (Option B) did not improve appreciably the results. The reason for that was that alpha and beta interferences were comparable: being 3% and 1%, and alpha and beta misclassi-

fication were compensated, since alpha and beta cpm were of the same order of magnitude. Thus, if gross alpha and beta activity were the same order of magnitude, interference corrections would not change significantly the results for both alpha and beta indexes. It was finally observed that option C displays the same behaviour than option B and also the greatest associated uncertainty, for gross alpha and gross beta activity in all the results obtained (Table 2 and Figure 3a and 3b), since this option has included the interference and the quenching correction.

Table 3. Results of gross alpha and gross beta activities obtained after analysing a sample from a proficiency test organised by the *Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (ISRN)*, 2006.

	Gross alpha				Gross beta		
	SQP(E)	A (Bq/L)	u*	Z	A (Bq/L)	u*	Z
option A	737.2	0.11	0.02	0.1	1.08	0.10	1.2
option B	737.2	0.07	0.03	1.2	1.09	0.09	1.3
option C	737.2	0.07	0.04	1.1	0.83	1.00	1.5
Classical method	-	0.07	0.01	1.1	0.93	0.09	0.4
Theoretical values (ISRN)	-	0.11	0.03		0.97	0.09	

* The uncertainty is calculated using a confidence level of 95% ($K=2$)

For that reason, it can be concluded that for samples with low conductivity the application of option B or C corrections (interference and/or quenching efficiency) are not advisable options, since the uncertainty was considerably increased, thus diminished the accuracy of the results.

Finally, we can conclude that the SET UP 1 was well established and validated for these kind of matrices, furthermore when the activity is calculated without doing corrections (option A) the associated deviation obtained is lower than 25%, which is a widespread accepted precision

for a gross alpha and beta measurement (Rusconni et al. 2006).

3.3. Evaluation of accuracy and precision in samples with different conductivity levels

The aim of this section is to evaluate the capacity of the validated SET UP 1 when measuring samples with a more complex matrix composition, e.g. with greater conductivity. Furthermore, samples were also measured through two independent setups, SET UP 2 and SET UP 3, previously described, to establish the differences that might turn up in a total

alpha/beta evaluation using different pre-concentration and activity calculation procedures.

First, we selected samples with middle conductivity values (EBO and LLOB) and

they were measured by SET UP 1, the classical methods and also by the independent laboratory set up, SET UP 2. In Figure 4 (a and b) are shown the results obtained for these samples.

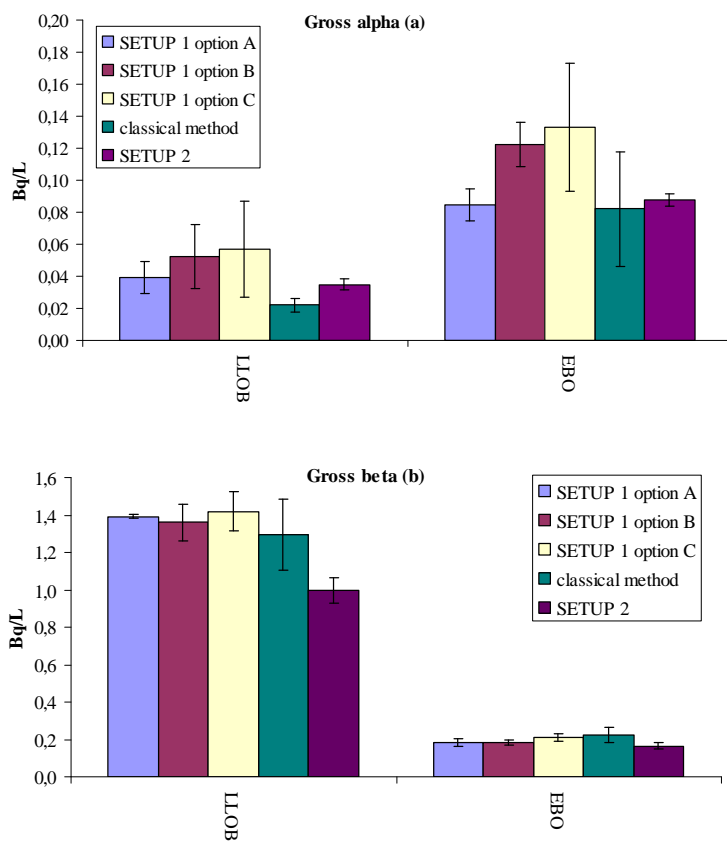


Figure 4. Comparison between results obtained applying SETUP 1 and SETUP 2 for gross alpha activity (a) and gross beta activity (b) obtained after analysing samples from different Spanish rivers (Ebro and Llobregat) by LSC and classical methods. Uncertainty bars were obtained from the standard deviation of three replicates. SQP(E) values were 710 ± 2 for Ebro River (EBO) and 678 ± 3 for Llobregat River (LLOB). Being 756 ± 3 the reference value for an unquenched sample.

Firstly, we compared the results obtained applying SET UP 1 with the classical method and we found the same trend that for the results of low conductivity samples. Therefore this method applied to samples with a certain quench degree also

presented an acceptable dispersion (lower than 30%).

Then, as we did for low conductivity samples, we evaluated the behaviour applying the corrections (B and C). In this case, we wanted to observe whether the results can improve with the corrections

previously commented, since these samples displayed a greater quench degree. In this sense, alpha results show larger dispersion than beta results. Besides, using B and C to make corrections, activities did not differ within the uncertainty for both gross alpha and beta activity, although they did not improve considerably the accuracy within the uncertainty. Moreover, option C, as we observed in the previously section, was the procedure correction that attains the biggest uncertainties but not a higher accuracy. In this sense, the results obtained by implementing SET UP 1 with the options B and C, for gross alpha activity have made an overestimation of the activity and have diminished the precision of the calculation, this fact it associated to the correction due to quench correction and the alpha/beta interferences.

Finally, SET UP 1 was compared to the results obtained using SET UP 2. This procedure has considered the misclassification correction (option B) to calculate the alpha/beta activities. The results obtained were comparable within the precision of the measurement with ones by SET UP 1 (option A). The deviations between the setups were between 3-11% and 9-28% for gross alpha and gross beta activities, respectively, therefore the two procedures were comparable and acceptable to precision for a gross alpha and beta measurement.

The last aim of this work was to study the potential of SET UP 1 to evaluate activity for high conductivity samples. To do this, we selected samples with a higher

conductivity than 10000 $\mu\text{Sv/cm}$. These samples were measured directly without pre-concentration procedure (8.5 mL sample: 16 mL cocktail); due to the elevated presence of ^{226}Ra (4-31 mBq/L) in this river [Villa *et al.* 2009] and strong quenching degree can be measured. In this case, these samples were measured by the three independent laboratory setups (SET UP 1, SET UP 2 and SET UP 3).

Figure 5 (a and b) show the results obtained for the samples with high conductivity values. Again, for SET UP 1 for gross beta activity no significant differences were obtained compared to the ones obtained applying corrections B and C (misclassification and/or quench degree) and, also they displayed the same precision, except as in the other cases, for option C, which presents a greater uncertainty.

On the other hand, for gross beta activity the three setups reported values which coincide relatively well within 2σ ($k=2$). However, for gross alpha activity the results obtained by the three set ups were more dispersed. The results obtained applying the SET UP 2 (using option B), reported very different values for samples OT1 and T5, despite that the results obtained by SET UP 1 and SET UP 3.

These divergences in alpha results might be due to the use of a constant optimum PSA in each measurement, without taking into consideration the variation of alpha and beta interference with quenching degree (deviation between the three set ups higher than 50%).

In Figure 2 it is shown the dependence of the total interferences with increasing

SQP (E) values. The increasing of total interference when quenching increases is due to a steady alpha interference increasing whereas beta interference slowly decreases [Pates et al. 1998, Villa et al. 2003].

Thus, optimum PSA for unquenched conditions would be different to optimum PSA for quenched samples and the total interferences would increase up to 50%.

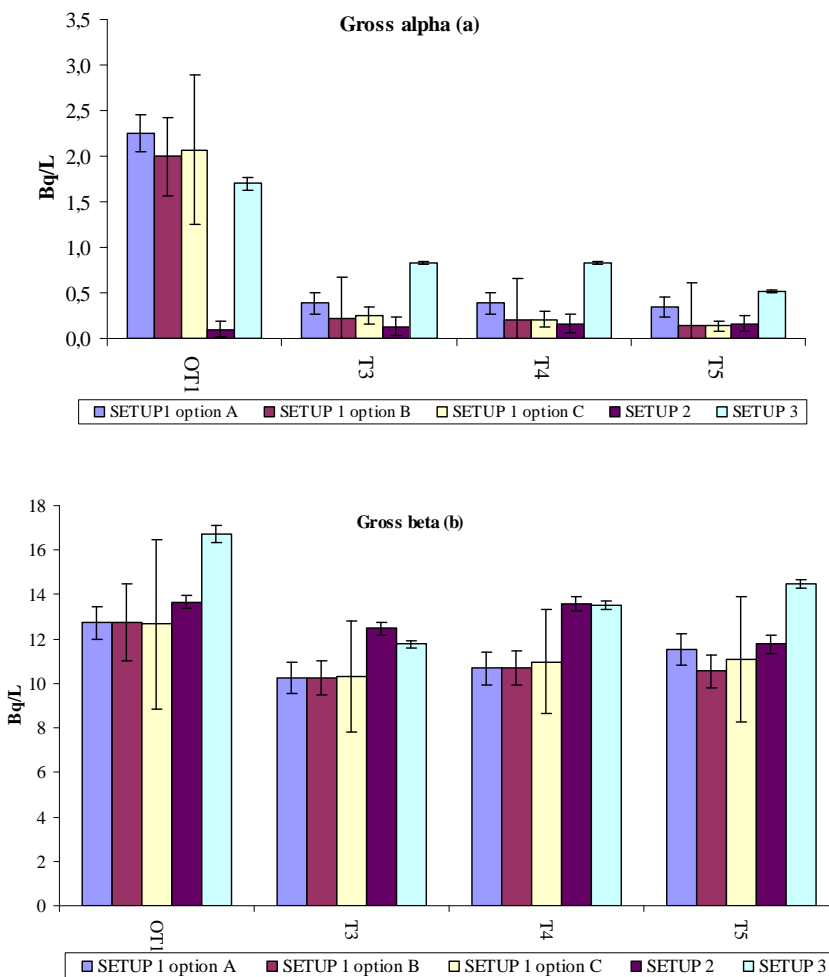


Figure 5. Gross alpha activity (a) and gross beta activity (b) obtained by applying the three independent set ups (SET UP 1, SET UP 2 and SET UP 3) after the analysis of different water samples from Odiel-Tinto estuary (south of Spain) by LSC. SQP(E) = 706, 706, 705, 702 for OT1, T3, T4 and T5 respectively.

4. Summary and conclusions

Gross alpha and beta indexes obtained by LSC techniques were found to be as accurate and precise as more common methods such as the gas flow proportional or ZnS counting. Previously, it is necessary a

straightforward method for preconcentration of gross alpha and gross beta activities from the water sample. Thereby, HNO₃ 0.05M is found to be a good agreement between low quenching in the sample and maximum recovery (77 ± 3 %).

LSC SET UP 1 using option A (there is neither quenching effect nor misclassification effect) was validated to gross alpha and gross beta activities measurements using classical methods and a proficiency test sample for water samples with low and middle conductivity (i.e moderate quenching degree). The associated deviation obtained is lower than 25%, which is a widespread accepted precision for a gross alpha and beta measurement.

The misclassification and/or quenching corrections (option B and C), it was unnecessary to correct the activities, since changes obtained in the results are within the precision of the technique and it increased the uncertainty.

For samples with high conductivity and quenching, this fact produces large dispersion in the values obtained although the set up validated has used misclassification and quenching correction. As well, the discrepancies in the results were also observed to the ones obtained using two independent setups. Gross beta measurements are feasible; however, alpha measurements are not straightforward, mostly because counting efficiency and alpha/beta discrimination are interrelated to quenching and that makes difficult the calibration in highly quenched samples.

Finally, the pre-concentration method and the quantification of the index perform well for the determination of gross alpha and gross beta activities around the levels given in current legislation for measurements of low and medium conductivity samples and the results were com-

parable with a classical method and an independent setup.

5. Acknowledgments

The authors would like to thank Dr. Masqué and J.M.Bruach from Universitat Autònoma de Barcelona, their support and collaboration.

6. References

Dalma N., Çevik U., Karahan G., Kobya AI. 2006. Gross α and β activities in tap waters in Eastern Black Sea region of Turkey. *Chemosphere* 62, 957-960.

Dávila J.I., López del Río H., Mireles F., Quirino L.L., Villalba M.L., Colmenero L., Montero M.E. 2002. Radioactivity in bottled waters sold in Mexico. *Appl. Radiat. Isot.* 56, 931-936.

DeVol T.A., Theisen C.D., DiPrete D.P. 2007. Effect of quench on Alpha/Beta Pulse Shape Discrimination of Liquid Scintillation Cocktails. *The Radiation Safety Journal* volume 92, 2, 108-111.

Dickstein P., Brashi L., Haquin G. 2008. Empirical compensation for the precipitation effect in the measurement of gross alpha content in drinking water. *Health Phys.* 95, 5, 162-167.

Forte M., Rusconi R., Cazzaniga M.T., Sgorbati G. 2007. The measurement of radioactivity in Italian drinking waters. *Microchem. J.* 85, 98-102.

ISO 9696, 1991. Water quality measurement of gross alpha activity in non saline water thick source method. International Standard 9696. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.

ISO 9697, 1991. Water quality measurement of gross beta activity in non-saline water. International Standard 9696. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.

ISO/IEC 17025:2005. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.

Kleinschmidt R.I. 2004. Gross alpha and beta activity analysis in water a routine laboratory method using liquid scintillation analysis. *Appl. Radiat. Isot.* 61, 333–338.

Martín A., Rubio M.P., Gómez V., Jurado M. 1999. Radioactivity in bottled mineral waters. *Appl. Radiat. Isot.* 50, 1049-1055.

Pates, J., Cook, G., MacKenzie A.B., Passo Ch J. 1998. Implications of beta energy and quench level for alpha/beta liquid scintillation spectrometry calibration, *The Analyst* 123, 2201-2207.

Ruberu R.S., Yun-Gang L., Kusum Perera S. 2008. An improved liquid scintillation counting method for the determination of gross alpha activity in ground water wells. *Health Phys.* 95, 4, 397-406.

Rusconi R., Forte M., Caresana M., Bellinzona S., Cazzaniga M.T., Sgorbati G. 2006. The evaluation of uncertainty in low-level LSC measurements of water samples. *Appl. Radiat. Isot.* 64, 10-11, 1124-1129.

Salonen L., Hukkanen H. 1997. Advantages of lowbackground liquid scintillation alpha-spectrometry and pulse shape analysis in measuring Rn-222, uranium and Ra-226 in ground-water samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 226, 67-74.

Salonen L. 2006. Alpha/Beta Liquid Scintillation Spectrometry in Surveying Finnish Groundwater Samples. *Radiochemistry*, 48, 6, 606–612.

Sánchez-Cabeza J.A., Pujol Ll. 1995. A rapid method for the simultaneous determination of gross alpha and beta activities in water samples using a low background liquid scintillation counter. *Health Phys.* 68, 5, 674-682.

Villa M., Manjón G., García-León M. 2003. Study of colour quenching effects in the calibration of liquid scintillation counters: the case of ^{210}Pb . *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 496, 413–424.

Villa M., Mosqueda F., Hurtado S., Mantero J., Manjón G., Periañez R., Vaca F., García-Tenorio R. 2009. Contamination and restoration of an estuary affected by phosphogypsum releases, *Sci. Total Environ.* 408, 69–77.

Wisser S., Frenzel E., Dittmer M. 2006. Innovative procedure for the determination of gross-alpha/gross-beta activities in drinking water. *Appl. Radiat. Isot.* 64, 368–372.

World Health Organisation (WHO) 2004, *Guidelines for Drinking water Quality* 1, 197-209.

Zapata-García D., Llauradó M., Rauret G. 2009. Establishment of a method for the rapid measurement of gross alpha and gross beta activities in sea water. *Appl. Radiat. Isot.* 67, 978-981.

3.1.4. Discussió global dels resultats

A continuació es discuteixen els resultats més importants dels treballs realitzats en aquest primer bloc, en el que s'han determinat els paràmetres radioactius establerts per la normativa espanyola, referents a aigües destinades al consum humà, en mostres d'aigua de diferents orígens [1].

En el primer estudi plantejat, es van optimitzar els diferents paràmetres que influeixen en la mesura del triti, emprant el detector d'escintil·lació líquida, per a la quantificació de mostres d'aigua de diversos orígens. Com s'ha comentat, prèviament a la mesura del triti és necessari un procés de purificació de la mostra per evitar que altres substàncies que pugin haver presents interfereixin en la mesura. En aquest estudi el mètode seleccionat va ser la destil·lació, que es dur a terme en medi bàsic, emprant KMnO_4 i NaOH , per a oxidar les substàncies que si es destil·lessin podrien causar interferències de comptatge i/o *quench*.

El primer pas, va ser la optimització del procés de destil·lació i l'estudi de diferents factors (relació de volums còctel:mostra, tipus de còctel, material del vial de comptatge, temps de mesura i blanc) que afecten a la mesura. En aquest apartat no detallarem l'optimització d'aquests factors, ja que el mètode de destil·lació es troba àmpliament estudiat i la discussió específica de l'influència d'aquests factors es troba inclosa a l'article adjunt. A mode de resum, els resultats seleccionats són: la primera fracció de mostra recollida en la destil·lació de 10 mL és descartada i, la segona és la seleccionada per a la mesura de l'activitat del triti. Concretament, d'aquesta segona fracció s'agafen 8 mL i, aquests, es dipositen en un vial de polietilè juntament amb 12 mL del còctel seleccionat (Optiphase Hisafe 3). Aquest còctel presenta una major homogeneïtat amb la mostra i no s'observa difusió per les parets del vial. El temps de mesura seleccionat per a la posterior aplicació a mostres reals és de 500 minuts, obtenint un valor d'AMD de 0.6 Bq/L. Una altra variable estudiada va ser el tipus d'aigua que s'empra com a blanc, concretament, es va seleccionar una aigua embotellada (aigua Font Vella) que presentava valors d'activitat inferiors a l'AMD. Finalment, es va calcular l'eficiència de comptatge per a la mesura del triti, obtenint un valor de 27%, essent aquest valor comparable amb els trobats a la bibliografia per aquest tipus d'emissor beta [3, 5].

La següent etapa va ser la validació del mètode a través de la mesura de mostres d'aigua d'intercomparació facilitades per l'*Environmental Resource Associates* (ERA) (USA) i el *Consejo de Seguridad Nuclear* (CSN) (Espanya). Aquests organismes empenen el test Z-score com a paràmetre per avaluar la correcta aplicació dels diferents mètodes emprats en cadascun dels laboratoris, establint com a criteri que per a valors de Z inferiors a 2 els resultats són satisfactoris i, per a valors superiors, és necessari revisar el procediment. En el present estudi, es van obtenir valors de Z per ambdues mostres inferiors a 2 considerant així, el procediment validat per a la mesura d'aquest paràmetre en mostres ambientals.

Finalment, el mètode desenvolupat va ser aplicat per a la determinació de triti en mostres d'aigua de diverses procedències: aigua de pluja, aigua de fonts i pous, aigües potabilitzades, aigua embotellada i aigües superficials de diferents rius de la zona de Catalunya. Els resultats obtinguts per mostres d'aigua de pous i de fonts presentaven valors d'activitat inferiors a l'AMD (0.6 Bq/L) o lleugerament superiors (0.6-1.2 Bq/L), confirmant la baixa contribució de triti en aigües subterrànies. Aquests valors són concordants amb els resultats reportats, en un estudi recent publicat per Tarancón i col [5], on s'avaluen mostres de la mateixa procedència i s'obtenen valors comparables. Unes altres mostres estudiades van ser aigües embotellades de diverses zones i aquestes presenten valors entre 0.7-0.9 Bq/L degut al seu origen subterrani.

A continuació, es va analitzar el contingut de triti en aigües superficials de diversos rius catalans i en aigua potable procedent dels mateixos rius però, després d'haver estat potabilitzada a les plantes de tractament d'aigua potable corresponents. En el cas de les mostres provinents del riu Ter i Llobregat, s'observaven valors inferiors a l'AMD. En canvi, el riu Ebre presentava valors per sobre de l'AMD, concretament, el valor mitjà, per l'aigua superficial és de 3.6 ± 0.6 Bq/L i per l'aigua potabilitzada de 6.4 ± 0.6 Bq/L. Les diferències entre aquests dos valors estan relacionades amb el moment de mostreig de les diferents mostres recollides, ja que es van poder observar, de forma puntual, valors elevats de triti que ocasionen variacions en els valors mitjans obtinguts per a l'aigua d'entrada i de sortida de la planta de tractament. En aquest punt, cal recordar, que al riu Ebre es troben dues centrals nuclears; la Central Nuclear de Santa Maria de Garoña, situada en el primer tram del riu i, la Central Nuclear d'Ascó, situada en l'últim tram. Aquestes centrals empenen l'aigua del riu Ebre per a la seva refrigeració i, puntualment, aboquen efluents

líquids en aquest riu. Per tant, amb la finalitat d'observar l'influència d'ambdues centrals nuclears es van recollir mostres en punts localitzats al nord de la central nuclear d'Ascó i al sud d'aquesta. Els resultats de les mostres recollides al nord de la central nuclear d'Ascó (<0.6 Bq/L) no mostraven l'efecte dels efluents líquids provinents de la central nuclear de Santa Maria de Garoña ja que aquests efluents quedaven diluïts pel cabal del riu. En els punts de mostreig situats al sud d'Ascó, els valors obtinguts estaven lleugerament per sobre de l'AMD (entre 0.71 i 1.04 Bq/L). Aquests valors d'activitats eren inferiors als resultats obtinguts en estudis posteriors realitzats al nostre laboratori, on es va poder confirmar la influència de les descàrregues de la central nuclear d'Ascó, com es comentarà en els següents apartats. Com s'ha esmentat, les centrals nuclears aboquen els efluents líquids de manera puntual, per tant, les variacions trobades entre aquest estudi i, els realitzats posteriorment es troben directament relacionades amb el cabal del riu, el número de mostres recollides en cada estudi i les descàrregues puntuals de les centrals nuclears. Tot i això, cal remarcar, que ni en aquest estudi ni en els estudis posteriors, els valors trobats superen el límit normatiu marcat per la legislació espanyola per aigües destinades al consum humà (100 Bq/L) [1].

El següent estudi realitzat en aquest bloc, se centra en l'avaluació dels paràmetres radioactius establerts per la normativa per aigües destinades al consum humà i aquests, són emprats com a valors de referència per estudiar el contingut radioactiu de les aigües embotellades que es troben exemptes de dita normativa [1]. Concretament, es van seleccionar trenta mostres que provenien de diverses zones de la geografia espanyola, amb la finalitat d'avaluar la possible influència de la geologia amb el contingut radioactiu.

El primer pas va ser optimitzar els mètodes per a la quantificació dels paràmetres normatius. Per l'índex d'activitat alfa total el detector emprat és d'escintil·lació sòlida i, per l'índex d'activitat beta total s'utilitza el detector proporcional de flux de gas. Els paràmetres avaluats, per ambdós detectors, són: l'eficiència de comptatge amb un emissor alfa (^{241}Am) i un emissor beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$), el fons del detector i, finalment, el factor d'autoabsorció, aquest últim és molt important en la mesura de l'índex d'activitat alfa total ja que, el residu creat en el procés d'evaporació de la mostra pot frenar les partícules alfa i, conseqüentment, aquestes no són detectades. A continuació i, seguint el mateix criteri que en el treball anterior, es va participar en

diversos exercicis d'intercomparació de mostres d'aigua organitzats per l'organisme internacional *Environmental Resource Associates* (ERA) i per l'organisme nacional *Consejo de Seguridad Nuclear* (CSN). Per aquestes mostres es van obtenir resultats satisfactoris ($Z < 2$) en tots els paràmetres avaluats i, per tant, els mètodes desenvolupats van ser aplicats a la mesura de mostres reals.

Per a les mostres d'aigua embotellada analitzades, en general, els valors obtinguts pels diferents paràmetres radioactius eren inferiors als valors normatius establerts per la legislació tot i que, algunes mostres superen els valors de l'índex d'activitat alfa total. Concretament, el 57% de les mostres analitzades presentaven activitats alfa superiors a l'AMD (0.02 Bq/L) i el 16% presentaven activitats superiors al valor normatiu (0.1 Bq/L), amb activitats entre 0.1 i 0.9 Bq/L. Aquestes aigües provenen del nord de Catalunya, on es troben roques d'origen granític, per tant, amb un elevat contingut en radioactivitat natural, principalment, descendents de la cadena de ^{238}U . Aquest fet va quedar confirmat amb la posterior quantificació del ^{226}Ra i del ^{224}Ra (0.01-1.52 Bq/L i 0.01-0.38 Bq/L, respectivament) en aquestes mostres. Els valors obtinguts eren comparables amb els publicats prèviament per altres autors que analitzaven mostres de la mateixa zona geogràfica [26].

En el cas dels valors trobats per a l'índex d'activitat beta total només el 7% de les mostres analitzades presentaven activitats superiors a l'AMD (entre 0.1 i 2.3 Bq/L) i només el 3% superaven el valor normatiu (1 Bq/L). Però, si a l'activitat beta total es resta la contribució del ^{40}K (activitat beta resta) els valors obtinguts no superen el valor establert per la legislació en cap mostra analitzada.

Amb la finalitat de trobar una relació entre els valors obtinguts per als paràmetres avaluats i, arrel de les afirmacions d'alguns autors [7-9] que relacionen el contingut radioactiu amb el nivell de salinitat de les mostres, es va realitzar la mesura de la conductivitat. En aquest estudi, els resultats obtinguts no mostraven una clara correlació entre el grau de conductivitat de la mostra i els valors d'activitat trobats, a excepció de les aigües amb gas, Vichy i San Narciso. Aquestes presentaven valors d'activitat superiors als establerts per la normativa, presenten una elevada conductivitat (3040 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i 2890 $\mu\text{S}/\text{cm}$) i la contribució de ^{40}K en l'índex d'activitat beta total suposa un 77% i un 60% respectivament, podent observar una relació entre la salinitat i el nivell radioactiu en aquest tipus d'aigües.

Finalment, l'últim paràmetre regulat per la legislació és l'activitat de triti. En aquest cas, totes les mostres embotellades analitzades presentaven valors allunyats del valor normatiu (100 Bq/L). Només un 17% de les mostres presentaven valors lleugerament superiors a l'AMD (0.6 Bq/L), entre 0.7 i 0.9 Bq/L. Aquestes activitats, com s'ha comentat, són les esperades per aquest tipus d'aigua ja que són aigües subterrànies i no reben cap contribució artificial d'aquest radionúclid.

L'últim treball presentat en aquest bloc, se centra en l'estudi d'un mètode alternatiu als tradicionals (ZnS i GPC) per a la mesura simultània dels índexs d'activitat alfa total i beta total, en aquest cas emprant el detector d'escintil·lació líquida (LSC).

El primer pas va ser realitzar el calibratge del detector emprant un emissor alfa (^{241}Am) i un emissor beta (^{40}K). En aquest sentit, es va estudiar el PSA òptim, és a dir, el valor amb el que s'obté una separació de les interferències alfa i beta total mínimes. Un altre factor estudiat va ser el grau d'extinció o *quench*, que afecta a les interferències i a l'eficiència de comptatge. El paràmetre per a mesurar-lo en el cas del detector emprat en aquest estudi (Quantulus 1220, Perkin Elmer) és l'*External Standard Quench Parameter* (SQP (E)). El valor de SQP(E) és emprat per estudiar el desplaçament de l'espectre ocasionat per l'extinció que poden presentar les mostres reals, produint una disminució de la senyal detectada i, conseqüentment, errors en la quantificació dels índexs d'activitat alfa total i beta total. Cal comentar que aquest valor és característic de cada detector, per tant, s'ha de realitzar l'avaluació d'aquest paràmetre en cada un. En aquest estudi es realitza l'avaluació del grau d'extinció amb un patró d' ^{241}Am i ^{40}K , afegint concentracions conegudes d'àcid nítric (0-30 μL) per tant, estarem parlant d'extinció química de la mostra, aquesta interfereix en la transferència d'energia de la mostra al còctel d'escintil·lació disminuint els impulsos que arriben al fotomultiplicador. Els resultats obtinguts, en general, mostraven que un augment de *quench* disminuïa l'eficiència de comptatge, tot i que s'observava un comportament diferent en el cas dels emissors alfa i beta. Concretament, els emissors alfa al ser monoenergètics es veuen afectats a nivells de *quench* elevats. En aquest cas, a partir de l'adició de 15 μL d'agent extintor es començava a observar una disminució de l'eficiència. En canvi, els emissors beta, al tractar-se d'espectres continus, la seva eficiència disminueix més dràsticament i es veuen afectats a baixos nivells de *quench*. En el cas de mostres sense addició d'agent extintor es van obtenir eficiències beta del $(93 \pm 1)\%$ i a mesura que augmentava la concentració de l'agent

extintor l'eficiència beta anava disminuint. Concretament, a partir de l'addició de 5 μL d'àcid nítric l'eficiència beta disminuïa més dràsticament, arribant fins a valors de $(57 \pm 1)\%$ per a mostres amb un elevat grau de *quench* (addició de 30 μL d'àcid).

Per a la mesura d'aquests índexs a nivell ambiental és necessari dur a terme un procés de preconcentració de la mostra. A la bibliografia es troben una gran diversitat de processos de preparació de la mostra, com per exemple, hidrofilització, preconcentració i precipitació, entre d'altres [18-21]. En aquest estudi, el mètode seleccionat, seguint el mateix criteri que en el cas de la mesura amb els detectors tradicionals, és la preconcentració de les mostres emprant l'evaporació. Per a dur a terme aquest estudi es van preparar mostres amb una concentració coneguda de ^{40}K , amb la finalitat d'estudiar la recuperació de cada mètode. Dels vuit mètodes avaluats, el que finalment va ser seleccionat és l'evaporació fins a sequedat i la posterior dissolució del residu format amb 10 mL de 0.05M HNO_3 . Aquest mètode presenta una bona recuperació química pel potassi ($77 \pm 3\%$) i un baix nivell d'extinció, obtenint un valor de SQP(E) de 755 ± 3 , valor comparable amb l'obtingut en la mesura del fons (SQP(E)= 756 ± 3).

Posteriorment es va dur a terme l'estudi del càlcul de l'activitat. En primer lloc, es van avaluar mostres de baixa conductivitat (aigües embotellades, aigua del riu Ter i una mostra d'intercomparació) per a validar el mètode desenvolupat (SET UP 1). L'activitat obtinguda va ser calculada sense considerar ni les interferències ni l'efecte del *quench* i, els resultats obtinguts, no presentaven diferències significatives amb els mètodes clàssics (ZnS i GPC), observant unes desviacions entre el 17-22% i el 21-28% per a l'índex d'activitat alfa total i beta total respectivament. La desviació dels resultats en les mostres d'intercomparació va ser comparable a la reportada per l'organisme organitzador entre els laboratoris participants.

A continuació, es van comparar els resultats amb els obtinguts considerant els efectes comentats (opció B i C). Com es mostra en alguns estudis existents [27, 28] i, a partir dels resultats obtinguts en aquest treball, el grau d'extinció en mostres reals s'ha de tenir en compte alhora del càlcul de l'activitat, ja que pot comportar una variació del valor òptim de PSA, del valor de les interferències alfa/beta i de l'eficiència de comptatge, produint una quantificació errònia d'aquests índexs. En aquest sentit i com s'ha comentat, existeixen tres possibles variacions (A, B, C) en el càlcul dels

índexs d'activitat alfa total i beta total, on en alguns casos, es consideren els efectes produïts pel grau d'extinció. En aquest cas, els resultats obtinguts, per ambdós índexs, presentaven activitats comparables en els tres variacions i, no s'observaven diferències significatives amb l'activitat obtinguda aplicant els mètodes clàssics. Les principals discrepàncies es donen en la incertesa (aquesta es veu augmentada pel fet de considerar el *quench* i/o les interferències). Cal destacar l'opció C (correcció de l'eficiència i de les interferències alfa/beta) que presenta una incertesa més elevada, concretament, entre un 30 i un 60% superior a les obtingudes amb les altres opcions, disminuint així la precisió del mètode.

Una vegada el mètode va ser validat, es va estudiar si era òptim per a mostres amb una conductivitat moderada (aigües del riu Ebre i Llobregat). En aquest cas, els resultats presentaven el mateix comportament que per a mostres de baixa conductivitat, tant en el cas del càlcul de l'activitat amb les tres opcions com amb els mètodes tradicionals (ZnS i GPC), observant també, un augment de la incertesa si les opcions B i C són considerades per al càlcul de l'activitat. Per acabar de confirmar els resultats i, observar així, la possible variabilitat, aquests van ser comparats amb un mètode independent (SET UP 2). Els resultats obtinguts, en ambdós casos, presentaven una dispersió del 39% i del 16% per l'índex d'activitat alfa total i beta total, respectivament. Aquesta dispersió, com es pot veure a la bibliografia [29], es considera acceptable degut a que s'estan quantificant índexs d'activitat i, per tant, aquest no és un valor exacte i presenta variacions en el resultat obtingut.

Finalment, es va creure necessari avaluar el comportament d'aquest mètode en condicions de conductivitat elevada (les mostres emprades provenen de l'estuari format pel riu Tinto i Odiel). En aquest cas, i degut a l'elevat nivell de radioactivitat i de sals que presentaven aquestes mostres [30] es va optar per la mesura directe sense realitzar un procés de preconcentració. Paral·lelament, els resultats obtinguts van ser comparats amb dos mètodes independents (SET UP 2 i SET UP 3).

Per a l'índex d'activitat beta total els resultats no mostraven diferències significatives entre les tres opcions (A, B i C) i presentaven la mateixa precisió a excepció de l'opció C, que presentava una major incertesa. No obstant, els resultats obtinguts per als tres mètodes mostren importants discrepàncies, principalment, per a l'índex d'activitat alfa total. Per exemple, la mostra anomenada OT105 presenta una elevada

variabilitat entre resultats (2.0 ± 0.4 Bq/L, 0.10 ± 0.08 Bq/L i 1.7 ± 0.1 Bq/L, en els tres casos SET UP 1, SET UP 2 i SET UP 3, respectivament). Aquest comportament és comú en totes les mostres analitzades d'aquestes característiques. La gran variabilitat de resultats és deguda a la utilització d'un PSA constant en cada mètode aplicat sense considerar les variacions existents tant en el PSA com en les interferències alfa/beta causades pel grau d'extinció i , per tant, aquestes, incrementen l'error en el càlcul de l'activitat final.

Finalment, podem concloure que per a mostres de baixa i moderada conductivitat les correccions per interferències i *quench* augmenten la incertesa del resultat però no augmenten la seva precisió. Per altra banda, si el mètode establert es comparat amb els mètodes tradicionals i dos mètodes independents, els resultats no presenten diferències significatives. Per últim, les mostres amb una elevada conductivitat presenten una elevada variabilitat en els resultats, tot i considerar els efectes de les interferències i el *quench* en el càlcul de l'activitat.

Arran dels treballs realitzats es pot concloure que el laboratori URAIS disposa de mètodes validats per a la mesura en mostres aquoses dels índexs d'activitat alfa total i beta total i , per a l'activitat de triti, tots ells inclosos en l'abast de l'acreditació ISO17025/2005 [24]. Paral·lelament, es disposa d'un mètode alternatiu per a la mesura de l'índex d'activitat alfa total i beta total emprant el detector d'escintil·lació líquida.

3.1.5. Bibliografia

- [1] Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.
- [2] Villa M. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla (2004).
- [3] Pujol LL., Sánchez-Cabeza J.A. Environmental Pollution 108 (2000) 257-269.
- [4] Kherani N.P. Nuclear Instruments. Methods Physical Research A 484 (2002) 650-659.
- [5] Tarancón A., Bagán H., Rauret G., García J.F. Science of the Total Environment 408 (2010) 2233-2238.

- [6] Real Decreto 1744/2003, de 19 de diciembre, por el que se modifica el Real Decreto 1074/2002, de 18 de octubre, por el que se regula el proceso de elaboración, circulación y comercio de aguas de bebida envasadas.
- [7] Zikovsky L. *Journal of Environmental Radioactivity* 88, 3 (2006) 306-309.
- [8] Desideri D., Meli M.A., Feduzi L., Roselli C., Rongoni A., Saetta D. *Journal of Environmental Radioactivity* 94, 2 (2007) 86-97.
- [9] Forte M., Rusconi R., Cazzaniga M.T., Sgorbati G. *Microchemical Journal* 85, 1 (2007) 98-102.
- [10] Colección Informes Técnicos 11.2006 Serie Vigilancia Radiológica Ambiental Procedimiento 1.9. Consejo de Seguridad Nuclear, Madrid, 2006.
- [11] Norma Espanyola UNE 73311-4 (2003): Determinación del índice de actividad beta total en aguas mediante contador proporcional.
- [12] Rusconi R., Forte M., Abate G., Gallini R., Sgorbati G. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 260, 2 (2004) 421-427.
- [13] Kaihola L. *The science of the total Environment* 130 (1993) 297-304.
- [14] Sánchez-Cabeza J.A., Pujol L. *Health Physics* 68, 5 (1995) 674-682.
- [15] Kralik C., Friedrich M., Vojir F. *Journal of Environmental Radioactivity* 65 (2003) 233-241.
- [16] Salonen L., Hukkanen H. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 226 (1997) 67-74.
- [17] Pates, J., Cook, G., MacKenzie A.B., Passo Ch J. *The Analyst* 123 (1998) 2201-2207.
- [18] Sánchez-Cabeza J.A., Pujol Ll. *Analyst* 123 (1998) 399-403.
- [19] Villa M., Manjón G., García-León M. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 496 (2003) 413-424.
- [20] Kleinschmidt R.I. *Applied Radiation and Isotopes* 61 (2004) 333-338.
- [21] Salonen L. *Radiochemistry* 48, 6 (2006) 606-612.
- [22] Rusconi R., Forte M., Abate G., Gallini R., Sgorbati G. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 260, 2 (2004) 421-427.
- [23] DeVol T.A., Theisen C.D., DiPrete D.P. *Health Physics* 92, 5 (2007) 105-111.
- [24] ISO/IEC 17025:2005. *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.*
- [25] Ruberu R.S., Yun-Gang L., Kusum Perera S. *Health Physics* 95, 4 (2008) 397-406.
- [26] Vallés I. *Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona* (1994).
- [27] Zapata-García D., Llauradó M., Rauret G. *Applied Radiation and Isotopes* 67 (2009) 978-981.

- [28] Bhade S., Reddy P., Narayanan A., Narayan K., Babu D., Sharma D. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 284 (2010) 367-375.
- [29] Rusconi R., Forte M., Caresana M., Bellinzona S., Cazzaniga M.T., Sgorbati G. *Applied Radiation and Isotopes* 64, 10-11 (2006) 1124-1129.
- [30] Villa M., Mosqueda F., Hurtado S., Mantero J., Manjón G., Periañez R., Vaca F., García-Tenorio R. *Science of Total Environment* 408 (2009) 69-77.

3.2. DETERMINACIÓ INDIVIDUALITZADA DE RADIONÚCLIDS

En els estudis anteriors s'ha posat de manifest, a partir dels paràmetres radioactius avaluats, la presència de radionúclids en les aigües analitzades. Cal comentar però, que els índexs d'activitat alfa total i beta total ens aporten informació general del contingut d'emissors alfa i beta a les mostres. No obstant, per tal d'avaluar la dosi que rep l'ésser humà és necessari calcular l'activitat individual de cada radionúclid degut a la diferent radiotoxicitat que presenta cada un d'ells. El fet que aquests isòtops estiguin presents en les aigües juntament a que, en molts casos, es tracta d'aigües que finalment van al sistema de proveïment públic, suposa que aquests radioisòtops puguin arribar finalment a l'home, amb el conseqüent efecte negatiu.

L'evidència que aquests isòtops són transportats per les aigües, es pot trobar a través de diversos estudis realitzats on s'avalua la presència i eliminació d'aquests radionúclids en aquest tipus de matriu una vegada aquestes són tractades en les diferents etapes de les plantes potabilitzadores [1-5]. Així per exemple, un estudi realitzat per Wisser [3] l'any 2003, va avaluar la capacitat de diverses plantes de tractament d'aigua subterrània en eliminar radionúclids i, entre d'altres aspectes, l'estudi conclou que l'urani és eliminat en un 98% durant l'etapa de floculació i, el radi en un 97%, aplicant un procés d'intercanvi iònic. Conseqüentment, com s'ha comentat anteriorment (apartat 2.5.3), aquests radionúclids són acumulats en els residus resultants del tractament. En aquest sentit, alguns autors classifiquen les plantes de tractament d'aigua com a indústries generadores de material NORM [6-8]. Aquest fet és d'especial consideració sobretot si aquests residus produïts en les diferents etapes del tractament d'aigua són reutilitzats en diferents aplicacions com, per exemple, material de construcció o fertilitzant.

Malgrat això, com ja s'ha comentat prèviament, cal assenyalar que la Unió Europea no té regulacions específiques en matèria de radioactivitat sobre la utilització i l'eliminació dels residus generats en aquest tipus d'indústries.

Arran dels estudis consultats [1, 6-8], on es va poder observar que la caracterització individualitzada dels radionúclids presents a les aigües requereixen de grans volums de mostra i de processos de preconcentració (precipitació, separació i purificació a través de columnes selectives o amb dissolvents extractants selectius) es va plantejar

emprar els fangs produïts en l'etapa de coagulació per avaluar el contingut de radionúclids individuals dissolts a l'aigua tractada.

En aquest sentit, es van plantejar dos treballs: en el primer, es van determinar els paràmetres marcats per la normativa referent a aigües destinades al consum humà [9], en l'aigua d'entrada i de sortida d'una planta de tractament d'aigua potable (ETAP) situada a la conca del riu Ebre. En aquest estudi, també es van determinar un grup de radionúclids gamma, en els fangs produïts durant el procés de potabilització de l'aigua en aquesta mateixa planta, emprant un detector semiconductor de germani (HPGe). L'objectiu principal va ser intentar relacionar els resultats obtinguts pels fangs amb el contingut de radionúclids que són transportats per l'aigua del riu. En un segon estudi, es van comparar els valors obtinguts pels emissors gamma en els fangs d'aquest primer treball, amb els fangs produïts en altres plantes de tractament d'aigua de diferents zones de la geografia espanyola. Aquests estudis han donat lloc a dos treballs que s'adjunten a continuació, ambdós treballs es troben acceptats i publicats. El primer d'ells a la revista *Applied Radiation and Isotopes* 68 (2010) 474-480 i el segon a la revista *Journal of Hazardous Materials* 181 (2010) 716-721.

El primer treball d'aquest bloc, com s'ha comentat anteriorment, se centra en la planta de tractament d'aigua potable situada a l'últim tram del riu Ebre. Aquest és un dels rius més importants de l'estat espanyol i desemboca al mar Mediterrani, després de passar per grans ciutats i àrees industrials i agràries. Cal recordar que en aquest tram, prèviament a la planta de tractament d'aigua potable objecte d'aquest estudi, es troba situada una indústria de fosfat bicàlcic, a la vila de Flix i una Central Nuclear, al poble d'Ascó. Ambdues instal·lacions han emprat durant anys el riu per abocar i diluir els residus produïts durant el seu propi funcionament.

Els mètodes emprats per a la quantificació dels paràmetres establerts per la normativa referent a aigües destinades al consum humà han estat descrits i desenvolupats anteriorment (apartat 3.1). Les mostres d'aigua van ser recollides i analitzades mensualment en un període comprès entre els anys 2002 i 2007. Paral·lelament, cada mes, en el mateix període, es va recollir una fracció dels fangs produïts durant el procés de potabilització i es va realitzar una caracterització radioquímica. Concretament, es van quantificar un grup de radionúclids emissors gamma, tant naturals com artificials, emprant un detector semiconductor de

germani. Els fangs són assecats a l'estufa i tamisats i, posteriorment, són col·locats a la geometria de comptatge seleccionada (Marinelli 500) per a la seva mesura.

En aquest mateix treball, es va realitzar un estudi preliminar on es comparaven els resultats obtinguts en els fangs de l'ETAP esmentada, amb els produïts en diferents plantes, concretament, una altra planta de tractament d'aigua potable situada al nord de Catalunya, dues plantes de tractament d'aigua residuals (EDAR), situades a Tarragona i Reus i, una planta de tractament d'aigua industrial, situada a Tarragona. Finalment, es van avaluar sediments marins de la zona de la desembocadura del riu Ebre, per tal de verificar si els radionúclids dissolts i transportats per l'aigua del riu augmenten les activitats pròpies associades als sediments marins.

Arran dels resultats obtinguts en aquest primer treball, que s'adjunten i discuteixen en el següent apartat, es va ampliar l'abast de l'estudi. Es van seleccionar plantes de tractament d'aigua de diferents zones de la geografia espanyola per comparar els resultats amb els obtinguts en aquest primer estudi. Concretament, es van avaluar els fangs produïts en 11 plantes de tractament d'aigua potable, en 3 plantes de tractament d'aigua residual i en una planta de tractament d'aigua industrial. Aquest treball es va centrar en la quantificació de diferents radionúclids naturals, tant un grup d'emissors gamma (amb un detector semiconductor de germani) com un grup d'emissors alfa, més concretament, els isòtops d'urani i de tori (amb un espectròmetre alfa). Per a la mesura d'aquests emissors alfa és necessari realitzar un procés de separació i purificació. En aquest estudi es va realitzar una extracció líquid-líquid amb tributil fosfat (TBP) i xilè i, posteriorment, els radionúclids són electrodepositats en planxetes d'acer inoxidable.

A continuació, s'inclouen els articles sorgits i, posteriorment, una discussió global dels principals resultats obtinguts en ambdós treballs.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

3.2.1. Radioactive evaluation of Ebro River water and sludge treated in a potable water treatment plant located in the south of Catalonia (Spain)

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

Applied Radiation and Isotopes 68 (2010) 474-480

Contents lists available at ScienceDirect



Applied Radiation and Isotopes

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apradiso



Radioactive evaluation of Ebro River water and sludge treated in a potable water treatment plant located in the south of Catalonia (Spain)

M. Palomo, A. Peñalver, C. Aguilar, F. Borrull*

Unitat de Radioquímica Ambiental i Sanitària, Universitat Rovira i Virgili

Consorci d'Aigües de Tarragona (CAT)

Ctra. Nacional 340 Km. 1094. Ap. correus n.7; 43895 L'Ampolla Tarragona (SPAIN)

Tel. (+34) 977 47 05 86 – Extensió 1344

*corresponding author: francesc.borrull@urv.cat

Abstract

A potable water treatment plant with an average production rate of 4.3 m³ per second, providing several cities in the south of Catalonia (Spain) with drinking water, has been studied for a period of six years (2002-2007) regarding its capacity to remove several natural and anthropogenic radionuclides. First, gross alpha, gross beta and tritium activities were determined in ingoing and outgoing water samples. The values for all these parameters were below the Spanish normative limits established for waters for human consumption. For the sludge samples generated in the plant, we quantified some gamma emitting radioisotopes: natural (⁴⁰K, ²¹⁴Pb, etc) and artificial (⁶⁰Co, ^{110m}Ag, etc) which may be related to the geological or/and industrial activities (such as a nuclear power plant) located upstream of the PWTP on the Ebro River. Finally, when the sludge samples were compared with those from other water treatment plants, the influence of the industrial activities on the radioisotopes found in the analysed samples was confirmed since the activity levels for some of the isotopes quantified were ten times higher.

Key words: sludge, radioactivity, potable water treatment plant, natural and artificial radionuclides.

1. Introduction

Rivers have traditionally been used as water resources for human consumption and irrigation as well as dynamic media

for dumping urban, agricultural and industrial wastes. These activities have often substantially deteriorated water quality, threatened wild life and endangered flu-

vial habitats (Paranhos *et al.*, 2005). In this respect, it should be pointed out that surface water has a high content of organic substances and is more exposed to anthropogenic pollutants. It therefore requires a higher degree of purification before it is distributed as water for human consumption. Radionuclides are an important contaminant in surface waters and can be of either natural or artificial origin (Kleinschmidt *et al.*, 2008; Gáfvert *et al.*, 2002).

The Ebro River is one of the most important rivers in Spain. It discharges into the Mediterranean Sea after flowing through several large cities and agricultural, mining and industrial areas. For example, in the lower section of the river there is a dicalcium phosphate production factory (Flix) and also the Ascó Nuclear Power Plant (NPP), which comprises two pressurised water reactor (PWR) units. Both of these installations can have an important effect on the radiological quality of the water. Moreover, downstream of these industries and just before the river joins the sea, the water is treated in the Potable Water Treatment Plant (PWTP) located in L'Ampolla (Tarragona), and then supplied as drinking water to 71 different towns and 31 industries in its area of influence. The aim of the treatment process is to comply with the Spanish quality criteria for waters for human consumption (Real Decreto 140/2003).

Radionuclides present in the Ebro River can enter the PWTP system. Once they do, they can follow different pathways. One part of the present radionuclides is transported by the outgoing water

whereas is distributed in two different parts, one fraction can be removed by the processes carried out in the plant as has been described previously in the bibliography (Kleinschmidt *et al.*, 2008; Baeza *et al.*, 2006) and another one, which largely depends on the radionuclides present and their activity levels, can be retained and concentrated in the sludge produced (Puhakainen, 1998). When this sludge is reused for such applications as fertilizer for agricultural land or building materials, the levels of radioactivity accumulated may make it harmful. It should be pointed out that the European Union has no regulations on the disposal of the sludge samples generated in water treatment plants. Despite this, the occurrence of radionuclides in sludge samples from different PWTPs has already been studied by some authors to evaluate their potential danger (Puhakainen, 1998; Wisser, 2003; Walter *et al.*, 2006). For example, Puhakainen (1998) found gamma activities between 24 and 250 Bq/kg in sludge samples from a wastewater treatment plant in Finland. It was found that, in most cases, the radionuclides detected had their origin in medical applications or in industrial processes. In another study by Wisser (2003), relatively high activity concentrations for long-lived natural radionuclides were found in the sludge samples from a water treatment plant in Canada. These studies, then, show that the sludge samples generated in water treatment plants have the capacity to concentrate some radioisotopes.

The present study was conducted to evaluate the activity levels of the incoming

and outgoing water at the PWTP of L'Ampolla in Tarragona (Spain). The gross alpha, gross beta and tritium activities in these samples were measured to determine the efficiency of the plant in the removal of radioisotopes. Another aim was to measure a group of natural and artificial gamma emitting isotopes in the sludge produced to evaluate the plant's capacity to concentrate some radioisotopes. The study took place over a period of six years (2002-2007) and the results were compared with sludge samples from other treatment plants: a potable water treatment plant in the north of Catalonia, an industrial water treatment plant in Tarragona, and two waste water treatment plants in Tarragona and Reus. Finally, marine sediment samples from the Ebro Delta area were analysed to verify if the radionuclides dissolved in the water of the Ebro downstream from the PWTP are retained in these sediments.

2. Sampling details and methods

2.1. Sampling and pretreatment

Water samples were taken monthly from the Ebro River (incoming water) and from the exit point (outgoing water) of the potable water treatment plant in L'Ampolla (Tarragona, Spain) between January 2002 and December 2007. The sludge samples from the plant were taken with the same periodicity. Twelve sediment samples from the Delta Ebro were taken from Mediterranean Sea immediately adjacent to this area. To compare the results obtained for the sludge samples from this PWTP with other sludges, we analysed

samples from other water treatment plants, in particular we took one sample from each of the following plants: another potable water treatment plant, in a different geological zone (north Catalonia), which treats water from Llobregat and Ter Rivers, an industrial water treatment plant (IWTP) located in Tarragona, and from two waste water treatment plants in Tarragona (WWTP (T)) and Reus (WWTP (R)) (see Figure 1).

For alpha and beta assays, water samples were prepared with the method described previously by Palomo *et al.*, (2007a). Briefly, depending on the sample matrix, aliquots ranging from 5 to 250 mL were evaporated to dryness and the activity concentration was determined. Tritium was also measured in the water samples using the procedure described by Palomo *et al.*, (2007b). In this case, a volume of 100 mL of the water samples was first distilled to remove impurities or other radionuclides and to reduce quenching. Then the distillation extract was measured for its tritium content.

In the case of the sludge samples from L'Ampolla PWTP (A), one litre of the sludge was taken every day from the centrifuge, and water was removed by decantation. The sludge was then transferred to a tray and dried in a stove at a temperature of 110°C.

The procedure was repeated every day for a month and at the end of this period the dried sludge was homogenised and a fraction was crushed in a ball mill and sifted in a sieve of 250 µm. Finally, 500 g of

sample was placed in a Marinelli beaker and measured.

The other sludge samples from PWTP (B), IWTP, WWTP (T) and WWTP (R) were treated and measured in the same way as for PWTP (A).

Surface sediment samples from the Mediterranean Sea in the Ebro Delta area were provided by the group "Studies on Marine Contamination" from the Murcia Centre of the *Instituto Español de Oceanografía* (IEO, Spanish Oceanographic Institute). These samples were measured follo-

wing the same procedure as the sludge samples.

2.2. Detectors

To measure the gross alpha activity, a zinc sulphide (ZnS) scintillator counter (photo multiplier tube and base preamplifier, model 2000 Canberra, USA), with a voltage of 0.76 kV was used.

Gross beta activity was measured with a low background alpha/beta counter (model HT-1000 Canberra, USA) at a voltage of 1550V.

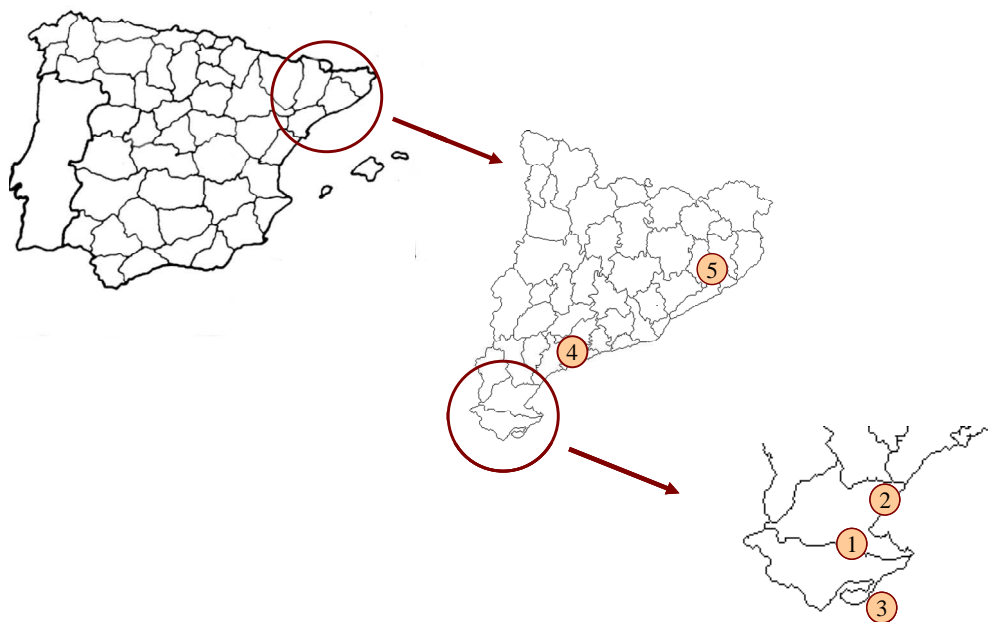


Figure 1. Sampling points selected for this study. Point 1 corresponds to the Ebro River water (ingoing water); point 2 corresponds to the out coming water sampled at the potable water treatment plant located in L'Ampolla, where also the sludge samples were taken (PWTP(A)), point 3 corresponds to the area close to the Ebro Delta where the sediments were taken, point 4 corresponds to an industrial water treatment plant from Tarragona (IWTP) and a waste water treatment plant from Tarragona (WWTP(T)) and Reus (WWTP(R)), and finally, point 5 correspond to another potable water treatment plant located in the north of Catalonia, where also the sludge samples were taken (PWTP(B)).

In both cases, the samples were measured using two cycles of 1000 minutes in each case and the activity was finally calculated by averaging the results. Tritium activity was measured by ultra low level liquid scintillation counting (LSC) in a Quantulus 1220TM instrument from Perkin Elmer (Turku, Finland). The window for tritium was set between 60 and 250 channels. The counting was performed for 2 cycles of 500 minutes and the tritium activity was calculated by averaging the results.

Gamma emitters were measured with a high-resolution germanium detector (HPGe) (model 2020 Canberra Industries from Meriden, USA), equipped with a standard multichannel analyzer. The operating conditions were a voltage of 4500 V, a negative polarity and a relative efficiency of 20%. Genie 2000 software (Canberra Industries, Meriden, USA) was used to acquire and subsequently analyze the information provided by the gamma spectra. The samples were measured for 20 hours and the activities of the samples were obtained at the date of measurement.

The analytical methods for water samples used in this study (gamma spectrometry, gross alpha and gross beta activities and tritium activity) were accredited under the ISO/IEC 17025:2005 norm since 2006. Also, we participate periodically in both national and international proficiency intercomparison exercises with the aim of improve and assure the quality of the results of all the procedures carried out in our laboratory.

3. Results and discussion

To accomplish the objectives mentioned above, outgoing and incoming water samples and sludge samples from the PWTP in L'Ampolla were collected and analysed for a period of six years (2002-2007) on a monthly basis. The gross alpha, gross beta and tritium activities were measured in water samples and the results for the incoming and outgoing water were compared to determine whether the levels of radioactivity decrease after treatment in the PWTP. Some natural and artificial gamma emitting radionuclides were determined in sludge samples to see if these samples act as concentrators for some radioisotopes and to determine their potential danger when they are reused. At this point sludge samples from other origins were compared to check whether the industrial activities or the geology in the area in which they were collected contribute to their radiological content.

3.1. Ingoing and outgoing water samples

Samples from the Ebro River upstream of the L'Ampolla PWTP, from the ingoing water, and from the outgoing water samples were analysed for gross alpha, gross beta and tritium activities.

Gross alpha and gross beta activities measurements are used as a screening tool to detect the presence of radioactivity. The mean gross alpha activities for each year are shown in Figure 2.

The figure also shows a line which represents the maximum gross alpha activity (0.1 Bq/L) allowed by Spanish legislation (*Real Decreto* 140/2003) in waters for

human consumption. The error bars represent the uncertainty values associated to the annual average activity values.

Through the results shown in the figure, the general trend is a decrease of the activity values (in a percentage of 12-16%) in the samples taken from the outgoing water of the PWTP. This can be attributed to the fact that some alpha emitting radioisotopes are removed during the water treatment procedure. In particular this procedure consists in different steps: coagulation, flocculation, settling, filtration, and chlorination.

The coagulation is carried out by using FeCl_3 which has an effect in the actinides elimination as has been reported previously by different authors (Gäfvert *et al.*, 2002; Baeza *et al.*, 2006). In particular these studies have shown that some of the acti-

vities due to such isotopes as radionuclides from uranium and thorium decay chains which are associated with particles are removed from the water by sedimentation after the addition of an iron coagulant.

No significant differences were observed in the gross beta activities for ingoing and outgoing water with values of 0.18-0.08 Bq/L and 0.16-0.06 Bq/L, respectively. In this case, the principal contribution to gross beta activity is due to ^{40}K (average activity of 0.13 Bq/L), which is highly soluble in water, since the solubility of beta emitters also decreases with pH, so these isotopes remain into water more than alpha-emitters (Baeza *et al.*, 1995).

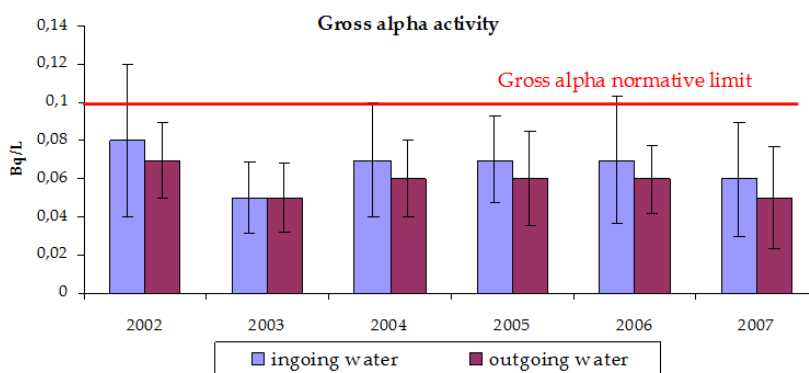


Figure 2. Mean annual gross alpha activities (2002-2007) for the ingoing and outgoing water samples. The line represents the normative limit set by Spanish legislation for gross alpha activity (0.1 Bq/L). The error bars represent the uncertainty values associated to the annual average activity values.

Finally we determined tritium activities. Tritium was monitored between 2004 and 2007. The general trend was that activity values decreased after the water treat-

ment process (see Figure 3) probably because tritium bonded to the organic matter eliminated by PWTP processes (McCubin *et al.*, 2001). It should be pointed out that

the tritium activity values were a long way from the normative limit for this isotope in water for consumption (which is set at 100 Bq/L by Spanish law). Tritium was determined in almost all the samples measured. Its origin can be attributed to discharges from the nuclear power plant located upstream of the PWTP, as is shown by the annual studies made by the Nuclear Security Council (CSN) in Spain within the Program of Environmental Radiological Monitoring (PVRA). In previous studies, Pujol and Sánchez-Cabeza (1999), and Palomo *et al.*, (2007b) found similar or even higher tritium activities (< 1.6-23.6 Bq/L) when they analysed tritium levels in the nuclear power plant's zone of influence. In the present study, the tritium activity values detected in the Ebro River are similar to those reported by other authors who analyse different Spanish River waters also affected by nuclear instal-

lations. Baeza *et al.*, (2002) found values between 1.4 and 36.5 Bq/L for the Alcántara reservoir and between 0.35 and 8.3 Bq/L for the Guadiloba reservoir. The Tajo River is the main supplier of water to these reservoirs, and the relatively high tritium activities can be attributed to the nuclear power plants located upstream of this river: Zorita, Trillo and Almaraz.

Comparing all the values of the parameters measured in the ingoing and outgoing water samples, it can be concluded that some of the radionuclides in the river water (ingoing water) are removed in the PWTP. However, even that the outgoing water fulfils the requirements set by Spanish legislation for water intended for human consumption; a fraction of the radioactivity may be concentrated in the sludge generated during the water treatment process (see Wisser, 2003; Kleinschmidt *et al.*, 2008).

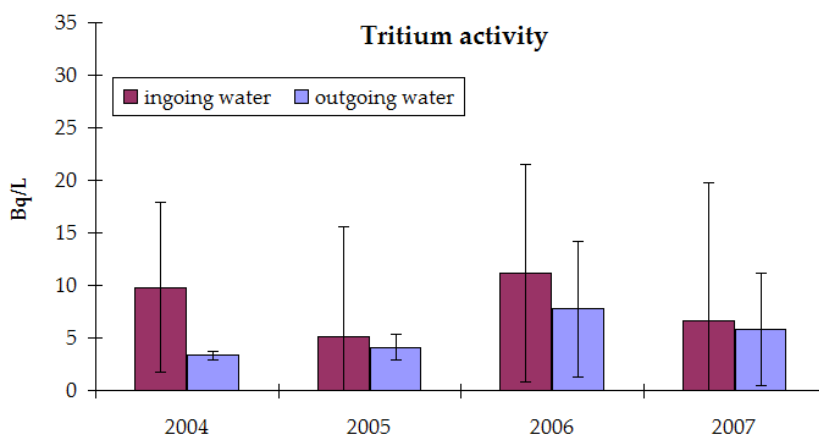


Figure 3. Mean annual tritium values (2004-2007) for the ingoing and outgoing water samples. The error bars represent the uncertainty values associated to the annual average activity values.

To confirm this conclusion, another aim of this study was to radiologically characterise the sludge samples generated in the L'Ampolla PWTP. The results are presented in the next section.

3.2. Sludge samples

We determined a group of gamma emitting radioisotopes of natural and artificial origin in sludge samples, which were collected monthly in the L'Ampolla PWTP between January 2002 and December 2007.

All the sludge samples analysed contained radioisotopes derived from natural, industrial and fallout sources. Table 1 and Table 2 show the maximum activity, the minimum activity and the average activity for the whole of the six-year period under study (in Bq/kg dry weight) for the natural and artificial isotopes detected in the sludge samples analysed, respectively. The uncertainty values associated to the activities were calculated using a level of confidence of 95% ($K=2$).

Of all the natural radioisotopes in the analysed samples, ^{40}K , ^{7}Be and the isotopes derived from the ^{238}U and ^{232}Th decay chains were found in the highest activities. The origin of those isotopes can be attributed to such factors as the geology of the areas through which the Ebro River flows and the presence of a dicalcium phosphate production factory close to the river upstream of the PWTP. The use of phosphate fertilisers in agricultural applications may also be a factor. Table 1 shows the standard deviation, from which it can be seen that the reported activities have a

high dispersion. Particularly high were the activities of ^{40}K , ^{214}Pb and ^{214}Bi , the concentrations of which increased significantly during floods, since the remobilization of sediments accumulated in the reservoir would tend to go down the river (Casacuberta *et al.*, 2007).

The relatively high concentration activities of ^{214}Bi and ^{214}Pb (see table 1) found in the analysed sludge samples can be attributed to the removal of uranium and radium from the water samples treated in the PWTP by means of processes such as flocculation, coagulation and precipitation (Baeza *et al.*, 2006). Our results, then, confirm that sludge samples concentrate some radioisotopes present in the water although treated water samples present low levels of some of the radioisotopes. In the PWTP, the combination of precipitation flocculation and sedimentation, with hydroxides, carbonates, or sulphides, and with flocculating agents, such as various iron and aluminium salts, precipitate heavy metals, principally actinides, in salt form, and these accumulate in the sludge. In agreement with this, a study in Sweden reported that a PWTP can remove more than 85% of U, Th, Pu and Po. On the other hand, the activities of Ra, Sr and Cs were almost unchanged after the treatment process (Gäfvert *et al.*, 2002).

In the sludge samples, the main contribution to artificial gamma radioisotopes was made by radionuclides from industry or nuclear testing fallout (see Table 2). Activity levels were far from those obtained for natural radionuclides.

Table 1. Minimum, maximum and average gamma activities (January 2002 to December 2007) for the natural radioisotopes in the sludge samples analysed from the Potable Water Treatment Plant (PWTP) in L'Ampolla (Tarragona, Spain).

Natural isotopes	Minimum activity (Bq/kg dry weight)*	Maximum activity (Bq/kg dry weight)*	Average (Bq/kg dry weight)**
Ac-228	12 ± 3	212 ± 4	117 ± 1 (43)
Pb-212	4.1 ± 0.7	92 ± 3	33.3 ± 0.9 (14)
Bi-212	10 ± 5	40 ± 6	27.4 ± 0.7 (9)
Tl-208	5.6 ± 0.6	84.0 ± 0.9	11.9 ± 0.8 (10)
Pb-214	49 ± 11	731 ± 15	268 ± 3 (184)
Bi-214	44 ± 8	693 ± 11	281 ± 3 (185)
Be-7	4.8 ± 0.7	293 ± 16	81 ± 2 (51)
K-40	127 ± 11	1391 ± 6	298 ± 3 (157)

*The uncertainty is calculated using a confidence level of 95% (k=2).

**Internal combined uncertainty.

***In parenthesis: Standard deviation.

Table 2. Minimum, maximum and average gamma activities (January 2002 to December 2007) for the artificial radioisotopes in the sludge samples analysed from the Potable Water Treatment Plant (PWTP) in L'Ampolla (Tarragona, Spain).

Artificial isotopes	Minimum activity (Bq/kg dry weight)*	Maximum activity (Bq/kg dry weight)*	Average (Bq/kg dry weight)**
Ag-110m	1.5 ± 0.3	76 ± 2	14.8 ± 0.9 (12)
Co-58	0.4 ± 0.3	17.0 ± 0.6	3.8 ± 0.4 (3)
Co-60	1.5 ± 0.3	33.0 ± 0.9	10.7 ± 0.6 (7)
Cs-137	0.9 ± 0.1	6.4 ± 0.8	2.8 ± 0.3 (1)
Mn-54	1.0 ± 0.2	8.6 ± 0.5	2.6 ± 0.3 (1)

*The uncertainty is calculated using a confidence level of 95% (k=2).

**Internal combined uncertainty.

***In parenthesis: Standard deviation.

In particular, we quantified the presence of ^{137}Cs , ^{58}Co , ^{60}Co , $^{110\text{m}}\text{Ag}$ and ^{54}Mn , which are associated to the normal operation of nuclear power plants (NPP). Of the 72 analyzed samples, a 99% of the samples have activities above the MDA for the ^{137}Cs , ^{60}Co and ^{54}Mn . However in the case of the ^{58}Co and the $^{110\text{m}}\text{Ag}$, a 50% and 78% respectively of the analyzed samples displayed values greater than the MDA.

Variation in the activity concentrations of these artificial radionuclides could be directly related to the NPP discharges and

changes in the flow of the Ebro River, which is around 300 m³/s. The PWTP uses only 4.3 m³/s, so it treats only 1.4% of the water in the river.

According to official Spanish reports, the NPP discharges around 10⁵-10⁸ Bq/year of such radionuclides as ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{58}Co , ^{137}Cs and $^{110\text{m}}\text{Ag}$ (PVRA, 2006). So the activity of the artificial radionuclides found in the sludge samples (the average of sludge produced is 692 T/year) is approximately 0.2-1.2% of the total effluents discharged by the nuclear power

plant into the river water. Since surface waters are one of the main factors in the spread of radionuclides across the territory, the role of rivers in the transportation of radionuclides must be taken into account. For this reason, in this study we also analysed the marine sediments from Ebro Delta to determine if the radionuclides found in sludge from the PWTP are also present in the Delta area. The results are discussed below.

Another aim of our study was to compare the results from the sludge samples of the PWTP in L'Ampolla (A) with sludge samples from other treatment plants and evaluate the differences in their activity values. Table 3 shows the activi-

ties of the gamma emitters found in another PWTP (B) in the north of Catalonia, an industrial water treatment plant (IWTP) in Tarragona, and two waste water treatment plants in Tarragona (WWTP (T)) and Reus (WWTP(R)), respectively. We can observe that in the sludge from PWTP (A) the activity values for the natural isotopes were in general higher than the sludges from the other plants studied, mainly because of radionuclides derived from the ^{238}U and ^{232}Th decay chains.

In the sludge from this PWTP, activities for some of the isotopes are ten times greater than in the sludge from the other plants studied. This may be because of the differences in the geology of each zone and in the kind of treatment plant.

Table 3. Gamma emitters comparison between PWTP (A) and PWTP (B), potable water treatment plants in the south and north of Catalonia, Spain, respectively, an industrial water treatment plant, and WWTP (T) and WWTP (R), waste water treatment plants in Tarragona and Reus, respectively.

emitters	PWTP (A)	PWTP (B)	IWTP	WWTP (T)	WWTP (R)
	Bq/kg dry weight	Bq/kg dry weight	Bq/kg dry weight	Bq/kg dry weight	Bq/kg dry weight
Ac-228	131 ± 3	174 ± 15	11 ± 2	< MDA	21 ± 2
Pb-212	32 ± 2	15 ± 1	12.0 ± 0.5	11 ± 2	13 ± 1
Bi-212	14 ± 4	10 ± 4	8 ± 2	< MDA	6 ± 3
Tl-208	8.5 ± 0.8	24 ± 4	3.8 ± 0.5	3.3 ± 0.4	5 ± 1
Pb-214	351 ± 12	5 ± 1	28 ± 1	< MDA	6.6 ± 0.9
Bi-214	353 ± 8	4 ± 1	32 ± 1	15 ± 3	7 ± 2
Pb-210	14 ± 8	67 ± 9	< MDA	< MDA	< MDA
Be-7	122 ± 7	307 ± 20	< MDA	< MDA	< MDA
K-40	301 ± 17	112 ± 18	303 ± 17	148 ± 89	216 ± 24
Ag-110m	2.3 ± 0.8	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA
Co-58	0.6 ± 0.2	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA
Co-60	7.6 ± 0.5	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA
Cs-137	1.5 ± 0.3	1.9 ± 0.3	< MDA	< MDA	< MDA
Mn-54	1.9 ± 0.1	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA

*The uncertainty is calculated using a confidence level of 95% (k=2).

**MDA: Minimum activity detectable.

The presence of a dicalcium factory on the Ebro River may be responsible for the increase in natural radionuclide activities. As we have seen in the bibliography, the production of dicalcium phosphate (DCP) from Moroccan phosphate rock, which is then processed by the chemical industry in Flix, ended up with the accumulation of wastes with high concentrations of ^{238}U and its daughter products (i.e. ^{226}Ra , ^{210}Po , ^{210}Pb , etc.) in the Flix reservoir in front of the plant. The maximum specific activities of ^{238}U and its descendants were found to be in the order of 10^3 to 10^4 Bq/kg, and inventories in the reservoir were estimated to range from 10^2 to 10^3 GBq for each radionuclide (Casacuberta *et al.*, 2007).

This may be due to the incoming water treated in both plants, which is superficial water, and the origin of these gamma emitters may be attributed to the soil chemistry and water movement (Beckett, 2008).

The sludges analysed from PWTP (A) have the highest content of artificial radionuclides (^{137}Cs , ^{60}Co , ^{58}Co , ^{54}Mn , $^{110\text{m}}\text{Ag}$), because of the presence of the NPP, since these are fission radionuclides. For the other sludge samples analysed, no artificial radionuclides were detected. The only exception was PWTP (B), where ^{137}Cs were quantified at a level similar to that of PWTP (A). The sludges analysed in both plants were produced after the river water had been treated, so these waters had an atmospheric influence during the river flow.

The major source for this isotope could be atmospheric deposition because of nuclear weapon tests and the Chernobyl fall-out. Such sources as discharges from nuclear facilities, riverine contributions and run-off from land are negligible in the area (Gasco *et al.*, 2002).

In the table also it is important to remark the greater activities of ^{228}Ac and ^{208}Tl , from both PWTP, A and B, in comparison with the values for the other analysed plants.

3.3. Surface marine sediments from the Ebro delta area

As mentioned above, only 1.4% of water from the Ebro River is treated by the PWTP. So, the radioactivity that is drained through the river can reach the Ebro Delta area and, from there, be transferred to the sea. The radionuclides that reach the sea become a part of the marine ecosystem and increase the radioactivity in marine sediments.

In our study we analysed marine sediment samples from the Ebro delta area (Figure 1) to determine the same gamma radioisotopes as in the sludge samples. Our aim was to compare the results and find out how the radioisotopes were distributed.

Table 4 shows the results for the sediments in the Ebro delta area. The main contribution to the radioactivity in these samples is made by natural isotopes, which are uniformly dispersed with no significant differences among them.

Table 4. Gamma activities found in surface Mediterranean Sea sediments from the Ebro Delta area (Bq/kg dry weight).

Gamma emitters	8 A/C	9 A/C	12 B/C	8 B	2 A /7 B	11 B/C	11 A	14 A/B/C	13 B/A	16 B	7 A/C
	Bq/kg dry weight	Bq/kg dry weight	Bq/kg dry weight	Bq/kg dry weight	Bq/kg dry weight	Bq/kg dry weight	Bq/kg dry weight	Bq/kg dry weight	Bq/kg dry weight	Bq/kg dry weight	Bq/kg dry weight
Ac-228	38 ± 5	36 ± 3	27 ± 4	32 ± 5	32 ± 5	37 ± 4	39 ± 5	33 ± 4	38 ± 3	37 ± 4	31 ± 4
Pb-212	32 ± 2	33 ± 2	33 ± 3	33 ± 2	29 ± 2	38 ± 3	35 ± 2	35 ± 3	37 ± 3	35 ± 3	33 ± 3
Bi-212	17 ± 6	23 ± 8	17 ± 9	25 ± 6	17 ± 6	27 ± 9	24 ± 9	21 ± 8	23 ± 8	19 ± 6	23 ± 9
Tl-208	9 ± 2	9 ± 2	8 ± 1	9 ± 2	8 ± 1	9 ± 1	10 ± 2	9 ± 1	10 ± 2	9 ± 2	9 ± 2
Pb-214	19 ± 3	19 ± 2	20 ± 2	21 ± 2	21 ± 2	22 ± 2	23 ± 3	19 ± 2	23 ± 3	23 ± 3	21 ± 2
Bi-214	23 ± 3	20 ± 3	19 ± 3	19 ± 3	22 ± 3	22 ± 3	21 ± 3	21 ± 3	23 ± 3	25 ± 3	20 ± 3
K-40	646 ± 42	664 ± 42	555 ± 38	672 ± 43	555 ± 38	704 ± 45	707 ± 44	683 ± 43	704 ± 44	564 ± 39	539 ± 38
Cs-137	5 ± 1	5 ± 1	2.8 ± 0.9	2.7 ± 0.9	4 ± 1	3.1 ± 0.9	3.7 ± 0.9	4 ± 1	7 ± 1	5 ± 1	4 ± 1

* The uncertainty is calculated using a confidence level of 95% (k=2).

Our results are comparable with those reported by other authors in the bibliography (Gascó *et al.*, 2002; Galindo *et al.*, 2007). Apart of these natural isotopes, in the sediments from the Delta Ebro area we could quantify ^{137}Cs (values between 2.7 and 7 Bq/kg), which was the only artificial emitter which displayed activities over the MDA in the analysed samples from this area. These data are in good agreement with the data provided by Gascó *et al.*, (2002) for surface sediment samples collected on the continental shelf adjacent to various areas in Catalonia. The values they found in surface sediments collected along the western Mediterranean shore (6.4 ± 1.5 Bq/kg in Barcelona, 6.02 ± 0.84 Bq/kg in Tarragona, 3.31 ± 0.49 Bq/kg in Valencia, 4.33 ± 0.70 Bq/kg in Alicante and 2.73 ± 0.46 Bq/kg in Málaga), were as expected for coastal sediments for coastal sediments receiving both atmospheric and fluvial inputs with variable amounts of suspended matter and associated radionuclides.

4. Conclusions

Ingoing and outgoing water samples from the PWTP in L'Ampolla do not present significant levels of gross alpha, gross beta or tritium activities in our six year screening process.

What is more, the results of the six year monitoring period revealed that the major contribution to radioactivity in the sludge samples from the PWTP(A) is made by natural sources (97% of total activity) whereas the contribution of artificial radionuclides was only around 3%. The activity values for natural and

artificial gamma emitting isotopes in PWTP (A) are ten times greater than in the other plants studied. The difference between the activity values obtained for the different plants may be due to the geology and also to the industrial activities of the areas where these plants are located.

Finally, we can conclude that fluvial inputs of Ebro River do not significantly influence to the radionuclide activities of the surface marine sediments in the Ebro estuary, since the activities values found in the marine sediments, were comparable with surface sediments collected along the western Mediterranean shore in different sample points.

5. Acknowledgments

The authors thank the *Consorci d'Aigües de Tarragona* (CAT) and especially Josep Ruana and Agustí Colom for providing us sludge samples for analysis. We are also grateful for the collaboration of the *Instituto Español de Oceanografía* (IEO, Spanish Oceanographic Institute) which provided us with sediment samples.

6. References

- Baeza A., Del Rio L.M., Jiménez A., Miro C., Paniagua J.M., 1995. Factors determining the radioactivity levels of waters in the province of Caceres (Spain). *Appl. Radiat. Isot.* 46 (10), 1053-1059.
- Baeza, A., Díaz, M., García, E., Miró, C., 2002. Influence of interbasin transfers between the Alcantara and Guadiloba reservoirs on the radiological quality of the drinking water of the city of Caceres (Spain) *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 252, 441-449.

- Baeza A., Fernández M., Herranz M., Legarda F., Miró C., Salas A., 2006. Removing uranium and radium from a natural water. *Water and Pollution* 3 (1-4), 57-69.
- Beckett K., 2008. Multispectral processing of high resolution radiometric data for soil mapping. *Near Surface Geophysics* 6 (5), 281-287.
- Casacuberta N., Masqué P., García-Orellana J., Bruach-Menchén J.M., Sánchez Cabeza J.A., Palanques A., Grimalt J.O., 2007. 5th International Symposium on Naturally Occurring Radioactive Material, Seville, Spain.
- Gäfvert T., Ellmark C., Holm E., 2002. Removal of radionuclides at a waterworks. *J. Environ. Radioact.* 63, 105-115.
- Galindo C., Mougin L., Fakhi S., Nourreddine A., Lamghari A., Hannache H., 2007. Distribution of naturally occurring radionuclides (U, Th) in Timahdit black shale (Morocco). *J. Environ. Radioact.* 92, 41-54.
- Gascó C., Antón M.P., Pozuelo M., Meral J., González A.M., Papucci C., Delfanti R., 2002. Distributions of Pu, Am and Cs in margin sediments from the western Mediterranean (Spanish coast). *J. Environ. Radioact.* 59, 75-89.
- ISO/IEC 17025:2005. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
- Kleinschmidt R., Akber R., 2008. Naturally occurring radionuclides in materials derived from urban water treatment plants in southeast Queensland, Australia. *J. Environ. Radioact.* 99, 607-620.
- Mccubin D., Leonard K., Bailey T., Williams J., Tossell P., 2001. Incorporation of Organic Tritium (^3H) by Marine Organisms and Sediment in the Severn Estuary Bristol Channel (UK). *Marine Pollution Bulletin* 42 (10), 852-863.
- Palomo M., Peñalver A., Borrull F., Aguilar C., 2007a. Measurement of radioactivity in bottled drinking water in Spain. *Appl. Radiat. Isot.* 65, 1165-1172.
- Palomo M., Peñalver A., Aguilar C., Borrull F., 2007b. Tritium activity levels in environmental water samples from different origins. *Appl. Radiat. Isot.* 65, 1048-1056.
- Paranhos M.H., Araujo A.A., Batista Y., Abrahão C., Godoy J.M., 2005. Radioactivity concentration in liquid and solid phases of scale and sludge generated in petroleum industry. *J. Environ. Radioact.* 81, 47-45.
- Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental (PVRA 2006). Resultados 2006. Colección de Informes Técnicos 14.2005.* Madrid, Spain.
- Pujol, L.L., Sánchez-Cabeza, J.A., 1999. Optimisation of liquid scintillation counting conditions for rapid tritium determination in aqueous samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 242, 391-398.
- Walter I., Martínez F., Cala V., 2006. Heavy metal speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludge for agricultural uses. *Environ. Pollution* 139, 507-514.
- Wisser S., 2003. Doctoral Thesis. Balancing Natural Radionuclides in Drinking Water Supply. Johannes Gutenberg University, Mainz.

3.2.2. Presence of Naturally Occurring Radioactive Materials in sludge samples from several Spanish water treatment plants

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010



Presence of Naturally Occurring Radioactive Materials in sludge samples from several Spanish water treatment plants

M.Palomo, A.Peñalver, C.Aguilar, F.Borrull*

Unitat de Radioquímica Ambiental i Sanitària, Universitat Rovira i Virgili

Consorci d'Aigües de Tarragona (CAT)

Ctra. Nacional 340 Km. 1094, Ap. correus n.7, 43895 L'Ampolla, Tarragona (SPAIN)

Tel. (+34) 977 47 05 86 - Extensio 1344

*corresponding author francesc.borrull@urv.cat

Abstract

Sludge samples from eleven potable water treatment plants (PWTP), three waste water treatment plants (WWTP) and an industrial water treatment plant (IWTP), located in different areas of Spain, mainly in Catalonia, were analyzed for their radiological content in order to determine whether they could be considered as industries affected by naturally occurring radioactive material (NORM). In general, samples from the PWTPs showed higher activity values for the alpha and gamma emitting isotopes than the WWTPs and the IWTP. For example, samples from the area located in the north of Catalonia show values of ^{234}U , ^{235}U and ^{238}U in the range of 84.4-792.1 Bq/kg, 3.3-26.8 Bq/kg and 63.8-585.9 Bq/kg, respectively. In general, for PWTP, the values obtained for the gamma emitter and alpha emitter isotopes showed that both the geology and the industrial activities correlate with the values measured. The magnitude of these results demonstrates the need to measure the radionuclide content of these samples before reaching a decision about their final disposal.

Key words: NORM, sludge, water treatment plants

1. Introduction

Radioactive elements occur naturally in the earth's rocks, soils and water in varying concentrations. Many industrial operations tend to concentrate these naturally occurring radioactive materials (NORM) in by-product waste streams, achieving relatively high activity con-

centrations of the so-called technologically enhanced NORM (TENORM). The problem of the build up of NORM by some industries is well known. However, these radioactive elements have been largely unregulated, even though different regulatory agencies have become increasingly concerned about the presence of these iso-

topes in the environment and also about the possible exposure of workers or the public [1,2,3].

In Spain, NORM was not subjected to regulation until the publication of *Real Decreto 783/2001* [4]. In this law, a new "Regulation on Health Protection against Ionizing Radiation" was approved as a result of the transfer of European Council Directive 96/29 [5]. In article 62, paragraph VII, the regulation deals with "Natural Sources of Radiation" and the need to study those activities in which workers or members of the public could be exposed to significant doses of radiation [6].

As stated above, different industrial activities contribute to the increase of NORM levels. Among them are mining, milling and processing of uranium ores and mineral sands, fertilizer manufacture and use, phosphate manufacture, burning of fossil fuels and metal refining [7,8,9].

Water treatment plants (WTPs) have also been considered by some authors as NORM industries [2, 10, 11, and 12]. In fact, the incoming water treated in these plants can contain such radionuclides as radium or uranium due to the geological media in which the waters flow. When this water is treated it passes through various filters to remove the contaminants. This treatment may lead to the generation of radioactive wastes such as sludge samples or also to the radiological contamination of the filters used.

The main aim of this study is the radiological characterization of certain gamma and alpha radioisotopes from

sludge obtained from different Spanish water treatment plants.

2. Methods and sampling details

2.1. Materials and reagents

All chemical reagents used in this study were of analytical grade. Hydrochloric acid (38%), nitric acid (65%), hydrogen peroxide (30%), ammonia solution (25%) and iron chloride (III) and xylene were supplied by J.T. Baker (Holland). Tri-n-butyl phosphate (TBP) was supplied by Fluka (Germany). A column (20 cm length and 10 mm internal diameter) which contained 7.5 g of BIORAD AG1-X8 resin (100-200 mesh chloride form) supplied by Eichrom (France) was used.

Uranium and thorium were electroplated onto stainless steel planchets (diameter 25.15 mm and thickness 0.6 mm) supplied by Tecnasa (Madrid, Spain). Samples were filtered with a 0.45 μm filter supplied by Whatman (Maidstone, England).

To evaluate the alpha procedure recovery we used ^{232}U and ^{229}Th certified solutions with well known activity concentration values of 15.01 ± 0.15 Bq/g and 20.91 ± 0.29 Bq/g, respectively, both provided by Ciemat (*Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas*) of Madrid (Spain).

A certified solution of ten gamma emitters (QCY-48) provided by Isotrak (Harwell, UK) covering an interval of energy between 60 to 1836 KeV was used for gamma spectrometry calibration. The standard and samples were measured in a

500 mL Marinelli beaker supplied by Tecnasa (Madrid, Spain).

2.2. Digestion method of sludge sam-ples

The method employed involves ashing the sample before its acid digestion. To do this, the sample was previously dried in a stove at a temperature of 110°C, crushed in a ball mill and sifted in a sieve of 250 µm. Subsequently, approximately 250 mg of the dry sample was introduced in a muffle furnace at 550°C for 12 hours and then transferred to a Teflon beaker. After this, the sample was spiked with 1 mL of ²³²U (42.4 Bq) and 1 mL of ²²⁹Th (61.0 Bq) certified solutions to evaluate the radiochemical yield. The next step was the acidic digestion of the sample, for which the EPA Method 3050B [13] was followed. This method consists in a sample attack with aqua regia (3:1 HNO₃/HCl), the final solution being evaporated to dryness. Afterwards, successive additions of 8M HNO₃ and H₂O₂ were performed until no further reaction was observed. Finally, after cooling, the solution was filtered through a 0.45 µm pore size syringe filter to remove the insoluble particles and then it was brought to a final volume of 50 mL with deionized water. This process completed, the procedure described in the next section was followed to separate uranium and thorium isotopes.

2.3. Radiochemical procedure

The methodology used to separate uranium and thorium isotopes was based on the procedures described by Holm *et al.*, [14] and Vera Tomé *et al.*, [15]. First, 30

mL of iron chloride (III) solution (30 mg/mL) were added to the solutions obtained after following the procedure described in section 2.2, and then the mixtures were agitated by using an electricmagnetic stirrer. The pH was then adjusted to 8 by adding a concentrated ammonia solution to coprecipitate uranium and thorium with iron. After stirring the mix for a further 30 minutes, the precipitate was allowed to settle for at least 4-6 hours and preferably overnight. The supernatant was then carefully siphoned off and discarded and the hydroxide slurry was transferred to a centrifuge tub and centrifuged at 4000 rpm for 10 minutes.

10 mL of 8M HNO₃ were added to the isolated precipitates and then uranium thorium separation was performed by conducting a liquid-liquid extraction process with 5 mL of TBP and then the aqueous phase was discharged. Next, we added 20 mL of xylene and 15 mL of HCl 1.5M and the aqueous fraction, which contains thorium and impurities, was separated and kept apart. This procedure was repeated three times and all the aqueous fractions were mixed (45 mL). To separate uranium, we took the organic phase and we added 15 mL of water and retained the aqueous phase. The procedure was repeated three times and all the aqueous fractions with uranium were mixed and then evaporated to dryness.

The acidic solution containing the thorium isotopes and impurities was evaporated and re-dissolved in 9M HCl, and then this solution was passed through a

column which contained BIORAD AG1-X8 resin to remove impurities. The thorium eluted in the 9M HCl was then again evaporated.

When almost dry, the residues, which contain U or Th, were reconstituted by adding 1 mL of 0.3M Na₂SO₄. This solution was then dried, the residue treated with 0.3 mL of concentrated H₂SO₄ and, then, 5 mL of distilled water were added, along with two drops of thymol blue. This solution was heated and its pH was adjusted to 2.1-2.4 by the addition of concentrated NH₄OH. The solution was then transferred to an electrodeposition cell and submitted to electrolysis for 2 hours, under current density of 1.5 A/cm². One minute before the end of the electrolysis, 1mL of concentrated NH₄OH was added in order to assure uranium and thorium deposit attachment on the stainless steel disk [16].

The electrodeposition apparatus supplied by Tecnasa, Spain was used to accumulate uranium and thorium in a cell of 25 mm internal diameter on stainless-steel disks of 20 mm in diameter. The anode was a polished platinum spiral wire.

2.4. Measurement techniques

The alpha spectrometer (EG&G ORTEC, Model 676A) includes an ion-implanted silicon detector (ORTEC, size: 450 mm²; alpha resolution: 25 keV FWHM at 5.48 MeV of ²⁴¹Am) in a vacuum chamber (Edwards Model E2M8), a detector bias supplier, a preamplifier, a linear amplifier, and a multichannel pulse height analyzer.

During the measurement, the pressure of the chamber was maintained at 10-2 Torr.

Gamma emitters were measured with a high-resolution germanium detector (model 2020 Canberra Industries, Meriden, USA), equipped with a standard multichannel analyzer. The operating conditions were a voltage of 4500 V, a negative polarity and a relative efficiency of 30%. Genie 2000 software (Canberra Industries, Meriden, USA) was used to acquire and subsequently analyze the information provided by the gamma spectra.

Conductivity and pH from water river samples were measured with a conductimeter, and pHmetre both supplied by (Crison, Barcelona, Spain).

2.5. Samples

Sludge samples were obtained from fifteen different water treatment plants. All the plants were located in different areas of Spain as shown in Figure 1. Basically most of the plants were located in the area of Catalonia and also we selected other plants from other Spanish regions. The selection was carried out taking into account that plants were of different geological areas and also we considered that they used different treatment processes. In particular, we analyzed the sludge from eleven potable water treatment plants (PWTP) (3-13), three waste water treatment plants (WWTP) (1, 2 and 14) and an industrial water treatment plant (IWTP) (15). These sludge samples were taken from the centrifuge and water was removed by decantation.

Then they were transferred to a tray and dried in a stove at a temperature of 110°C. After that, the sample was crushed in a ball mill and sifted in a sieve of 250 µm. Finally, to measure the gamma emitting isotopes, the sample was transferred to a Marinelli beaker of 500 mL. In the case of alpha emitting isotopes the sludge samples were treated as described above in sections 2.2 and 2.3.

To ensure the quality of the results of the procedures carried out in our laboratory, we also participated in different intercomparison exercises. In particular, one organized by the Spanish National Security Council (CSN) and another one by the International Atomic Energy Agency (IAEA).

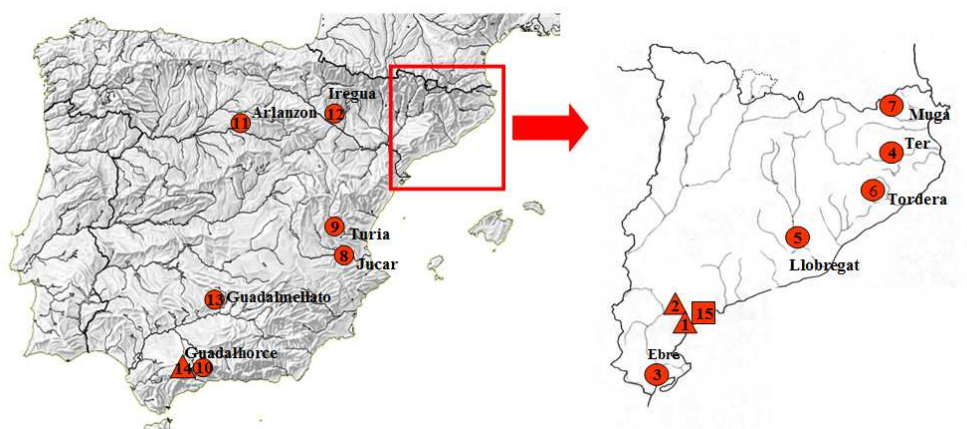


Figure 1. Map of Spain indicating the location of the different water treatment plants from which sludge samples were taken. In particular, the map shows the eleven potable water treatment plants (PWTP) (● 3-13), the three waste water treatment plants (WWTP) (▲ 1, 2 and 14) and also the industrial water treatment plant (IWTP) (■ 15) selected for this study.

3. Results and discussion

As stated in the introduction to this paper, the European Union's Council Directive 96/29/ Euratom [5] paid specific attention to natural sources of radiation. EU Member States are obliged to identify any work activities that cannot be ignored from a radiological point of view and as a consequence most of the EU Member States have implemented national regulations concerning natural sources of radiation.

Nevertheless, in many countries there is still a lack of knowledge regarding radiation protection problems with NORM, even though it is generally recognized that several kinds of NORM affected industries exist, among them water treatment plants.

In this context, sludge samples from fifteen Spanish water treatment plants were analyzed to determine the presence of radioactivity and evaluate their possible consideration as NORM industries. In particular, we selected eleven PWTPs located

in different areas of Spain and with diverse geological characteristics. We included in this study three WWTPs and an IWTP.

For all the samples, uranium and thorium emitter isotopes were evaluated, and we also quantified a group of natural gamma emitters. In the following sections we discuss the main results obtained from these measurements.

3.1. Alpha emitters

Figure 2 contains an example (particularly from the water treatment plant number 3) of a spectrum of uranium isotopes from the sludge sample obtained from one of the evaluated PWTPs.

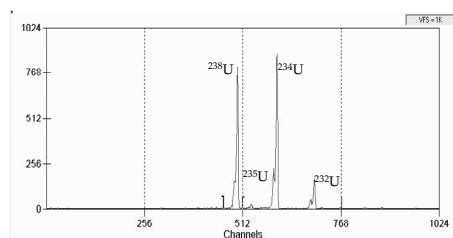


Figure 2. Uranium spectrum obtained from the sludge sample from the PWTP numbered as 3.

In this figure, peaks for the different uranium isotopes can be observed. As is mentioned in Section 2, ^{232}U was used to evaluate the radiochemical yield for uranium. We obtained an average yield of $49 \pm 3\%$. We used ^{228}Th was used to evaluate the radiochemical yield for thorium and, in this case, we obtained an average yield of $46 \pm 3\%$. This value is in accordance with data reported in the literature: Lozano *et al.*, [17] reported a mean recovery value of $51 \pm 3\%$ and $50 \pm 5\%$ for uranium and thorium respectively, using the same

procedure that we used. However, it should be noted that the radiochemical yield values found in the bibliography can vary greatly depending on the sample matrix and also on the radiochemical procedure itself [6, 18].

Table 1 shows the average activity for uranium and thorium isotopes (Bq/Kg dry weight), the associated uncertainty values calculated using a level of confidence of 95% ($k=1$) [19] and the $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotopic ratio.

Two replicates have been carried out for each sample so standard deviation of the results has also been included in the table. Throughout the results reported in Table 1 and as is to be expected, in general, for uranium isotopes, PWTPs displayed higher activity values than the other types of water treatment plants. This behavior can be mainly attributed to the raw water used in each case and also in the water treatment process.

The WWTP and the IWTP receive urban wastewaters and industrial discharges respectively. These sewage sludge samples corresponded to a mix of primary and secondary sewage, which was anaerobically digested and then dehydrated using press filters. The conventional treatment for sewage effluent basically employs: mechanical filtration, gravity settling, biological oxidation and chemical treatment. Sludge generated in municipal sewage treatment plants is essentially organic, although measurable quantities of metals, minerals and other compounds are present.

However, the sludge from PWTPs were produced after coagulation and flocculation process. Each plant uses a characteristic coagulant, as we can see in table 2. Once the sludge was formed, this was taken from the centrifuge and water was removed by decantation. The water treated in a PWTP can transport different radioisotopes which can be associated with

such factors as the geology of the river course and also with the presence of industries close to the river upstream of the treatment plants. Also, it is important to consider the treatment process followed in each plant since this could have a great influence on the removal of radioisotopes, as several authors have demonstrated [20, 21].

Table 1. ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{230}Th and ^{232}Th activities and uncertainty of the measurement for sludge samples analyzed by α -spectrometry.

Type	Sample code	^{234}U	^{235}U	^{238}U	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio	^{230}Th	^{232}Th
		A (Bq/Kg dry weight)*	A (Bq/Kg dry weight)*	A (Bq/Kg dry weight)*		A (Bq/Kg dry weight)*	A (Bq/Kg dry weight)*
WWTP	1	36 ± 4 (6)	1.2 ± 0.8 (0.3)	29 ± 2 (2)	1.25	16 ± 4 (6)	4 ± 2 (1)
WWTP	2	54 ± 5 (12)	1.3 ± 0.7 (0.2)	42 ± 4 (9)	1.29	13 ± 5 (10)	13 ± 4 (10)
PWTP	3	153 ± 5 (62)	5 ± 1 (3)	132 ± 4 (55)	1.16	25 ± 1 (5)	14 ± 2 (7)
PWTP	4	790 ± 20 (152)	18 ± 2 (2)	540 ± 20 (145)	1.46	25 ± 3 (5)	11 ± 3 (4)
PWTP	5	84 ± 3 (8)	3.3 ± 0.2 (1)	64 ± 2 (10)	1.32	31 ± 6 (8)	25 ± 4 (4)
PWTP	6	730 ± 120 (182)	27 ± 5 (4)	590 ± 90 (120)	1.25	8 ± 2 (2)	11 ± 3 (3)
PWTP	7	480 ± 90 (45)	20 ± 5 (6)	390 ± 70 (55)	1.22	19 ± 7 (5)	30 ± 10 (11)
PWTP	8	41 ± 9 (15)	0.3 ± 0.2 (0.1)	26 ± 6 (10)	1.60	10 ± 4 (2)	7 ± 3 (2)
PWTP	9	150 ± 30 (55)	4 ± 1 (2)	80 ± 20 (18)	1.80	16 ± 3 (3)	4 ± 2 (1)
PWTP	10	24 ± 5 (6)	1.5 ± 0.5 (0.5)	19 ± 5 (4)	1.22	17 ± 4 (5)	21 ± 5 (7)
PWTP	11	120 ± 20 (46)	5 ± 1 (1)	120 ± 20 (32)	1.02	90 ± 20 (11)	19 ± 4 (8)
PWTP	12	170 ± 30 (54)	3 ± 1 (0.9)	100 ± 20 (42)	1.72	15 ± 4 (5)	16 ± 4 (6)
PWTP	13	180 ± 40 (55)	7 ± 2 (3)	140 ± 30 (45)	1.30	9 ± 4 (5)	15 ± 5 (4)
WWTP	14	29 ± 7 (3)	0.7 ± 0.3 (0.2)	23 ± 6 (5)	1.32	11 ± 3 (2)	8 ± 2 (3)
IWTP	15	44 ± 2 (5)	1.3 ± 0.1 (0.3)	43 ± 2 (2)	1.00	42 ± 1 (5)	8.4 ± 0.4 (1)

*The uncertainty is calculated using a confidence level of 95% (k=1).
 In parenthesis: Standard relative deviation.

An examination of the behavior of the different PWTPs reveals relatively high activity values for uranium isotopes for plants 4, 6 and 7. These three plants are located in the same region, in the north of Catalonia, an area in which granite predominates. Therefore, the relatively high activity values may be correlated with the geology of the area in which these plants are located.

However, plant number 5, despite belonging to the same area, shows lower

activity values for uranium. This fact can be explained by the different composition of the raw water used in each case, the different coagulants used and the water pH variations, since it has been reported by Gäfvert *et al.*, [10] that the removal uranium efficiency is very sensitive to the pH during flocculation/coagulation process. Table 2 shows the origin of the raw water used at all the PWTPs included in this study, the conductivity and the pH, and also the different coagulators used in the

corresponding treatment process. In particular, PWTP 5 is fed with water from the Llobregat River, which has high salinity (conductivity is always over 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$). This high salinity is related to the mining activities at the large salt deposits located in the upper part of the basin. Fernández-Turiel *et al.*, [22] states that the raw water quality variability of both the Llobregat River (PWTP 5) and the Ter River (PWTP 4) could be related to the seasonal variations of the Mediterranean climate. However, the Sau-Susqueda-Pasteral reservoir system minimizes the influence of these effects on the Ter's raw water. It is im-

portant to note that the correlation between the uranium concentration and the salinity has been the subject of previous study. For example, Salas [23] demonstrated that there is a relationship between salt content and uranium absorption. Salas observed that a high salt concentration decreases the uranium absorption onto the particulates and, consequently, when water has a high salinity it reveals lower uranium activities in the sludge. The same behavior was observed for PWTPs 8 and 10, which also displayed low uranium activities and high conductivity values (1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Table 2. River water, conductivity and pH of the water treated in each plant. And also, the coagulant used in the coagulation process applied in each PWTP.

Sample code	type	River water	Conductivity $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	coagulant
3	PWTP	Ebro	500	7.5	iron chloride
4	PWTP	Ter	400	6.5-9.5	aluminum sulphate
5	PWTP	Llobregat	1500	6.5-9.5	aluminum polichloride
6	PWTP	Tordera	300	6.5-9.5	aluminum polichloride
7	PWTP	Muga	500	6.5-9.5	aluminum polichloride
8	PWTP	Jucar	1000	7.5-9	aluminum polichloride
9	PWTP	Turia	700	7.5-9	aluminum polichloride
10	PWTP	Guadalhorce	1000	6.5-9.5	iron chloride
11	PWTP	Arlanzon	400	6.5-9.5	aluminum polichloride
12	PWTP	Iregua	400	7.5	aluminum sulphate
13	PWTP	Guadalmellato	289	7.5	aluminum polichloride

Another noteworthy fact is the difference between the coagulants used. As shown in table 2, PWTPs 3 and 10 used FeCl_3 as coagulant whereas the other plants used an aluminum coagulant. In this sense, the work reported by Gäfvert *et al.*, [10] is significant. These authors stated that, as a general trend, iron coagulant has slightly lower removal efficiency than alu-

minium coagulant. We observed the same trend for PWTP 10, which displayed lower uranium activities than the other plants studied. However, for PWTP 3, which also used iron coagulant, the uranium activities were relatively high. This may be due to the presence of a dicalcium phosphate factory close to the river upstream of PWTP 3. Production of dicalcium phosphate

(DCP) from Moroccan phosphate rock started in 1960 and for 30 years the industrial waste from the plant was dumped in a reservoir, with no prior treatment. This produced an accumulation of wastes with high concentrations of ^{238}U and its by-products in the reservoir and, consequently, these isotopes are transported by water and can reach the water treatment plant [24, 25].

The activity values of thorium isotopes measured for all the sludge samples were lower than was the case for uranium. This confirms the expected behavior, since this element has less affinity with water than uranium and most of the thorium will be present in suspended matter or sediment. Therefore, the concentration of soluble thorium in water will be very low. Also the values obtained for the different types of treatment plants do not show significant differences. The only noteworthy point is the value obtained for ^{230}Th in the sludge sample from PWTP 11 which also displayed a high activity value for its gamma parent ^{234}Th (860 ± 50 Bq/Kg). The raw water comes from the Demanda Mountain, which is about 30 kilometers from the capital, in the municipal district of Uzquiza, which is located on the mountain slope. Since the water treated in this plant is taken directly from the source river, some authors, such as Tabeada *et al.*, [26], have reported that thorium remains dissolved in the water, and it is not absorbed by the particulate matter.

Finally, when uranium isotopes are measured is important evaluate the isotopic ratio between $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. As we can

observe in Table 1, in the case of the IWTP included in this study the ratio is one, whereas for the rest of the plants this value shows that uranium is out of secular radioactive equilibrium, exhibiting an enrichment of ^{234}U relative to ^{238}U . The PWPTs numbered as 3-7, which are from Catalonia, show no significant differences between $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios among them, being the values around 1.2-1.5 although they differ greatly in the uranium concentrations found. Also, the PWTP 8 and 9, are from the same area, dominated by carbonate rocks, these plants have similar values of the equilibrium ratios (1.6 and 1.8, respectively). The ^{234}U enrichment observed in all the cases, is probably due to its instability in crystalline lattices after recoil following alpha emission from ^{238}U . In this process, the chemical bond is weakened and the ^{234}U oxidation state changes from tetravalent to a more soluble hexavalent form. Also, we would comment that some authors have been reported the $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ disequilibrium in the superficial water, due to the interaction between the water and the rocks and the rain water contribution [27-29].

3.2. Gamma emitters

Figure 3 shows the distribution of the obtained activities (in Bq/Kg dry weight) for a group of gamma emitters quantified in the sludge samples from all fifteen water treatment plants.

The figure shows that ^{40}K and the isotopes derived from the ^{238}U and ^{232}Th decay chains were found in the highest activities. The origin of those isotopes can

be attributed to the raw water used in the corresponding plant as was indicated in the discussion of the behavior for uranium and thorium isotopes.

An examination of the results from Figure 3 reveals that in general the PWTPs showed the highest values for some of the

measured gamma emitting isotopes. Of all the results, it is noteworthy that for PWTP 3 the activity values for ^{214}Bi and ^{214}Pb were higher (405 ± 9 Bq/Kg and 410 ± 9 Bq/Kg, respectively) than those obtained for the rest of plants (4-212 Bq/Kg and 4-198 Bq/Kg, respectively).

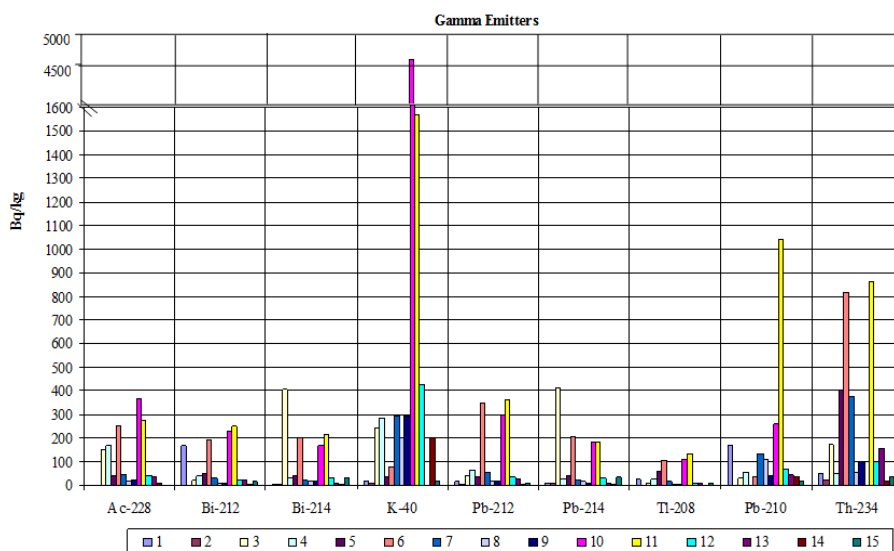


Figure 3. Activity levels of NORM gamma emitters (Bq/Kg dry weight) obtained for the sludge samples coming from the different 15 water treatment plants included in the study.

These differences could be attributed to a combination of two factors:

i) The presence of a dicalcium phosphate factory close to the river upstream of PWTP 3. As stated in the previous section and as Casacuberta *et al.*, [24] published, in this reservoir there is a high accumulation of wastes with elevated concentrations of ^{238}U and its byproducts. However, it should be noted that this chain behaves differently depending on the isotope since, for example, ^{210}Pb and ^{234}Th have a greater affinity to associate onto particulates and consequently these

radionuclides were not transported by the water to the PWTP.

ii) Another explanation may be the different procedure followed in the water treatment plants, for example the different coagulants used. As reported above, PWTPs 3 and 10 used FeCl_3 as coagulant whereas the other plants used an aluminum coagulant. Gáfvert *et al.*, [10] stated that a general trend is for radium isotope behavior to be contrary to that for uranium. Thus iron-radium precipitate is more easily removed. This behavior can be observed in the relatively high concen-

tration activities of radionuclides, such as ^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{212}Pb and ^{212}Bi (see Figure 3), found in the analyzed sludge samples from PWTP 3. This can be attributed to the removal of radium (^{226}Ra and ^{228}Ra) from the water samples treated by means of processes such as flocculation, coagulation and precipitation with FeCl_3 , as described by Baeza *et al.*, [21], and the presence of the waste sludge accumulated in the Flix reservoir.

Finally, of note is the fact that, in the sludge samples from PWTPs 6, 10 and 11, we also observed relatively high concentrations of ^{228}Ac , ^{212}Pb , and ^{212}Bi in comparison with the values for the other plants analyzed. These radionuclides belong to the ^{232}Th decay chain. Their presence may be attributed to the geology, the soil chemistry and water movement. In the case of PWTP (10), the high ^{40}K activity values 4800 ± 600 Bq/Kg are also significant. In particular, the high potassium content of this plant is related to the raw water and, in particular, this plant is a desalination plant

As we have stated in this section, we conclude that surface waters are one of the main factors that have an influence in the spread of radionuclides throughout the territory. Thus the role of rivers in the transportation and accumulation of radionuclides has to be taken into account when water is treated in a PWTP. For example, PWTP 3 only treats $4.3 \text{ m}^3/\text{s}$ of the Ebro River which represents 1.4% of the total water transported by the river (at an average flow of $300 \text{ m}^3/\text{s}$). The quantity of sludge produced by this plant is 692 T

per year, so the total sludge inventory produced for ^{214}Pb and ^{214}Bi was 195 MBq/year and 203 MBq/year, respectively.

4. Conclusions

The results of this study show that sludge produced by a water treatment plant can concentrate radioactive constituents from source waters. The geology and industrial activities have an important influence on the radioisotopes present in the water and later on the sludges generated. Among the different isotopes found, are uranium and thorium emitting isotopes and their descendents and also ^{40}K .

With all the results from the total inventory of the sludge samples analyzed, and considering that the European Union has no regulations on the disposal of sludge samples generated in water treatment plants, we pose the question of whether sludge samples from PWTP can be considered as NORM material. In any case, it would be important to consider this study as a starting point in this sense and to establish future aims to carry out more exhaustive studies to evaluate the possible effects on workers in contact with such kinds of materials or samples, and also on the population in general when such sludge samples are reused for different applications such as building materials.

5. Acknowledgments

The authors are grateful for the collaboration of all the water treatment plants in providing the sludge samples for this study. We also wish to thank the staff at

the Universidad de Sevilla for their support, especially Dra. Villa, Dr. Hurtado and Dr. Mas. Finally, the authors are greatly indebted to the *Consorti d'Aigües de Tarragona* (CAT) for their invaluable collaboration.

6. References

- [1] R.S. O'Brien, M.B. Cooper, Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material (NORM): Pathway Analysis and Radiological Impact, *Appl. Radiat. Isot.* 49, 3 (1998) 227-239.
- [2] USEPA 2005, A Regulators' Guide to the Management of Radioactive Residuals from Drinking Water Treatment Technologies, United States, Environmental Protection Agency. Environmental Radioactivity Services Pty Ltd., Australia (2005).
- [3] D. Vearrier, J.A. Curtis, M.I. Greenberg, Technologically enhanced naturally occurring radioactive materials, *Clinical Toxicology* 47 (2009) 393-406.
- [4] *Real Decreto 783/2001 de 6 de julio por el que se aprueba el Reglamento sobre Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes. BOE 26 de julio de 2001.*
- [5] European Council Directive 96/29/EURATOM, 13 May 1996.
- [6] L. Ballesteros, I. Zarza, J. Ortiz, V. Serradell. Occupational exposure to natural radioactivity in a zircon sand milling plant, *J. Environ. Radioact.* 99, 10 (2008) 1525-1529.
- [7] M.S. Baxter, Technologically enhanced radioactivity: an overview, *J. Environ. Radioact.* 32 (1996) 3-18.
- [8] R. Hedvall, B. Erlandsson, Radioactivity concentrations in non-nuclear industries, *J. Environ. Radioact.* 32 (1996) 19-32.
- [9] UNSCEAR, Sources, Effects and Risks of missing Radiation, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation Report to the General Assembly with Annexes. United Nations, New York, 2000.
- [10] T. Gäfvert, C. Ellmark, E. Holm, Removal of radionuclides at a water works, *J. Environ. Radioact.* 63 (2002) 105-115.
- [11] IAEA, Technical report series, 419, International Atomic Energy Agency, Vienna, 2003.
- [12] R. Kleinschmidt, R. Akber, Naturally occurring radionuclides in materials derived from urban water treatment plants in south-east Queensland, Australia, *J. Environ. Radioact.* 99 (2008) 607-620.
- [13] EPA 1996, U. S. Environmental Protection Agency (EPA) SW-846 Method 3050B acid digestion.
- [14] E. Holm, J. Rioseco, M. Garcia-Leon, Determination of ^{99}Tc in environmental samples. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 223, 2-3 (1984) 204-207.
- [15] F. Vera-Tomé, M. Jurado, A. Martín, Simplex method for optimization of experiments. Application to electrodeposition in alpha spectrometry, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 348 (1994) 183-187.
- [16] L. Hallstadius, A method for electrodeposition of actinides, *Nucl. Ins-*

- trum. Methods Phys. Res., Sect. A 223 (1984) 266-267.
- [17] J.C. Lozano, F. Vera-Tomé, P. Blanco-Rodríguez, C. Prieto, A sequential method for the determination of ^{210}Pb , ^{226}Ra , and uranium and thorium radioisotopes by LSC and alpha spectrometry, Appl. Radiat. Isot. 68, 6 (2010) 1154-1159.
- [18] G. Jia, G. Torri, R. Ocone, A. Di Lullo, A. De Angelis, R. Boschetto, Determination of thorium isotopes in mineral and environmental water and soil samples by α -spectrometry and the fate of thorium in water, Appl. Radiat. Isot. 66 (2008) 1478-1487.
- [19] Consejo de Seguridad Nuclear, CSN. *Procedimiento para la evaluación de incertidumbres en la determinación de la radiactividad ambiental. Colección Informes Técnicos 11.2003 Serie Vigilancia Radiológica Ambiental, Procedimiento 1.3. Madrid, Spain, 2003.*
- [20] S. Wisser, Doctoral Thesis, Balancing Natural Radionuclides in Drinking Water Supply. Johannes Gutenberg University. Mainz, 2003.
- [21] A. Baeza, M. Fernandez, M. Herranz, F. Legarda, C. Miro, A. Salas, Removing uranium and radium from a natural water, Water, Air, Soil Pollut. 3, 1-4 (2006) 57-69.
- [22] J.L. Fernández-Turiel, J.F. Llorens, A. Roig, M. Carnicero, F. Valero, Monitoring of drinking water treatment plants using ICP-MS, Toxicol. Environ. Chem. 74 (2000) 87-103.
- [23] A. Salas, Doctoral Thesis, *Estudio de la eficiencia de eliminación de radionúclidos naturales en procesos compatibles con el* *de potabilización de aguas*, Universidad de Extremadura, Cáceres, 2005.
- [24] N. Casacuberta, P. Masqué, J. Garcia-Orellana, J.M. Bruach, M. Anguita, J. Gasa, M. Villa, S. Hurtado, R. García-Tenorio, Radioactivity contents in dicalcium phosphate and the potential radiological risk to human populations, J. Hazard. Mater. 170 (2009) 814-823.
- [25] M. Palomo, A. Peñalver, C. Aguilar, F. Borrull. Radioactivity evaluation of Ebro River water and sludge treated in a potable water treatment plant located in the south of Catalonia (Spain), Appl. Radiat. Isot. 68 (2010) 474-480.
- [26] T. Tabeada, A. Martínez Cortizas, C. García, E. García-Rodeja, Uranium and thorium in weathering and pedogenetic profiles developed on granitic rocks from NW Spain, Sci. Total Environ. 356 (2006) 192-206.
- [27] F. P. Carvalho, J. M. Oliveira, Alpha emitters from uranium mining in the environment, J. Radioanal. Nucl. Chem. 274, 1 (2007) 167-17.
- [28] J.S. Ryu, K.S. Lee, H.W. Chang, C.S. Cheong, Uranium isotopes as a tracer of sources of dissolved solutes in the Han River, South Korea, Chem. Geol. 258 (2009) 354-361.
- [29] J.L. Mas, R. Ma, C. McLeod, J. González-Labajo, A. Cox, P. Watson, Determination of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios in environmental waters by quadrupole ICP-MS after U stripping from alpha spectrometry counting sources, Anal. Bioanal. Chem. 386 (2006) 152-160.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

3.2.3. Discussió global dels resultats

En el primer estudi presentat, es van quantificar els paràmetres marcats per la legislació per aigües destinades al consum humà [9], en l'aigua d'entrada i de sortida d'una planta de tractament d'aigua potable situada al riu Ebre. Es va observar que, ambdós tipus d'aigües analitzades, no presentaven nivells significatius d'activitat alfa total, d'activitat beta total i d'activitat de triti en els sis anys estudiats (2002-2007). No obstant, alguns mesos puntuals, els valors obtinguts per l'índex d'activitat alfa total (0.11-0.18 Bq/L) eren lleugerament superiors al límit normatiu (0.1 Bq/L). Aquests valors van ser trobats a l'aigua d'entrada de la planta de tractament, observant una disminució de l'activitat una vegada l'aigua era potabilitzada. Concretament, es va observar que l'ETAP tenia la capacitat d'eliminar entre un 12 i un 16% de l'activitat alfa total present, principalment, degut al procés de coagulació que empra, en aquest cas, FeCl₃. Els resultats obtinguts són concordants amb els publicats per altres autors, com Gäfvert i col. [2] i Wisser [3], que posaven de manifest la capacitat dels diferents processos de tractament per eliminar els radionúclids dissolts a l'aigua, mitjançant processos com la coagulació, l'intercanvi iònic i l'osmosi, entre d'altres.

Per altra banda, els valors obtinguts per l'índex d'activitat beta total es troben per sota del valor normatiu (1 Bq/L). En aquest cas, degut a les característiques dels emissors beta i, ja que els valors d'activitat obtinguts estan propers al valor d'AMD, no es va observar una clara disminució entre els valors d'activitat beta total de l'aigua d'entrada i de l'aigua de sortida de la planta de tractament, a diferència del que succeïa per als emissors alfa. Respecte l'activitat de triti trobada es van obtenir valors per sota del límit normatiu (100 Bq/L) en tot el període estudiat. No obstant, cal remarcar que els valors obtinguts, en aquest estudi, són més elevats (0.7-55 Bq/L) que els comentats en el treball presentat anteriorment en el capítol (3.1.1), on s'analitzava aigua del mateix riu. El mostreig actual s'ha realitzat en un període de sis anys, a diferència de l'anterior estudi, on només es van recollir mostres puntuals durant un any. Amb les dades obtingudes queda palès que els abocaments d'efluents líquids per la central nuclear localitzada en aquest riu són puntuals i que l'activitat trobada varia en funció del moment de mostreig i del cabal del riu. Els resultats obtinguts en aquest estudi concorden amb els presentats per altres autors que estudien rius afectats per descàrregues de centrals nuclears [4, 12]. Per exemple,

Taracón i col. [12] publiquen un estudi en el que troben valors de triti entre 1.8-18 Bq/L per aigües superficials influenciades per les descàrregues de diverses centrals nuclears.

Arran dels resultats obtinguts, tant per l'índex d'activitat alfa total com beta total (que ens aporten informació global dels emissors presents a la mostra) i de la capacitat de la planta de tractament en eliminar els radionúclids dissolts a l'aigua, es va plantejar un altre objectiu tal com ja s'ha comentat en la introducció d'aquest capítol. Aquest, es basa en duu a terme una caracterització individual d'un grup d'emissors gamma en els fangs produïts en l'etapa de coagulació duta a terme en dita planta de tractament. Per això, es va recollir mensualment una fracció dels fangs produïts i es va realitzar la caracterització gamma emprant un detector semiconductor de germani.

Els resultats obtinguts en els fangs analitzats mostren que la principal contribució és deguda a radionúclids d'origen natural (97% de l'activitat total). Concretament, les activitats més elevades es deuen al ^{214}Pb i al ^{214}Bi (49-731 Bq/kg i 44-693 Bq/kg, respectivament) procedents de la cadena de desintegració de l' ^{238}U , i al ^{40}K , que presenta una activitat entre 127-1190 Bq/kg. L'activitat dels radionúclids naturals, durant el temps de mostreig (2002-2007) presenta una elevada dispersió que pot ser associada a la variació del cabal del riu i al volum d'aigua que es tracta a l'ETAP. Com s'ha esmentat prèviament, en aquest riu es troba l'indústria de fosfat bicàlcic situada a la vila de Flix, causant, fins els anys 90, de l'acumulació a l'embassament del mateix nom, de residus amb un elevat contingut de radionúclids i metalls pesants [10]. Per tant, aquest és un altre factor que pot incrementar la presència de radionúclids a l'aigua del riu Ebre. Tal i com s'observa a la bibliografia [10, 13], els radionúclids de la cadena de l' ^{238}U i el ^{40}K són els principals emissors que conté la roca fosfòrica emprada en aquesta indústria, per tant, en funció de les característiques químiques de cada radionúclid aquests seran transportats i acumulats en les diferents etapes del procés de tractament i una part dels radionúclids romandran dissolts a les aigües de sortida de la planta.

Per altra banda, l'activitat deguda als radionúclids d'origen artificial suposava un 3% del total de l'activitat trobada en els fangs estudiats. Concretament es van poder quantificar els següents isòtops: ^{137}Cs , ^{58}Co , ^{60}Co , $^{110\text{m}}\text{Ag}$ i ^{54}Mn . La presència

d'aquests radionúclids es pot relacionar amb les descàrregues controlades de la central nuclear, que es troben regulades pel CSN. Aquest organisme, regula els efluent líquids abocats per cada central nuclear al medi ambient realitzant estudis periòdics de control. L'informe realitzat pel CSN l'any 2006 publicava que la central nuclear d'Ascó aboca entre 10^5 i 10^8 Bq/any per a cada radionúclid artificial (^{60}Co , ^3H , ^{137}Cs i ^{54}Mn , entre d'altres) [14]. De les 72 mostres analitzades, un 99% presentaven activitats superiors a l'AMD pel ^{137}Cs (0.9-6.4 Bq/kg), el ^{60}Co (1.5-33 Bq/kg) i el ^{54}Mn (1.0-8.6 Bq/kg). En canvi, en el cas del ^{58}Co i la $^{110\text{m}}\text{Ag}$ es van trobar un 50% i un 78%, respectivament, de les mostres que presentaven activitats superiors a l'AMD (0.4-17 Bq/kg i 1.5-76 Bq/kg).

Arran de la presència d'emissors gamma artificials, es va estudiar la relació existent entre els vessaments de la central nuclear, el cabal del riu (300 m³/s), el cabal tractat per l'ETAP, que suposa un 1.4% del total i, els fangs produïts (692 T/any). A partir d'aquí es va poder observar que els radionúclids artificials trobats als fangs analitzats només representaven entre un 0.2 i un 1.2% del total dels efluent líquids descarregats per la central nuclear durant l'any al riu Ebre. En funció de les característiques de cada radionúclid poden romandre dissolts a l'aigua fins arribar a la desembocadura al mar Mediterrani, dipositar-se en els sediments del riu o ser absorbits pels sistemes vius. Cal comentar però, que els sediments marins superficials recollits i analitzats a la desembocadura del riu Ebre no presentaven un increment significatiu en el contingut de radionúclids artificials. Concretament, només es va quantificar per sobre de l'AMD el ^{137}Cs , amb valors entre 3 i 28 Bq/kg. A partir d'aquests valors, no es pot relacionar directament, la presència d'aquest isòtop trobat als sediments marins amb les descàrregues de la central nuclear, ja que aquests valors concorden amb els reportats per altres autors, com Détriché i col. [15], que quantifiquen aquest mateix emissor gamma en zones que no es veuen influenciades per la presència d'una central nuclear.

Una vegada finalitzat aquest estudi, com s'ha comentat prèviament, es va ampliar el número de plantes de tractament d'aigua estudiades. El criteri seguit va ser la selecció de diverses plantes de tractament d'aigua potable (ETAP), de diferents zones de la geografia espanyola. Aquestes tracten aigua de rius que no es veuen influenciats per indústries similars a les situades a la conca del riu Ebre i estan en contacte amb una geologia de característiques diferents. Per altra banda, també van

ser seleccionades diverses plantes de tractament d'aigua residual i industrial. El tipus de plantes seleccionades i la procedència de l'aigua tractada en cadascuna d'elles es mostren a la taula 3.1.

Taula 3.1. Tipus de plantes seleccionades i aigua tractada en cada una d'elles.

Codi de les mostres	Tipus de planta	Aigua tractada
1	EDAR	aigua residual Tarragona
2	EDAR	aigua residual Reus
3	ETAP	riu Ebre
4	ETAP	riu Ter
5	ETAP	riu Llobregat
6	ETAP	riu Tordera
7	ETAP	riu Muga
8	ETAP	riu Júcar
9	ETAP	riu Túria
10	ETAP	riu Ardales
11	ETAP	riu Arlanzón
12	ETAP	riu Iregua
13	ETAP	riu Guadalquivir
14	EDAR	aigua residual Còrdova
15	EDAR	aigua residual industrial

Com es pot observar, es van seleccionar un total de 15 plantes de tractament; 11 ETAP, 3 EDAR i una planta de tractament d'aigua industrial. En aquets cas, es va realitzar la caracterització dels emissors alfa de l'urani i del tori i també, la caracterització d'un grup d'isòtops gamma naturals en els fangs analitzats. A mode de resum s'inclou la taula 3.2 on es poden observar els valors màxims i mínims d'activitat trobats en les diferents mostres analitzades pels isòtops de l'urani i el tori, així com, la relació isotòpica entre $I^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

El comportament observat es pot atribuir principalment a l'aigua i al seu procés de tractament. Els resultats en els fangs estudiats, en general, mostren que les ETAP presenten activitats més elevades pels isòtops d'urani i tori, que en el cas dels fangs produïts a les EDAR. Aquest fet pot ser explicat per l'origen de l'aigua tractada en cada cas.

Taula 3.2. Activitats màximes i mínimes dels isòtops de l'urani i el tori (Bq/kg) trobats en els fangs de les diferents ETAP i EDAR estudiades.

	ETAP (Bq/kg)		EDAR (Bq/kg)	
	màxim	mínim	màxim	mínim
^{234}U	790 ± 20	24 ± 5	54 ± 5	29 ± 7
^{235}U	27 ± 5	0.3 ± 0.2	1.3 ± 0.7	0.7 ± 0.3
^{238}U	590 ± 90	19 ± 5	43 ± 2	23 ± 6
$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	1.80	1.02	1.3	1.0
^{230}Th	90 ± 20	8 ± 2	42 ± 1	11 ± 3
^{232}Th	30 ± 10	4 ± 2	13 ± 4	4 ± 2

Les ETAP tracten aigua superficial i, per tant, transporten radioisòtops que poden estar associats a factors com la geologia i la presència d'indústries situades en el curs de cada riu. Els fangs produïts en aquestes plantes es generen en el procés de coagulació-floculació i, les principals diferències entre les plantes són tant el coagulant emprat com en l'aigua tractada en cadascuna d'elles. En canvi, les EDAR, com s'ha comentat, reben aigües residuals urbanes i industrials, per tant, aquestes aigües han patit un procés de potabilització previ a la seva reutilització com aigües d'ús domèstic o industrial. Els fangs produïts en aquestes plantes són essencialment orgànics, encara que existeixen concentracions mesurables de metalls, minerals i altres compostos.

Respecte a les activitats trobades, es poden destacar les plantes situades al nord de Catalunya (numerades a la taula com 4, 6 i 7) que presenten activitats elevades pels isòtops de l'urani (790 ± 20 Bq/kg, 730 ± 120 Bq/kg, 480 ± 90 Bq/kg, respectivament). Aquest fet, pot ser justificat per la geologia de la zona en què es troben aquestes plantes. En aquesta zona predomina la geologia granítica, és a dir, rica en ^{238}U i els seus descendents i, per tant, l'aigua en contacte amb la geologia pot arrossegar aquests radionúclids que arriben a les ETAP i, un cop allà, es concentren en els fangs produïts durant el seu tractament. Una excepció a aquest fet la constitueix la planta 5, localitzada en una zona de característiques similars, però aquesta presenta activitats per a l' ^{238}U significativament inferiors (84 ± 3 Bq/kg). Els motius d'aquestes diferències es poden relacionar amb les característiques de l'aigua tractada, concretament, amb la seva salinitat ja que el valor obtingut és elevat ($1500 \mu\text{S}/\text{cm}$). Els resultats obtinguts concorden amb els publicats per Baeza i col. [4], on es descriu la dependència de l'eficiència de la precipitació de l'urani amb el pH i amb el nivell

de salinitat de l'aigua en el moment de realitzar la coagulació. El mateix comportament es va poder observar a les plantes 8 i 10 (41 ± 9 Bq/kg i 24 ± 5 Bq/kg, respectivament), on l'aigua tractada també presentava una elevada salinitat ($1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ i $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$, respectivament). No obstant, en aquest cas, els valors per a ^{238}U són inferiors als trobats a la planta número 5. Les diferències, principalment, són degudes a la geologia, a les indústries que aboquen efluentes al riu que tracta cada planta així com, al coagulant emprat en cada planta. Aquest efecte del coagulant queda reflectit en estudis previs realitzats per Gäfvert i col. [2] i Baeza i col. [4] on avaluen la capacitat de diversos coagulants (FeCl_3 i $\text{Al}(\text{SO}_2)_3$) en l'eliminació de radionúclids naturals i artificials. Aquests estudis corroboren que el coagulant de ferro té una capacitat més elevada que el coagulant d'alumini en precipitar els isòtops d'urani i de radi. En el present estudi, l'efecte del coagulant i de les indústries queda més reflectit en la caracterització dels emissors gamma, tal i com es comentarà a continuació.

Les concentracions trobades pels isòtops de tori a les plantes estudiades, en general, són inferiors a les de l'urani, posant en evidència la baixa afinitat que tenen aquests isòtops amb l'aigua ja que tenen tendència a quedar-se retinguts en les partícules en suspensió del riu, per la qual cosa, no són transportats fins a l'ETAP.

Com s'ha comentat, l'efecte del coagulant s'observa en la caracterització dels emissors gamma. Concretament, s'obtenen valors d'activitat destacables per a radionúclids com el ^{214}Bi , el ^{214}Pb , el ^{212}Pb i el ^{212}Bi , a les plantes número 3 i 10, que empren el FeCl_3 com a coagulant. Aquest coagulant presenta més afinitat pel radi (^{226}Ra i ^{228}Ra) dissolt a l'aigua i, una vegada aquesta és tractada en els processos de coagulació i floculació el radi i els seus descendents són precipitats i acumulats en els fangs produïts [2, 4]. Es poden destacar els valors obtinguts pels descendents del ^{226}Ra a la planta número 3 (405 ± 9 Bq/kg i 410 ± 10 Bq/kg pel ^{214}Bi i el ^{214}Pb , respectivament). Cal remarcar en aquest punt, que aquesta planta es veu influenciada pel fet d'estar situada al sud de l'embassament de Flix, fet que es va estudiar en el primer treball realitzat en aquest bloc. Per tant, l'influència del coagulant, juntament amb la presència dels residus acumulats a l'embassament de Flix fan augmentar, significativament, les concentracions de radionúclids naturals en els fangs generats, si aquestes activitats són comparades amb les obtingudes per a la

planta número 10 (166 ± 25 Bq/kg i 181 ± 22 Bq/kg pel ^{214}Bi i el ^{214}Pb , respectivament) què empra el mateix coagulant.

Arrel dels resultats trobats en aquest dos treballs i, considerant que la Unió Europea no té regulacions específiques sobre la reutilització o eliminació dels fangs generats en plantes de tractament d'aigua, es planteja la necessitat de considerar aquest estudi com a punt de partida en l'avaluació del contingut de radionúclids naturals en els residus formats per aquestes indústries. En aquest sentit, es considera interessant el plantejament de futurs treballs orientats en avaluar els possibles efectes d'aquests fangs sobre la salut de l'ésser humà, sobretot si els fangs s'empren per a diferents aplicacions, com per exemple, materials de construcció o fertilitzants.

3.2.4. Bibliografia

- [1] Kleinschmidt R., Akber R. *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (2008) 607-620.
- [2] Gäfvert T., Ellmark C., Holm E. *Journal of Environmental Radioactivity* 63 (2002) 105-115.
- [3] Wisser S., Tesi Doctoral, Johannes Gutenberg-University, Mainz (2003).
- [4] Baeza A., Fernandez M., Herranz M., Legarda F., Miro C., Salas A. *Water, Air, Soil Pollution* 3, 1-4 (2006) 57-69.
- [5] Salas A. Tesi Doctoral, Universidad de Extremadura, Cáceres (2005).
- [6] Puhakainen M. *Radiochemistry* 40, 6 (1998) 529-533.
- [7] IAEA, Technical report series, 419, International Atomic Energy Agency, Vienna (2003).
- [8] USEPA A Regulators' *Guide to the Management of Radioactive Residuals from Drinking Water Treatment Technologies, United States, Environmental Protection Agency*. Environmental Radioactivity Services Pty Ltd., Australia (2005).
- [9] Real Decreto 140/2003, del 7 de febrero, por el que se establece los criterios sanitarios de la cualidad del agua de consumo humano, BOE núm. 45, 21 de febrero del 2003, 7228.
- [10] Casacuberta N., Masqué P., Garcia-Orellana J., Bruach J.M., Anguita M., Gasa J., Villa M., Hurtado S., García-Tenorio R. *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 814-823.

- [11] ISO/IEC 17025:2005. *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.*
- [12] Tarancón A., Bagán H., Rauret G., García J.F. *Science of the Total Environment* 408 (2010) 2233-2238.
- [13] Gäfvert T., Holm E., Roos P. *Journal of Environmental Radioactivity* 54 (2001) 61-73.
- [14] Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental (PVRA 2006). Resultados 2006. Colección de Informes Técnicos 14.2005. Madrid, Spain.
- [15] Détriché S., Rodrigues S., Macaire J.-J., Bonté P., Bréhéret J.-G., Bakyono J.-P., Jugé P. *Geomorphology* 115 (2010) 11-22.

3.3. DETERMINACIÓ DE RADÓ

Després que en els estudis duts a terme en l'apartat anterior es va observar la presència de radionúclids naturals (principalment procedents de la cadena de l' ^{238}U) en els fangs generats en el procés de tractament d'aigua i, ja que la presència d'aquests radionúclids naturals porta associada la possible exhalació de radó, es va plantejar un següent estudi centrat, en aquest cas, en determinar aquest isòtop en el procés de producció dels fangs. El ^{222}Rn és un emissor alfa de vida mitja curta ($T_{1/2}=3.8$ dies) que presenta un important risc per a la salut, tant per als treballadors, com per a la resta de la població, que poden estar exposats a la radiació degut a que per la seva naturalesa gasosa pot penetrar en el cos per inhalació i un cop allà la seva perillositat recau en els seus descendents (emissors alfa en estat sòlid) que poden ser fixats al teixit pulmonar i des d'allà emeten partícules alfa amb la conseqüent ionització dels teixits. Per aquest fet, l'OMS, ha establert una relació directa entre la inhalació d'aquest gas i el càncer de pulmó [1].

A l'estat espanyol, tal i com s'ha comentat en el capítol anterior, no hi ha una legislació específica referent a materials NORM. No obstant, l'any 2001 es va publicar el Reial Decret 783/2001 [2], sobre protecció sanitària contra les radiacions ionitzants, que adoptava els paràmetres establerts per la normativa Europea 96/29/Euratom [3], on es sol·licita als titulars d'activitats laborals en les que existeixin fonts naturals de radiació, que realitzin els estudis necessaris per a determinar si l'activitat en qüestió pot causar un increment de l'exposició dels treballadors i/o de la resta de la població, que es pugui considerar significatiu des d'un punt de vista de protecció radiològica. Concretament, s'estableix per a la concentració de radó un valor màxim 1000 Bq/m^3 , corresponent a una dosi de 6 mSv/a , suposant 2000 hores anuals treballades.

A la bibliografia no existeixen molts articles on s'avaluï la concentració de radó en plantes de tractament d'aigua tot i que, alguns treballs posen de manifest la necessitat de dur a terme estudis dins d'aquest àmbit [4-6]. Concretament, alguns dels estudis referents a aquesta temàtica se centren en la quantificació del radó en diverses ETAPs que tracten aigües subterrànies ja que, aquest emissor prové principalment de la geologia per on circula l'aigua. En aquests estudis es fa evident la necessitat de processos d'aeració dels punts situats a l'interior de les plantes

avaluades, i d'un control exhaustiu d'aquest gas per tal de disminuir així la concentració de radó a la que els treballadors es poden veure exposats.

L'estudi que es planteja en aquest apartat se centra en l'ETAP localitzada a la conca del riu Ebre. En aquesta planta es van trobar concentracions elevades de ^{214}Pb i de ^{214}Bi (44-693 Bq/kg i 49-731 Bq/kg, respectivament) en els fangs analitzats. Aquest fet va fer plantejar-nos la possibilitat que hi hagués una elevada concentració de radó i, per aquest motiu, es plantejà com objectiu principal avaluar la concentració d'aquest isòtop en el procés de tractament d'aigua en sis punts diferents de l'ETAP. Concretament, es van seleccionar tres punts interiors de la planta (laboratori, edifici de recirculació de fangs, i centrifuga dels fangs) i tres punts exteriors (bombeig dels fangs, camps de secat on els fangs romanen per un període de 6 mesos, i piles de secat on els fangs romanen per un període d'un any). Aquests punts van ser seleccionats seguint el següent criteri: el laboratori es va considerar com a punt de referència on teòricament la concentració de radó ha de ser mínima, i la resta de punts es van seleccionar ja que en tots ells o bé es produeixen els fangs durant el tractament de l'aigua o bé hi són acumulats i emmagatzemats. Les mesures es van dur a terme emprant canisters de carbó actiu. Prèviament a la quantificació del radó en els punts de mostreig seleccionats, es va optimitzar el mètode per a la mesura d'aquest isòtop amb un detector semiconductor de germani.

Els resultats obtinguts en aquest estudi s'inclouen a continuació en format d'article, que està pendent de la seva acceptació i publicació a la revista *Journal of Hazardous Materials*. Seguidament, com s'ha fet en els capítols anteriors, es farà una discussió dels resultats més rellevants obtinguts en aquest estudi.

3.3.1. Preliminary study of Radon levels in different locations of a potable water treatment plant

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010



Preliminary study of radon levels in different locations of a potable water treatment plant

M. Palomo¹, A. Peñalver¹, F. Borrull¹, C. Aguilar^{*}, J.M. Mas², S. Hurtado²

¹Unitat de Radioquímica Ambiental i Sanitaria, Universitat Rovira i Virgili Consorci d'Aigües de Tarragona (CAT), Ctra. Nacional 340 Km. 1094. Ap. correus n.7; 43895 L'Ampolla Tarragona (SPAIN)

²Centro de Investigación, Tecnología e Innovación. Servicio Radioisótopos. Universidad de Sevilla, Spain

*Corresponding author: carme.aguilar@urv.cat

Abstract

A screening survey was conducted to determine activity concentrations of radon (^{222}Rn) in the sludge produced during different stages of a water purification process in a potable water treatment plant (PWTP). The ^{222}Rn levels were evaluated using an activated charcoal canister and then measured in a gamma ray spectrometer in six different points of the PWTP, three of them located inside different plant buildings and the other three outdoors. The values found for radon concentrations ranged from 0.03 to 35 Bq/m³ for the indoor sampling points and 25 to 24411 Bq/m³ for the outdoor sampling points.

Keywords: Radon concentration, effective dose, potable water treatment plant, sludge, charcoal canister, gamma spectrometry.

1. Introduction

Radon is a naturally occurring radioactive gas that is part of the uranium decay series. Its presence in the environment is associated mainly with trace amounts of uranium and its immediate parent, ^{226}Ra , in rocks and soil. When water passes through soils and rocks containing significant amounts of these natural isotopes, it may transport them in the water, and eventually into the water sup-

ply [1, 2]. It has been demonstrated by several authors that these radionuclides can be effectively removed during different steps of the purification process [3-5]. However, a concentration of certain radioisotopes occurs during this treatment process in samples such as the sludge generated, as demonstrated in an earlier study by our group [6]. In this study we found activity concentration ranges between 44-693 Bq/kg and 49-731 Bq/kg for ^{214}Bi and

^{214}Pb , respectively, and the origin of these isotopes was mainly due to the presence of a dicalcium phosphate factory (DCP) close to the river, upstream of the evaluated potable water treatment plant (PWTP). In the past, this factory's activities had caused the accumulation on the river bed of waste which contained a high concentration of ^{238}U and its daughters, whose elements were transported by the river water to the treatment plant. Thus, radon emanation at the PWTP facilities can increase as a consequence of the preconcentration of some of these radionuclides in sludge samples. Other relevant studies in the bibliography [4, 7] stress the importance of monitoring ^{222}Rn during the process of water purification since this isotope constitutes a serious radiological health hazard to which water plant operators may be exposed.

In fact, different studies have reported relatively high levels of radon in different sections of a PWTP. For example, Riechelt [7] obtained values between 464-0.51 kBq/m^3 in different indoor points of a PWTP in Munich. Specifically, the points studied were located in a laboratory, a filter hall building and a clean water hall building. More recently, in a study carried out by Ringer *et al.*, [8] the radon concentration levels in different indoor points of 42 water supply plants in Austria were evaluated. The authors compared the values obtained without aeration and after radon mitigation and the results clearly showed the importance of proper aeration in decreasing the ^{222}Rn concentration in indoor work places.

In several reports [9, 10] it has been demonstrated that the estimation of the contribution of radon to the effective dose depends on the radon concentration and on a series of parameters related to aerosol concentration, local ventilation, atmospheric conditions and equilibrium between radon and progeny, etc. Recently, the International Commission on Radiological Protection (ICRP), [10] established as the reference level in workplaces a radon concentration of 1.0 kBq/m^3 , corresponding to an effective dose of 6 mSv/y for fulltime work in an environment with normal ventilation conditions. Above this concentration level, action should be taken in order to minimize exposure to radon. Subsequently, a number of isolated and integrated measurement methods for monitoring radon gas concentration in the air have been developed [11-13]. These methods encompass a variety of experimental techniques with a wide range of sensitive and time integration properties. The most common integrating technique developed for measuring airborne radon is the passive environmental radon monitoring method, using either a nuclear track detector, or activated charcoal canisters. The nuclear track detector may be unsuitable for large scale surveys, requiring careful maintenance during the exposure period [12, 13]. In contrast, a charcoal canister is widely used to measure radon because it is simple, maintenance free, completely passive and it is an attractive collection and detection monitoring instrument for use in broad studies [11, 14, 15].

In an earlier study conducted by our group [6], we observed the radionuclides concentration in sludge produced during water treatment by a PWTP located in the south of Catalonia. The presence of those radioisotopes, which included ^{214}Bi and ^{214}Pb , could be attributed to the presence of NORM wastes accumulated over many years in a reservoir situated in Flix (a village on the Ebro River) whose water is used for purification in the PWTP studied. For this reason, in the present work, we evaluated the ^{222}Rn concentration in the sludge produced by the PWTP during the water treatment process. Prior to this, we evaluated certain factors relating to the quantification method, such as the energy interval used, and the possibility of cleaning and reusing the canister.

2. Methods and sampling details

2.1. Materials and detector

The ^{222}Rn concentration measurements were performed using an assembly of diffusion barrier charcoal canisters (DBCC), which contain 7.7 g of activated carbon (1.2-3.4 mm² mesh). They have a diameter of 10 cm and a height (including the lid) of 4 cm, and are made by F&J Specialty Products (Ocala, Florida).

Gamma emitters were measured with a high-resolution germanium detector (HPGe) (model 2020 Canberra Industries, Meriden, USA), equipped with a standard multichannel analyzer. The operating conditions were a voltage of 4000 V, a negative polarity and a relative efficiency of 30%. Genie 2000 software (Canberra Industries, Meriden, USA) was used to ac-

quire and subsequently analyzes the information provided by the gamma spectra.

Charcoal spiked with a certified solution of gamma emitters (QCY-48) provided by Isotrak (Harwell, UK) consisting of ten gamma isotopes and covering an interval of energy between 60 to 1836 KeV was prepared to calibrate the HPGe detector efficiency. The efficiency of the most important emissions of ^{222}Rn daughters, ^{214}Pb and ^{214}Bi , was interpolated from the efficiency curve obtained. Blank charcoal canisters were also measured for the background corrections in the concentration calculations.

2.2. Measurements and calibration

The method used to carry out ^{222}Rn exhalation measurements involves adsorption of ^{222}Rn on activated charcoal and the subsequent detection of the γ -emitters ^{222}Rn daughters by gamma spectrometry.

The description of this method is provided by the EPA 520/5-85-029 [16]. The ^{222}Rn collector is deployed by firmly twisting the cap into the soil surface to be measured, with exposure times of 48 hours.

Canisters were weighed before and after sampling to determine the moisture adsorbed by charcoal for subsequent corrections in the calculated exhalation rate [11, 17]. The calculated water uptake for each canister was used to select the appropriate humidity curve by which to determine the calibration factor (CF) tabulated by the EPA 520/5-90-032 [17].

More than three hours are needed for the establishment of equilibrium between radon and its short-lived progeny. The

total activity of radon (in Bq) in activated charcoal can then be correlated with the mean concentration of radon in the atmosphere bathing the canister [18].

Equations for determining the ^{222}Rn concentration using charcoal canisters have been reported by Cohen and Nason, [15]; EPA520/5-90-032 [17] and Dueñas *et al.*, [11]. We used the same method as these authors:

$$C(\text{Bq}/\text{m}^3) = \frac{\text{counts}_s - \text{counts}_{\text{bkg}}}{T_s \cdot \epsilon \cdot CF \cdot DF} \quad (1);$$

where counts_s and $\text{counts}_{\text{bkg}}$ are the counts obtained for the sample and the background canister, respectively; T_s is the sampling time (s); CF is the calibration factor (m^3/s) [17]; ϵ is the counting efficiency and DF is the decay factor.

After the exposure, the canister was placed inside the HPGe detector with its carbon layer as close to the detector as possible (in order to optimize the counting

efficiency). As detailed below, the ^{222}Rn concentration was determined using the most significant emission of one of its daughters: ^{214}Pb 351.5 keV (37.6%).

2.3. Sampling

We evaluated the ^{222}Rn concentration in different locations of a PWTP. Three canisters were systematically placed at each sampling point in the vertices of an equilateral triangle of 1 m side. The sampling points are described in Table 1 and, as can be observed, there are some indoor points (laboratory, sludge pumping station and sludge centrifuge building), and outdoor points (sludge recirculation building, sludge drying fields and sludge piles).

Also included in the table was the number of sampling points and the total number of canisters collected for each point. In total, 51 charcoal canisters were collected.

Table 1. Radon sampling points in the PWTP studied.

Sampling point	Location*	Description	Number of sampling points	Total number of canisters
Sludge centrifuge building	I1	Elimination of the water in the sludge produced	4	12
Sludge pumping station	I2	Area of sludge pumping during production in the coagulation and flocculation process	2	6
Laboratory	I3	Quality control of the drinkable water	1	3
Sludge drying field	O4	Drying and accumulation of the sludge, approximately one year, prior to being sold as construction material	5	15
Sludge recirculation building	O5	Sludge recirculation in the flocculation and coagulation process	1	3
Sludge piles	O6	Drying and accumulation of the sludge, approximately six months, prior to removal to a sludge drying field	4	12

* I: indoor sampling points; O Outdoor sampling points.

3. Results and discussion

As we published in Palomo *et al.*, [6], the sludge produced in this plant situated in the south of Catalonia, accumulated a considerable concentration of natural gamma emitters coming from ^{238}U decay chain, such as ^{214}Pb and ^{214}Bi . These emitters are transported by the Ebro River water which was treated in the plant. Therefore, the study was conducted to evaluate the ^{222}Rn concentration levels, and determine whether the effective dose received by the workers required the appli-

cation of radiological protection requirements.

3.1. Study of the quantification methods

As mentioned above, the HPGe detector efficiency calibration was performed using a charcoal spiked with an accurately specified amount of QCY-48 standard. Subsequently, we interpolated the ^{214}Pb and ^{214}Bi energies in order to obtain the efficiency of each line used to calculate radon concentration. The efficiencies obtained are shown in Table 2.

Table 2. Study of the interval energetic of ^{222}Rn concentration using the most important emissions of its daughters: ^{214}Pb (241.92 keV (7.47%), 295.22 keV (19.2%) and 351.93 keV (37.1%)); and ^{214}Bi (609.3 keV (46.0%), 768.40 (5%), 934.10 (3%), 1120.2 keV (15.0%) 1238.10 (6%) and 1377.7 keV (4%).

	E (keV)	P_γ	Efficiency	Eff. error	[Rn] (Bq/m ³) [*]
^{214}Pb	241.9	0.07	0.0331	0.0002	42 ± 5
^{214}Pb	295.2	0.19	0.0282	0.0002	45 ± 22
^{214}Pb	351.9	0.37	0.0247	0.0001	44 ± 7
^{214}Bi	609.3	0.46	0.0171	0.0001	38 ± 4
^{214}Bi	768.4	0.05	0.0148	0.0002	34 ± 9
^{214}Bi	934.1	0.03	0.0131	0.0002	48 ± 17
^{214}Bi	1120.3	0.15	0.0116	0.0003	38 ± 4
^{214}Bi	1238.1	0.06	0.0109	0.0003	46 ± 6
^{214}Bi	1377.7	0.04	0.0101	0.0004	35 ± 5

^{*} The uncertainty is calculated using a confidence level of 95% (k=2).

We then used a sludge sample to evaluate the radon concentration quantification method performances in terms of reproducibility.

To do so, we exposed three canisters to the same sludge sample under controlled conditions (humidity, temperature and ventilation) inside the laboratory. After exposing the canister to the sample for 48 hours, we proceeded with the radon deter-

mination (a typical gamma spectrum is shown in Figure 1).

Table 2 shows the ^{222}Rn concentration (Bq/m³) as calculated using all the ^{214}Pb and ^{214}Bi emission lines. The same procedure was repeated three times, in each case the values obtained were comparable, and no significant differences were obtained between them.

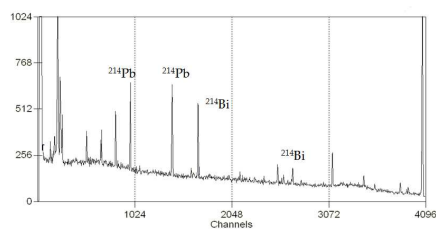


Figure 1. Gamma spectrum of the sludge sample obtained in a test conducted under controlled laboratory conditions.

In the bibliography, two quantification methods have been described: the first one was based on the quantification of ^{222}Rn by the average concentration obtained using the most important emissions of its daughters: ^{214}Pb (241.9 keV (7.47%), 295.2 keV (19.2%) and 351.9 keV (37.6%)) and ^{214}Bi (609.3 keV (46.0%), 768.4 keV (5%), 934.1 keV (3%), 1120.2 keV (15.0%) 1238.1 keV (6%), and 1377.7 keV (4%) [19, 20]; and in the second one the radon concentration was determined by the most important emission of one of its daughters: ^{214}Pb 351.5 keV (37.6%) [21].

No significant differences were observed between the concentration averages obtained using the energy interval from all of the daughter lines (241.9 keV to 1377.7 keV), which was $41 \pm 5 \text{ Bq/m}^3$, and the concentration found using the emission line due to ^{214}Pb , which was $43 \pm 7 \text{ Bq/m}^3$. Both the result and the associated uncertainty are in relatively good agreement with each other. However, as can be seen in Table 2, the concentration calculated using each line of ^{214}Bi displayed a high degree of dispersion (34 to 48 Bq/m^3). Such data dispersion is not appreciable in the experimental result as a consequence of the use of uncertainty weighted data cor-

rection. In contrast, the data obtained using only the ^{214}Pb show no significant discrepancies among them (42 to 45 Bq/m^3). Thus, the use of the 351.5 keV method was selected for the proposed task as it is the most intense ^{214}Pb gamma emission (which permits counting time optimization) and it produces the best reproducibility.

Once the quantification method had been selected, we evaluated the possibility of reusing the canisters in terms of accuracy and reproducibility of the results.

To do this, a set of three canisters was selected and used to accumulate radon from the same sample, using the methodology described above. After this first measurement (which produced a calculated ^{222}Rn activity concentration of $43 \pm 7 \text{ Bq/m}^3$), the canisters were introduced into an oven at 80°C for 12 hours and then were measured again. The radon concentration was $1.1 \pm 0.2 \text{ Bq/m}^3$. Therefore, a significant decrease in the initial measured value was obtained. When we introduced the same canisters into the oven at 120°C for 24 hours, the radon concentration decreased to a value of $0.31 \pm 0.06 \text{ Bq/m}^3$, a value which is in good agreement with the equivalent background concentration. Under these conditions we can conclude that the previously collected ^{222}Rn was almost totally removed from the charcoal (see Figure 2).

Finally, after reexposing the canisters to the same initial conditions, we obtained an activity concentration for radon of $41 \pm 6 \text{ Bq/m}^3$ (see figure 2). The same procedure was followed three times to evaluate the

repeatability and the reproducibility of the results. In each case, the values obtained were comparable, and no significant differences were obtained between them.

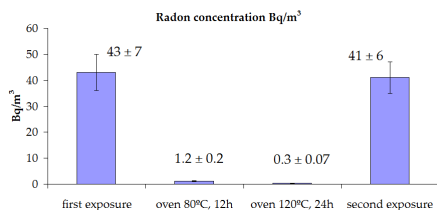


Figure 2. Study of the radon concentration for the sludge sample measured under controlled laboratory conditions. Also shown is the evaluation of the cleaning of the canisters, and the possibility of re-using them.

Hence, it is possible to conclude that the reuse of a canister is possible after prior heating for 24 hours. However, it should be noted that this treatment must be carried out under controlled conditions in order to avoid an increase in the radon background in the laboratory.

3.2. Radon measurement in the PWTP

Once we had evaluated the calibration procedure, we studied the radon concentration during the sludge production in the PWTP. In order to do this, we selected six different sampling points located in different places of the plant. These points are described in Table 1, as explained above.

3.2.1. Radon concentration

Table 3 shows the ^{222}Rn concentration found for all the sampling points evaluated in this study. In the table we include the maximum and minimum values and the radon activity concentration corresponding to the average values for the three canisters situated in each sampling point with their relative standard deviation. The MDA average value obtained was 0.02 Bq/m^3 .

Table 3. Maximum, minimum and average of the ^{222}Rn concentration values (Bq/m^3) of the different sampling points in the PWTP studied.

Sampling point	^{222}Rn concentration Bq/m^3		
	Maximum*	Minimum*	Average**
1	17 ± 8	0.03 ± 0.01	6.81 ± 0.03 (7.3)
2	28 ± 8	0.09 ± 0.02	12.75 ± 0.03 (13.5)
3	35 ± 16	20 ± 5	28 ± 10 (10.4)
4	1283 ± 302	25 ± 12	321 ± 12 (414.6)
5	3086 ± 767	2182 ± 1116	2635 ± 1265 (639.5)
6	24411 ± 10938	961 ± 237	8942 ± 937 (7580.3)

*The uncertainty is calculated using a confidence level of 95% ($k=2$).

** Internal combined uncertainty.

In parenthesis: Relative standard deviation.

Regarding the indoor sampling points, we obtained radon concentrations ranging from 0.03 to 35 Bq/m^3 . The generally relatively low values found are significant

when compared with those of other studies from the bibliography such as Ringer *et al.*, [8]. These authors evaluated the radon levels in 42 drinking water supply

plants located in Upper Austria and they found values inside the plants ranging from 100 to 9000 Bq/m³. In another study of ten treatment plants in Slovenia which treated groundwater, Vaupotič [22] reported average Rn concentrations of between 61 to 710 Bq/m³ for the control room, pumping building and source water building. In both studies, the authors emphasized the importance of a proper aeration process during the water treatment in order to mitigate the Rn concentration. These high values are due to the fact that these facilities are devoted to the treatment of underground water, which is commonly enhanced in ²²²Rn. Therefore, a proper ventilation of those facilities is essential in order to minimize exposure to this nuclide. In this sense, it should be remembered that the plant studied in the present work purifies water from the Ebro River and no underground water is treated, which may explain the low levels of radon collected in indoor areas.

Clearly, the radon concentration obtained is several orders of magnitude below that of the action level established by the different regulatory agencies. The International Atomic Energy Agency (IAEA) [23] and the ICRP [10] define an action level for radon in the workplace as a yearly average concentration of 1000 Bq/m³ which would, for an assumed occupancy of 2000 hours per year, be equal to an effective dose of about 6 mSv/y. The World Health Organization (WHO) [24] has published the average of radon levels found in different countries and for Spain it reported an arithmetic mean of 90 Bq/m³ and a

geometric mean of 46 Bq/m³. Therefore, our inside sample points displayed radon concentration lower than these values.

Regarding the outdoor sampling points where the sludge is accumulated, we also evaluated the radon concentration. This was for two reasons: first, in order to estimate the exposure of the plant workers; and second, to perform a first approximation to the radiological evaluation of the use of this sludge as a building material. The radon concentrations found in the outdoor points ranged from 25 to 24411 Bq/m³. The highest radon concentration was recorded in the sludge pile locations (average 8942 ± 937 Bq/m³), but this is also the zone which displayed higher variability (961-24411 Bq/m³).

Such variations are characteristic of outdoor zones; radon concentration depends on factors such as weather conditions, temperature and humidity, which can produce a high variation in the charcoal radon absorption due to radon displacement by water. It is important to note that approximately 41% of the outside sampling points studied in the PWTP had radon concentrations higher than the IAEA action level for the work place (1000 Bq/m³) [23]. Thus, it would be important to consider the exposure time for workers so as to verify the extent of a possible health hazard.

4. Conclusions

The combination of the emanation procedures and gamma spectrometry used in this work allowed us to determine the ²²²Rn concentration, using the direct mea-

surement of one emission line of its daughter, ^{214}Pb 351.5 keV (37.6%). We also examined the feasibility of reusing the canister and the reproducibility of the measures.

In the present study, the aim was to monitor the radon in indoor and outdoor areas of a PWTP in the south of Catalonia, Spain, due to the high levels of natural gamma emitters detected in the sludge produced during water treatment. The findings show that the average radon concentration levels in indoor points (1-3) and in outdoor point 4 are within the recommended safety limits for industrial workers. Hence, no remedial actions are necessary. However, the average radon levels in outdoor points 5 and 6 are higher than the recommended safety levels.

This data indicates a need to adopt measures to minimize exposure, and thus reduce the negative effects on employees working in these areas.

5. Acknowledges

The authors are greatly indebted to the *Consorti d'Aigües de Tarragona* (CAT) for their invaluable collaboration.

6. References

- [1] EC, 2001. Commission recommendation on the protection of the public against exposure to radon in drinking water supplies. Official Journal of the European Communities, L334, 85-88 (2001).
- [2] S.G. Fennel, G.M. Mackin, J.S. Madden, A.T. McGarry, J.T. Duffy, M. O'Colmáin, P.A. Colgan, D. Pollard, Radon in dwellings. The National radon Survey RPII-02/1, Dublin: radiological Protection of Ireland (2002).
- [3] T. Gäfvert, C. Ellmark, E. Holm, Removal of radionuclides at a water works. *J. Environ. Radioact.* 63 (2002) 105-115.
- [4] S. Wisser. Doctoral Thesis. Balancing Natural Radionuclides in Drinking Water Supply. Johannes Gutenberg University. Mainz (2003).
- [5] R. Kleinschmidt, R. Akber, Naturally occurring radionuclides in materials derived from urban water treatment plants in southeast Queensland, Australia. *J. Environ. Radioact.* 99 (2008) 607-620.
- [6] M. Palomo, A. Peñalver, C. Aguilar, F. Borrull, Radioactivity evaluation of Ebro River water and sludge treated in a potable water treatment plant located in the south of Catalonia (Spain). *Appl. Radiat. Isot.* 68 (2010) 474-480.
- [7] A. Reichelt, Radon and its decay products in water purification plants. *Environ. Int.* 22, 1 (1996) 761-768.
- [8] W. Ringer, M. Simader, M. Bernreiter, H. Kaineder, Mitigation of three water supplies with high radon exposure to employees. *Radiat. Prot. Dosim.* 130, 1 (2008) 26-29.
- [9] UNSCEAR. Sources and effects of ionizing radiation. Report to the General Assembly, with annexes, New York, United Nations (2000).
- [10] ICRP. The Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. In: ICRP Publica-

- tion 103, vol. 37. Annals of the ICRP 2-4 (2008).
- [11] C. Dueñas, E. Liger, S. Cañete, M. Pérez, J.P. Bolívar, Exhalation of ^{222}Rn from phosphogypsum piles located at the Southwest of Spain. *J. Environ. Radioact.* 95 (2007) 63-74.
- [12] R.M. Anjos, N. Umisedo, A.A.R. Da Silva, L. Estellita, M. Rizzotto, E.M. Yoshimura, H. Velasco, A.M.A. Santos, Occupational exposure to radon and natural gamma radiation in the La Carolina, a former gold mine in San Luis Province, Argentina. *J. Environ. Radioact.* 101 (2010) 153-158.
- [13] M. A. Misdaq, M. Amrane, J. Ouguidi, Concentration of ^{222}Rn , ^{220}Rn and their decay products measured in outdoor air in various rural zones (Morocco) by using solid-state nuclear track detectors and resulting radiation dose to the rural populations. *Radiat. Prot. Dosim.* 138, 3 (2010) 223-236.
- [14] B.L. Cohen, E.S. Cohen, Theory and Practice of radon monitoring with charcoal adsorption. *Health Phys.* 45, 2 (1983) 501-508.
- [15] B.L. Cohen, R. Nason, A diffusion barrier charcoal adsorption collector for measuring Rn concentrations in indoor air. *Health Phys.* 50, 4 (1986) 457-463.
- [16] EPA 520/5-85-029. J.N. Hartley, H.D. Freeman, Radon flux measurements on Gardiner and Roister phosphogypsum piles near Tape and Mulberry Florida, USEPA, Montgomery, Alabama (1985).
- [17] EPA520/5-90-032. D.J. Gray, NAREL Standard operating procedures for Radon measurements using diffusion barrier charcoal canisters. United States Environment Protection Agency. Office of Radiation Programs (1990).
- [18] D. Nikezic, V. Urosevic, A theoretical study of radon measurements with activated charcoal. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 406 (1998) 486-498.
- [19] D.M. Bonotto, C.B. Mello, A combined method for evaluating radon and progeny in waters and its use at Guarani aquifer, Sao Paulo State, Brazil. *J. Environ. Radioact.* 86 (2006) 337-353.
- [20] J.C. Lozano, F. Vera Tomé, V. Gómez Escobar, P. Blanco Rodríguez, Radiological characterization of uranium mine with no mining activity. *Appl. Radiat. Isot.* 53 (2000) 337-343.
- [21] D. Cortina, I. Durán, J.J. Llerena, Measurements of indoor radon concentrations in the Santiago de Compostela area. *J. Environ. Radioact.* 99 (2008) 1583-1588.
- [22] J. Vaupotič, Radon exposure at drinking water supply plants in Slovenia. *Health Phys.* 83, 6 (2002) 901-906.
- [23] IAEA, 2003. International Atomic Energy Agency. Radiation Protection against Radon in Workplaces other than Mines. Safety reports series 33, Vienna (2003).
- [24] WHO, 2007. World Health Organization International Radon Project Survey on Radon Guidelines, Programmes and Activities. WHO, Geneva (2007).

3.3.2. Discussió global dels resultats

En primer lloc, prèviament a la mesura del radó en mostres reals es va optimitzar el mètode de quantificació. Per a dur a terme aquest estudi, es va agafar una mostra de fang procedent del procés de coagulació de la planta de tractament d'aigua i es va dipositar en el laboratori, en el que posteriorment es va realitzar la mesura de la concentració de radó. Les condicions de temperatura i humitat van ser controlades i, aquesta mostra va ser mesurada per triplicat, situant tres canisters sobre els fangs. El radó és quantificat a partir dels seus descendents gamma. Concretament, a partir del ^{214}Pb i del ^{214}Bi un cop que aquests isòtops han arribat a l'equilibri secular i, per això, la mesura es realitza tres dies després de l'exposició del canister. En el procés de quantificació es van avaluar comparativament, dos mètodes diferents emprant, en ambdós casos, el detector semiconductor de germani. Aquests dos mètodes s'apliquen en diferents estudis presents a la bibliografia: en el primer s'utilitzen totes les línies d'emissió del ^{214}Pb i del ^{214}Bi [7, 8] i en el segon, s'empra únicament la línia més abundant del ^{214}Pb [9]. Aquest últim va ser el mètode seleccionat, ja que no es van observar diferències significatives entre la mitjana de les concentracions obtingudes emprant totes les línies d'emissió del ^{214}Pb i del ^{214}Bi ($41 \pm 5 \text{ Bq/m}^3$) i la concentració calculada utilitzant només la línia més abundant d'emissió del ^{214}Pb ($43 \pm 7 \text{ Bq/m}^3$).

A continuació, es va avaluar la capacitat de reutilització dels canisters que havien estat emprats en la primera mesura i la reproductibilitat que presenten les diferents repeticions. Per aquest estudi, els canisters que ja havien estat emprats anteriorment van ser introduïts a l'estufa a dues temperatures, primer a 80°C i posteriorment a 120°C . Els valors d'activitat obtinguts després d'eliminar el radó van ser comparables amb el valor que presentava un canister que prèviament no ha estat exposat ($1.1 \pm 0.2 \text{ Bq/m}^3$ i $0.31 \pm 0.06 \text{ Bq/m}^3$, respectivament). Una vegada es va comprovar que el radó havia estat eliminat del carbó actiu dels canisters, es va estudiar la seva reutilització i, la reproductibilitat de la mesura. En aquest sentit, es va repetir el mateix procediment descrit prèviament, col·locant els mateixos canisters sobre la mostra de fang. La concentració obtinguda va ser de $41 \pm 6 \text{ Bq/m}^3$ essent aquest resultat comparable amb l'obtingut en la primera mesura ($43 \pm 7 \text{ Bq/m}^3$), confirmant així la capacitat de reutilització dels canisters i la reproductibilitat de la mesura en condicions controlades.

Finalment, es va dur a terme la quantificació del radó en els punts de mostreig seleccionats dins de l'ETAP estudiada. Aquests punts es mostren en la figura següent marcats en vermell. Aquesta figura correspon al plànol de les instal·lacions de l'ETAP.

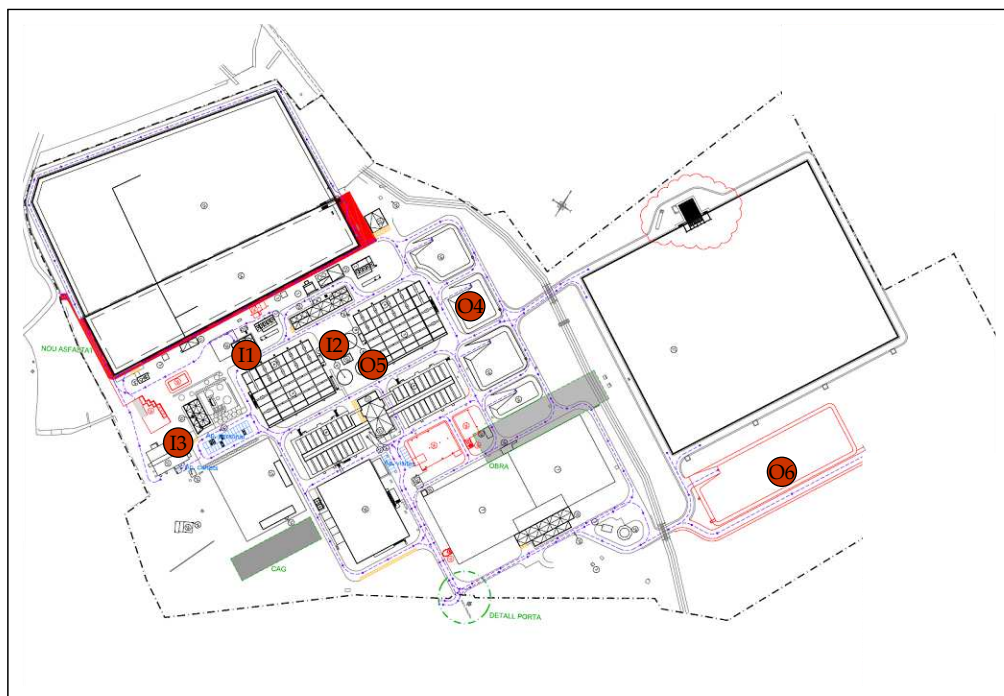


Figura 3.1. Situació dels punts de mostreig seleccionats en el plànol de l'ETAP estudiada. Els punts corresponen a: (O1) centrifuga dels fangs (n=4), (O2) estació de bombeig de fangs (n=2), (O3) laboratori (n=1), (O4) camps de secat dels fangs (n=5), (O5) edifici de recirculació de fangs (n=1), (O6) piles de fangs (n=4).

En total es van col·locar 51 canisters en els diferents punts de mostreig. Concretament, en cada punt de mostreig es van col·locar diferents grups de canisters (n) tal com es detalla en el peu de la figura anterior. Cada grup estava format per tres canisters amb la finalitat d'avaluar la dispersió dels resultats.

Els canisters es van col·locar, com es mostra a la següent figura, formant un triangle equilàter d'1 m de llargada situant-los en els extrems.



Figura 3.2. Punt de mostreig localitzat als camps de secat dels fangs (O4).

Les concentracions obtingudes, en els sis punts estudiats, mostren grans diferències entre els punts corresponents a espais interiors (entre 0.03 i 35 Bq/m³) i exteriors (entre 25 i 24411 Bq/m³). En el cas del punts interiors, es van obtenir concentracions inferiors a les establertes per l'IAEA que marca com a límit el valor de 1000 Bq/m³ [10]. A més, cal remarcar, que no existeix una concordança amb els resultats trobats a la bibliografia ja que s'observen discrepàncies entre els diferents autors degut a diferents factors com per exemple, l'origen de l'aigua tractada [4-6]. Concretament, l'ETAP avaluada en aquest estudi tracta aigua superficial, que prové del riu Ebre, en canvi, els estudis trobats a la bibliografia se centren en aigua subterrània. En els treballs presentats anteriorment s'ha posat de manifest que el contingut radioactiu de l'aigua depèn del seu origen i del contacte amb la geologia. Aquest fet queda constatat per una major concentració de radionúclids naturals (²²⁶Ra i els seus descendents) en l'aigua subterrània en comparació amb l'aigua superficial [4-6, 11-13]. En aquest punt podem comentar els treballs realitzats per Ringer i col. [5] i Vaupotič [4]. Ambdós estudis, avaluen la concentració de radó en plantes de tractament d'aigua subterrània d'Àustria (100 i 9000 Bq/m³) i Eslovènia (entre 61 i 710 Bq/m³), respectivament. En aquests treballs es posa de manifest la possible relació existent entre el contingut de radó i l'aigua tractada en cada cas i, en ambdós casos, es recomana processos d'aeració de les instal·lacions per disminuir així les concentracions de radó.

Els punts de mostreig exteriors avaluats a l'ETAP s'han mesurat col·locant els canisters en contacte directe amb els fangs produïts en el procés de tractament de l'aigua (figura 3.2). En general, en aquest cas s'han obtingut valors superiors per a la concentració de radó (25 i 24411 Bq/m³). Cal remarcar però, que aquests valors presenten una major dispersió que en el cas dels valors obtinguts en els punts interiors sobretot degut a l'efecte de les condicions ambientals (humitat i temperatura) en l'absorció del radó en el carbó actiu. Concretament, si s'agafa com a referència el valor normatiu establert per l'IAEA (1000 Bq/m³), un 41% dels canisters mesurats situats en punts exterior de la planta superaven àmpliament aquest valor. No obstant, aquest valor fa referència a la concentració de radó a l'interior d'un edifici. En el nostre cas, cal remarcar que malgrat superar aquest valor, en els punts on això succeeix existeix una major circulació d'aire i això comporta que la concentració real a la que estan exposats els treballadors sigui inferior.

Aquest fet constata que els fangs generats en aquesta ETAP han de trobar-se sempre a l'exterior (per no augmentar la concentració a l'interior d'un edifici) i, s'ha d'avaluar la possibilitat de la seva reutilització. Per tant, és necessari realitzar mesures periòdiques, amb la finalitat d'avaluar si existeixen variacions en la concentració de radó degudes, principalment, a les estacions de l'any, és a dir, canvis d'humitat i temperatura, a les variacions en el cabal d'aigua tractada per l'ETAP i a les hores de treball en què els treballadors estan presents en cada punt avaluat.

3.3.3. Bibliografia

- [1] WHO 1993. *Indoor air quality: A risk-based approach to health criteria for radon indoors.*
- [2] Real Decreto 783/2001 de 6 de julio por el que se aprueba el Reglamento sobre Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes. BOE 26 de julio de 2001.
- [3] European Council Directive 96/29/EURATOM, 13 May 1996.
- [4] Vaupotič J. *Health Physics* 83, 6 (2002) 901-906.
- [5] Ringer W., Simader M., Bernreiter M., Kaineder H. *Radiation protection Dosimetry* 130, 1 (2008) 26-29.
- [6] Reichelt A. *Environment. International* 22, 1 (1996) 761-768.
- [7] Bonotto D.M., Mello C.B. *Journal of Environmental Radioactivity* 86 (2006) 337-353.

-
- [8] Lozano J.C., Vera Tomé F., Gómez Escobar V., Blanco Rodríguez P. *Applied Radiation and Isotopes* 53 (2000) 337-343.
- [9] Cortina D., Durán I., Llerena J.J. *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (2008) 1583-1588.
- [10] International Atomic Energy Agency (IAEA). 2003. *Radiation Protection against Radon in Workplaces other than Mines*. Safety reports series 33, Vienna.
- [11] Gäfvert T., Ellmark C., Holm E. *Journal of Environmental Radioactivity* 63 (2002) 105-115.
- [12] Wisser S. 2003. Tesi Doctoral. Johannes Gutenberg-University, Mainz.
- [13] Kleinschmidt R., Akber R. *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (2008) 607-620.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

3.4. ESTUDI DELS NIVELLS DE RADIOACTIVITAT EN L'ÚLTIM TRAM DEL RIU EBRE

Arran dels resultats obtinguts en els treballs anteriors, on s'ha observat la presència de radionúclids en l'aigua del riu Ebre així com, en els fangs produïts en l'ETAP situada en aquest mateix riu, es va plantejar aquest darrer estudi. L'objectiu principal és avaluar el contingut radiològic d'altres mostres que es troben en contacte amb l'aigua. En altres estudis existents a la bibliografia on s'analitzen sediments d'aquest riu, també es posa de manifest la influència d'algunes de les indústries localitzades en aquesta zona en l'increment de les activitats de radionúclids, tant d'origen natural com artificial [1-3]. Com ja s'ha comentat prèviament, les indústries localitzades en aquest tram del riu són: la central nuclear d'Ascó (que té dos reactors operatius), i la indústria de fosfat bicàlcic a la vila de Flix. Els dos tipus d'activitats industrials esmentades poden incrementar per la seva activitat el nivell radioactiu degut, principalment, als vessament d'efluents líquids per part de la central nuclear i/o la possible remobilització dels residus acumulats a l'embassament de Flix per tant, es pot produir, puntualment, una contaminació local que pot representar un problema greu per tot el riu, des de l'embassament de Flix fins a la desembocadura, fins i tot pel delta i el medi marí.

A partir de les dades observades es va plantejar l'estudi de diverses mostres, totes elles recollides a l'últim tram de la conca del riu Ebre, des de Riba-Roja fins a la desembocadura, concretament al delta de l'Ebre. Les mostres seleccionades són aigua (recollida al sud de les indústries anomenades anteriorment, durant el període comprés entre els anys 2002 i 2009), fangs dels camps d'arròs del delta de l'Ebre, sediments marins superficials del mar Mediterrani de l'àrea ubicada davant del delta de l'Ebre i, finalment, algues característiques d'aigua dolça (*cladophora glomerata*) i plantes de la ribera (*cynodon dactylon*), ambdues recollides des de Riba-Roja fins a la desembocadura.

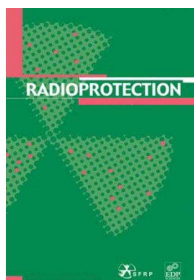
Seguidament a aquesta breu introducció s'inclou l'article resultant d'aquest estudi que ha estat acceptat i està pendent de publicació a la revista *Radioprotection*. A continuació, tal i com s'ha realitzat en els apartats anteriors, es realitza una discussió global dels principals resultats obtinguts.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

3.4.1. Impact of industries in the accumulation of radionuclides in the lower part of Ebro River (Catalonia, Spain)

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

Impact of industries in the accumulation of radionuclides in the lower part of Ebro River (Catalonia, Spain)



M.Palomo, A.Peñalver, C.Aguilar, F.Borrull*

Unitat de Radioquímica Ambiental i Sanitària, Universitat Rovira i Virgili
Consorci d'Aigües de Tarragona (CAT)
Ctra. Nacional 340 Km. 1094. Ap. correus n.7; 43895 L'Ampolla Tarragona
(SPAIN)

Tel. (+34) 977 47 05 86-Extensió 1344

*Corresponding author: francesc.borrull@urv.cat

Abstract

Ebro River extends over almost 930 Km and is the Spanish mayor river entering the Mediterranean Sea. There are several industries located along this river course such as a dicalcium phosphate factory (DCP) or two nuclear power reactors. These installations together with other factors such as the geology can contribute to the radiological content of the river. In this sense, this study has been performed to determine some natural and also some anthropogenic radionuclide concentrations in the Ebro River ecosystem. We have analysed water samples, solid samples (rice field sludge and surface marine sediment samples), and also biota samples (*Cladophora glomerata* and *Cynodon dactylon*). For water samples, gross alpha, gross beta, tritium, uranium, thorium and also a group of gamma emitting isotopes activities were determined. The main contribution to radioactivity for these samples was due to some isotopes from the uranium and thorium chain. For the solid samples, we quantified some natural and artificial gamma radioisotopes, which may be related to the geological or/and industrial activities located in this zone. In the case of biota, the results indicate that the presence of the DCP has a significant influence, since the highest activity was observed in the surroundings of this industry (Flix) where isotopes such as ^{214}Bi and ^{214}Pb presented activity values of $105 \pm 43 \text{ Bq/Kg}$ and $100 \pm 58 \text{ Bq/Kg}$, respectively.

Key words: Ebro River, natural and artificial radionuclides, biota samples, water.

1. Introduction

Ebro River is one of the most important rivers in Spain which discharges into the Mediterranean Sea after flowing through several large cities, towns and

agricultural, mining and industrial areas. There are several industrial activities concentrated close to the river vicinity which have caused contamination problems to the basin and for this reason the study of

the presence of different kind of pollutants in Ebro river water is an issue of great concern to evaluate the water quality and also the effects on the delta wildlife [Loureiro *et al.*, 2009; Navarro *et al.*, 2009].

Among the different contaminants that can be found in the river there are the radionuclides, which can have a natural or also an anthropogenic origin. The presence of some of them can be attributed to the industrial activities developed in the Ebro River area. In particular, in the lower section of the river is placed a Nuclear Power Plant (NPP), which comprises two pressurised-water reactor (PWR) units. As a result of the normal operation of this plant, low level liquid radioactive effluents are discharged, under authority control, to the Ebro River, and they can reach the Mediterranean Sea [Sánchez-Cabeza and Molero, 2000]. Also, close to the NPP there is a dicalcium phosphate (DCP) production factory located in Flix (Tarragona). This industry is responsible for the accumulation of sediments in the Flix reservoir (Ebro River) which derive from industrial waste dumped during the last decades and until 1986. In the recent years, these sediments have been characterized and they contain high concentrations of organic compounds, metals and natural radio-nuclides of the uranium decay series [Casacuberta *et al.*, 2009].

Just before the river joins the sea, a delta of more than 30,000 ha is originated. This area is mainly focused on agriculture for rice crops but also for other kind of crops, such as orchard and fruit trees. The area contains a network of irrigation and

drainage channels devoted to rice farming. These irrigation channels bring water to the field which is later collected by the drainage channels. The geology of the Ebro River area and the above mentioned industrial activities suggest that population could be exposed to different radioactivity sources. Based on this, the purpose of this study is to determine the natural or anthropogenic radioisotopes present in the lowest section of the river course by analysing water, sediments (rice field sludge from Delta Ebro and surface marine sediments from Mediterranean Sea from the area located in front of the Delta), and also biota samples (*Cladophora glomerata* and *Cynodon dactylon*).

2. Experimental part

2.1. Procedures

In the case of alpha emitting isotopes different measurements were carried out depending on the sample matrix. In particular for water samples we determine gross alpha activity and uranium and thorium isotopes, whereas for biota samples we determine only the isotopes of uranium and thorium alpha isotopes. To determine gross alpha activity we followed the method described previously by Palomo *et al.*, (2007). The method consisted on taking aliquots of sample of 20 mL, and then they were evaporated to dryness and the activity concentration was determined using a zinc sulphide (ZnS) scintillator counter (Canberra). To determine uranium and thorium isotopes activities, the first step was based on a pre-concentration in the case of water samples and an acidic

digestion for biota samples. Then alpha isotopes were extracted with the tributyl phosphate (TBP) procedure, purified by BIORAD AG1-X8 resin to remove impurities, and finally, electroplated following the method reported in a previous paper by Palomo *et al.*, (2010). The last step consisted on the activity measurement with an alpha spectrometer (EG & G ORTEC).

For water samples, we also measured gross beta activity and the tritium activity following the method described previously by Palomo *et al.*, (2007). In particular, for gross beta activity, 250 mL of the sample was evaporated to dryness and the activity concentration was determined using a low background alpha/beta counter detector (Berthold). In the case of tritium a volume of 100 mL of sample was first distilled to remove impurities or other radionuclides and to reduce quenching. Then the distillation extract was mixed with the scintillation cocktail in a vial and measured by using liquid scintillation counter (Quantulus 1220TM from Perkin Elmer).

Finally, for water samples, we also measured gamma emitters. To carry out this assay, a sample of 500 mL of water was filtered and then placed in a Marinelli beaker and measured (72 h) in a high-purity germanium detector (Canberra), equipped with a standard multichannel analyzer.

For sediments and biota samples we quantified a group of gamma emitter isotopes. For this purpose, the samples were dried in a stove at a temperature of 110°C. Then, they were homogenised and a frac-

tion was crushed in a ball mill and sifted in a sieve of 250 µm. Finally, 500 g of each sample was placed in a Marinelli beaker and measured (20 h) in a high-purity germanium detector (Canberra), equipped with a standard multichannel analyzer.

2.2. Samples

This study of the Ebro course environment covered 109 Km. In particular we focused on the area comprised between the Riba-Roja d'Ebro town to Ebro Delta area (see sampling points in Figure 1). We collected three different sample matrices: water, solid material and biota. Water samples were taken monthly from Ebro River between January 2002 and December 2009. The water samples were collected from Camp-Redó (Tortosa, Catalonia, Spain). It has to be pointed out that the sampling point for these samples was located downstream of the area where some industries are placed. In particular there are a dicalcium phosphate factory (DCP) in the town of Flix and a nuclear power plant with two reactors units, in Ascó. These samples were collected in 2 L polyethylene bottles and stored until analysis at 4°C.

The solid samples included in this study were all from the Ebro Delta area and they can be classified in two types: i) sludge samples from rice fields which were provided by *Comunitat General de Regants del Canal de la Dreta de l'Ebre* and were collected in May 2009 (when the rice fields were flooded with Ebro River water, before the rice was planted); and, ii) surface marine sediment samples from the

Mediterranean Sea in front of the Ebro Delta area. In this case, the samples, collected on May 2009, were provided by the group Studies on Marine Contamination of the Instituto Español de Oceanografía (IEO, Spanish Oceanographic Institute) from Murcia (Spain).

Finally, biota samples were also analysed. In particular we analysed two kinds of organisms, the first one was a characteristic fresh-water alga, concretely *Cladophora glomerata*, and the second one was a characteristic plant of the river bank,

Cynodon dactylon. Both were taken from eight different points in the river course (see Figure 1). The samples were collected in November 2008, March 2009 and July 2009.

3. Results and discussion

As it has been pointed before, the aim of this work has been to determine the presence of different radioisotopes in the lower section of Ebro River through the analysis of different kind of samples, such as water, biota or sediment samples.

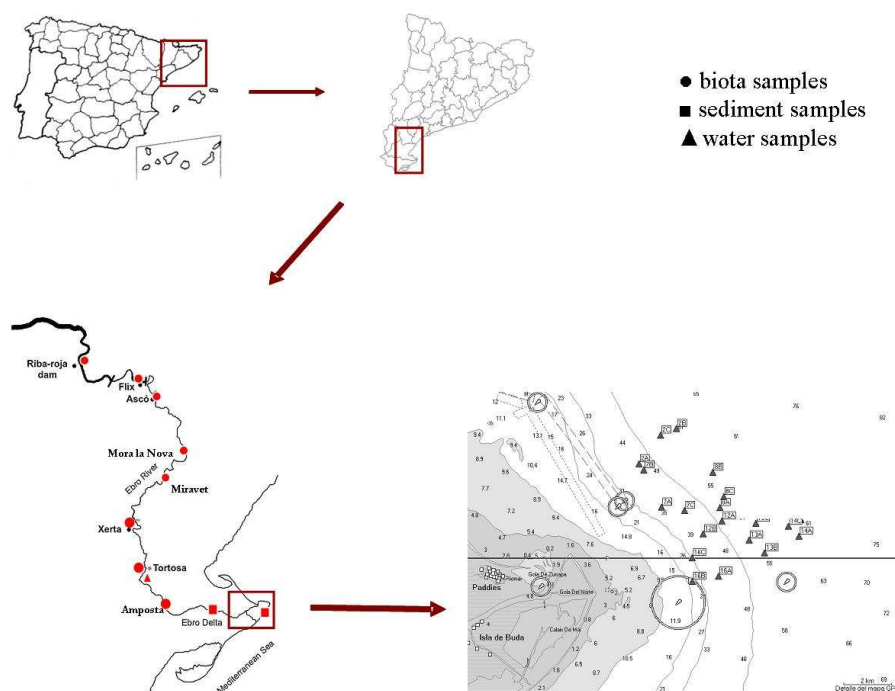


Figure 1. Sampling points selected for this study. Ten points situated in the lower part of Ebro River from Riba-Roja de Ebro to Ebro Delta area. In particular we collected water samples from Camp-Redó (Tortosa) (▲), sludge of rice field, superficial sediments close to the sea and superficial marine sediments from Delta Ebro area (■). And also, we collected *Cladophora glomerata* and *Cynodon dactylon* in eight points (●) along the Ebro River course.

3.1. Water samples

Table I shows the annual average activity values for gross alpha, gross beta, beta without ^{40}K contribution and tritium obtained for the analyzed water samples from Ebro River. River waters do not have to comply with any legislation regarding radioactive levels, but taking into account that this water is treated by a potable water treatment plant to be used as drinking water, we took as a reference the values established by the Spanish legislation for waters devoted to human consum-

ption [RD 140/2003]. In particular in this decree it is mandatory to control gross alpha activity, beta without ^{40}K activity also the activity due to tritium. The maximum activity levels reported for these parameters in this law are 0.1 Bq/L, 1 Bq/L and 100 Bq/L respectively. Figure 2 shows the monthly gross alpha activity values obtained for the period from 2002 to 2009. As we can observe, some months displayed gross alpha activity values higher than the normative limit applied to drinking water (0.1 Bq/L).

Table I. Annual mean activity values of gross alpha, gross beta, gross beta without ^{40}K and tritium of Ebro River water since 2002 to 2009. The uncertainties were associated to the annual average activity values.

year	Gross alpha		Gross beta		Gross beta without ^{40}K		Tritium	
	A (Bq/L)	u	A (Bq/L)	u	A (Bq/L)	u	A (Bq/L)	u
2002	0.08	0.04	0.18	0.02	0.07	0.02	2	0.2
2003	0.05	0.02	0.09	0.02	0.02	0.02	2	0.8
2004	0.07	0.03	0.14	0.03	0.04	0.03	9	7
2005	0.07	0.02	0.08	0.03	0.03	0.02	5	4
2006	0.07	0.03	0.13	0.02	0.03	0.02	11	8
2007	0.06	0.03	0.15	0.03	0.03	0.02	6	3
2008	0.09	0.05	0.19	0.05	0.05	0.04	10	1
2009	0.10	0.04	0.14	0.03	0.10	0.06	50	10

However, for the analysed samples this is not problematic since this water must be treated by the potable water treatment plant (PWTP) located in the river course before it can be distributed for human consumption. Moreover, in a previous paper from our group [Palomo *et al.*, 2010], we showed that the water treatment processes in this PWTP partially removes some of the alpha emitting isotopes present in water in a percentage of 12-16%

(for gross alpha activity) in comparison to untreated water.

On the other hand, in the same figure we can also observe a dispersion in the results (<0.02-0.18 Bq/L), and this can be attributed to a combination of factors, in particular to the presence of a dicalcium phosphate production factory and also to the river fluctuations. In particular we can assess that due to previous activities of the DCP located in Flix, a mass of 350,000 me-

tric tons of residues is present in the water reservoir of Flix [Casacuberta *et al.*, 2009].

This waste is rich in heavy metals, radionuclides and organochlorine compounds and the river course fluctuations during the year can produce a remobilization of sediments accumulated in the Flix reservoir. Variations among the different periods evaluated can be attributed to this

fact, since depending on the period of the year the river flux can vary. In this sense we can mention for example the data reported in the literature corresponding to the mean values obtained for Ebro River in which is stated that during summer months the mean flux was about 100 m³/s and this value increased to 500-700 m³/s during the raining periods [CHE, 2009].

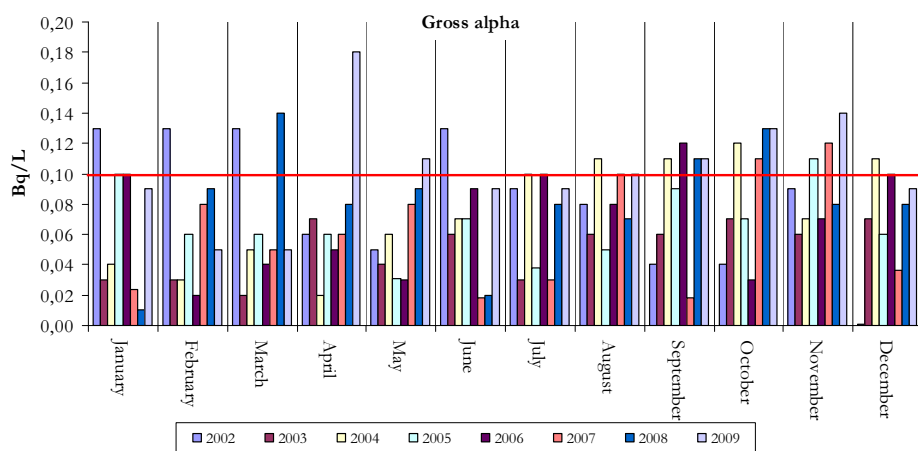


Figure 2. Monthly activity values for gross alpha activities of Ebro River water since 2002 to 2009.

To confirm the possible influence of the presence of this industrial activity in the Ebro River samples, we have compared the results obtained in this study with two other rivers situated in the north of Catalonia, Llobregat River and Ter River, which are not affected by these kinds of industries (NPP or DCP) but with a similar geological influence. In particular we analysed a monthly sample, of each river, during 2009, and the average values obtained were 0.05 ± 0.03 Bq/L, and <0.02 Bq/L for Llobregat River and Ter River respectively. Despite these rivers belong to the same zone than Ebro River (Catalonia)

we could observe a significant difference for the gross alpha activity values obtained for all of them. To study the possible origin of these differences, we performed a more exhaustive study to found a possible relationship between the reported activity values and the industrial activity. To do that, uranium, thorium and some gamma isotopes, which come from ²³⁸U decay chain (see Figure 3), were evaluated for samples from the three rivers.

The average uranium activity values obtained for Ebro River water were 38 ± 3 mBq/L and 32 ± 3 mBq/L, for ²³⁴U and ²³⁸U, respectively. Also, we evaluated uranium

activity for Llobregat River, and the average activities were 28 ± 3 mBq/L and 20 ± 3 mBq/L for ^{234}U and ^{238}U , respectively, and in the case of Ter River the average values obtained were 16 ± 2 mBq/L and 11 ± 2 mBq/L for ^{234}U and ^{238}U , respectively. Finally, ^{230}Th and ^{232}Th were also analysed and for the three rivers the activity values were lower than the minimum detectable activity (MDA) (0.09 mBq/L and 0.14 mBq/L respectively).

Through the obtained results we could assess than the activities found for ura-

nium isotopes were slightly higher for Ebro River than for the other two rivers, even that these differences do not explain the differences between the gross alpha activity values reported for the analysed samples. To verify the possible reason of this, we also evaluated the activity due to some gamma emitters. In this case, Ebro water was the only one which displayed activities over the MDA for ^{214}Bi and ^{214}Pb , with activity values of 1.8 ± 0.8 Bq/L and 0.5 ± 0.1 Bq/L, respectively.

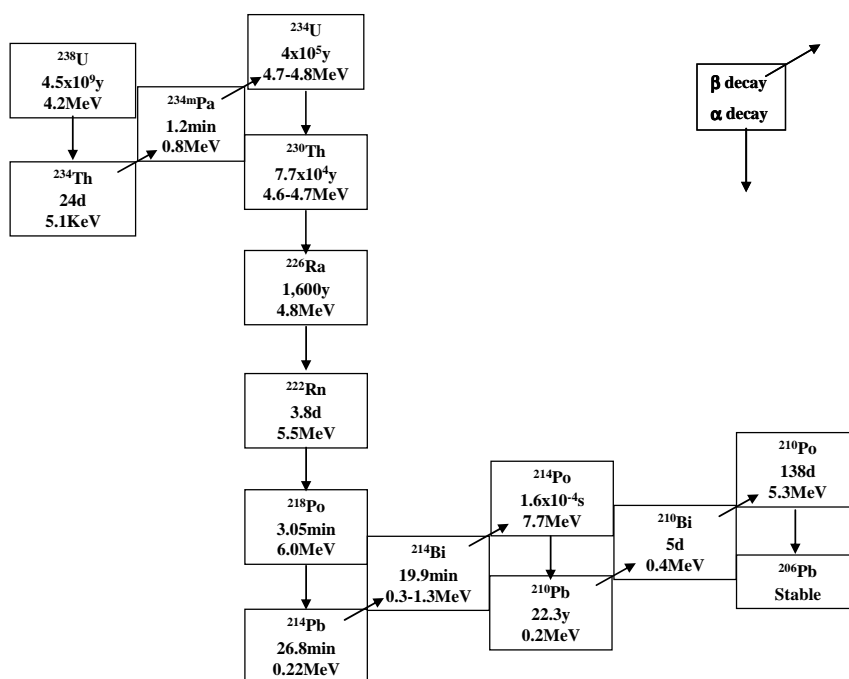


Figure 3. The ^{238}U decay chain showing the half-life and the characteristic emission energies for all its descendants.

These gamma emitters come from the ^{238}U decay chain. ^{238}U together with ^{226}Ra , are the most abundant radionuclides accumulated in the Flix reservoir [Casacuberta *et al.*, 2009]. Our results are related with

those published by Bonotto and Bueno (2008). They estimated a mobility coefficient for ^{226}Ra in aquifer 25 times higher than ^{238}U transported in the liquid phase. Also, these authors have published that

the radioelement solubility in the system varies in the following order: radium > uranium > thorium. Therefore, due to the high concentration of ^{226}Ra in Flix reservoir sediments, it is expected that it may be remobilized by the river fluctuations. This fact can explain the relatively high values found of gross alpha activity in Ebro water analysed with respect to the other two rivers.

No monthly significant differences were observed for the gross beta and gross beta without potassium activity values for the evaluated years, the average values obtained were 0.13 ± 0.07 Bq/L and <0.04 Bq/L, respectively. The average activities for each year of all the studied period are shown in table I. In this case, the main contribution to gross beta activity is due to ^{40}K , which is highly soluble in water. Also, as in the case of gross alpha, we compared the results with the obtained for the other two rivers, Ter and Llobregat. The corresponding average values for Llobregat River were 1.1 ± 0.05 Bq/L and <0.04 Bq/L, for gross beta and gross beta without potassium respectively, and for Ter River the average activity values were 0.10 ± 0.04 Bq/L and <0.04 Bq/L, respectively. Thus, we can assess that for beta emitting isotopes no significant differences were observed for the three rivers.

In the case of tritium, it is important to remark that even that it can have a natural origin, the presence of a NPP in the river course contributes to increase the levels of this isotope in the evaluated area [Pujol and Sánchez-Cabeza, 1999; Baeza *et al.*, 2002; Villa and Manjón, 2004]. Thereby,

tritium was quantified in almost all the measured Ebro River samples at higher levels than the reported for other rivers not affected by the presence of a NPP. We can observe in figure 4 the monthly tritium activity in the period studied for Ebro River water. The reported values for all the evaluated period showed variations which can be attributed to the controlled nuclear power plant discharges into the Ebro River [PVRA, 2007].

Observing the results, we can remark that since 2004 until 2009, every year, two months have greater activities than the rest of the months. For example, in 2007, large activity values in February and September (32 ± 2 Bq/L and 37 ± 2 Bq/L respectively) were obtained.

These results are in agreement with the values reported by Pujol and Sánchez-Cabeza (1999) and Baeza *et al.*, (2002) in previous studies about rivers affected by NPP. So, through the obtained data it can be concluded that the presence of the NPP in Ascó can be related with the tritium activity found in the Ebro River.

Moreover, when we compared the results for tritium with the other two river water samples (Llobregat and Ter) the obtained values confirm the influence of the Ascó NPP, since both rivers display values lower than our MDA (<2 Bq/L). In difference to the alpha emitters, the tritium activity is more difficult to eliminate by the PWTP.

3.2. Solid samples

Radionuclides can be transported by the river water and remain finally accu-

mulated in Ebro delta area or also penetrate in the Mediterranean Sea where the river flows [Loureiro *et al.*, 2009; Navarro *et al.*, 2009]. To verify this, sludge samples from rice fields located in the Ebro Delta area and superficial marine sediments from the region located in front of the Delta have been analysed (see Figure 1). Table II shows the results obtained for the analysed solid samples.

As can be observed for these samples, the main contribution to the radioactivity is from natural isotopes, such as ^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{210}Pb , ^{212}Bi , ^{212}Pb and ^{228}Ac . These isotopes belong to the natural decay chains of ^{238}U and ^{232}Th . River water drags these metals from the Flix reservoir, so they are accumulated in sludge from Delta rice field and marine superficial sediments from the Delta area.

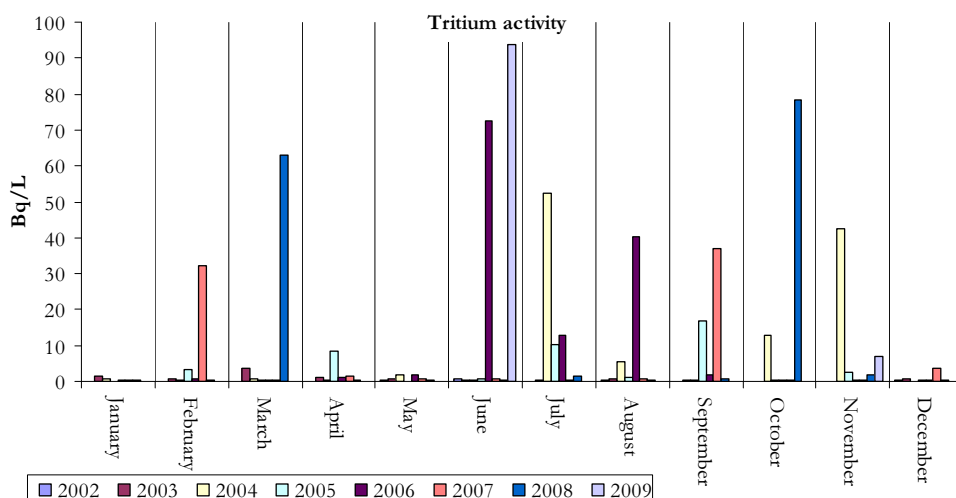


Figure 4. Monthly activity values for tritium activities of Ebro River water since 2002 to 2009.

Also we could quantify ^{40}K in all the collected samples. This isotope constitutes the main contribution to the radioactivity for these samples, with average activity values of 361 ± 55 Bq/kg and 639 ± 66 Bq/Kg for sludge rice field and superficial marine sediments, respectively.

In the case of sludge rice field, the relatively high activities for ^{40}K can be related to the presence of salts and minerals of potassium. Their origin can be associated to the use of fertilisers for agricultural purposes and to other industrial activities,

and in this case, the influence of the DCP located in Flix can be demonstrated. In this sense, Gáfvert *et al.*, (2001) reported that ^{40}K concentrations are associated with impurities such as sand and clay which is removed from the phosphate rocks before the phosphate rock is delivered to the processing plant of DCP.

In the case of artificial radionuclides, we could quantify ^{137}Cs in all the analysed samples, and the average values obtained were: for samples from rice fields 3 ± 1 Bq/kg and, for superficial marine sedi-

ments 4 ± 1 Bq/kg. For sludge samples from rice fields, the data obtained were in agreement that reported by Navas *et al.*, (2005), for cultivated soil from Spain Pyre-

nean Mountain (1.6-8.4 Bq/kg). The high dispersion of these values is due to the remobilization and homogenization of the cultivated soils.

Table II. Mean activity values of gamma emitters found in the analysed soil samples: sludge from several rice fields and marine superficial sediments from Ebro Delta area (Bq/kg dry weight). n= number of samples analysed. The uncertainty is calculated using a confidence level of 95% (k=2).

Radionuclides	Sludge from Delta rice fields (n=10)	Marine sediments Delta (n=12)
	Activity (Bq/Kg dry weight)	Activity (Bq/Kg dry weight)
²²⁸ Ac	29 ± 4	35 ± 3
²¹² Pb	28 ± 3	34 ± 2
²¹² Bi	17 ± 2	22 ± 3
²⁰⁸ Tl	9 ± 1	9 ± 1
²¹⁴ Pb	23 ± 2	21 ± 1
²¹⁴ Bi	23 ± 2	22 ± 2
²¹⁰ Pb	32 ± 6	41 ± 3
⁴⁰ K	361 ± 55	639 ± 66
¹³⁷ Cs	3 ± 1	4 ± 1

In the case of marine superficial sediments, the data obtained are also in good agreement with the data provided by Gascó *et al.*, (2002) for surface marine sediment collected on the continental shelf adjacent to various areas in Catalonia. Gascó *et al.*, (2002) reported values from surface marine sediments collected along the western Mediterranean shore: 6.4 ± 1.5 Bq/kg in Barcelona, 6.0 ± 0.8 Bq/kg in Tarragona, 3.3 ± 0.5 Bq/kg in Valencia, 4.3 ± 0.7 Bq/kg in Alicante and 2.7 ± 0.5 Bq/kg in Malaga. Moreover, it has to be pointed out that in the paper of Gascó *et al.*, (2002), they did not observe remarkable differences between the different sampling points evaluated. After analysing all the solid samples, we can confirm that caesium has its origin in the fallout inputs.

3.3. Biota samples from Ebro River course

Table III shows the average activity values (Bq/kg dry weight) and the associated uncertainty obtained after quantifying gamma emitters in biota samples for the river section studied (see figure 1). We studied the radionuclides accumulation in some biota samples located in the river course. For this, we analysed two common species found in Ebro River: a green algae (*Cladophora glomerata*) and a bank grass (*Cynodon dactylon*).

In general, *Cladophora glomerata* displayed greater activity values than *Cynodon dactylon* for the measured isotopes. This difference can be observed mainly in the case of ²¹⁴Bi (105 ± 43 Bq/kg) and ²¹⁴Pb (100 ± 58 Bq/kg) in the samples collected in Flix, as it is shown in Figure 5. The origin of such radioisotopes can be attributed to

radium, as we commented in water section (see 3.1), ^{226}Ra enters into the surface water and it is absorbed by the algae. These metals are dragged along the river water and accumulate in the river bed. In this sense, the ^{226}Ra from the Flix reservoir sludge, remain in solution and enters into the surface water as soluble compound ($^{226}\text{RaCl}_2$), hence it is absorbed by the river ecosystem, which are in direct contact with the water.

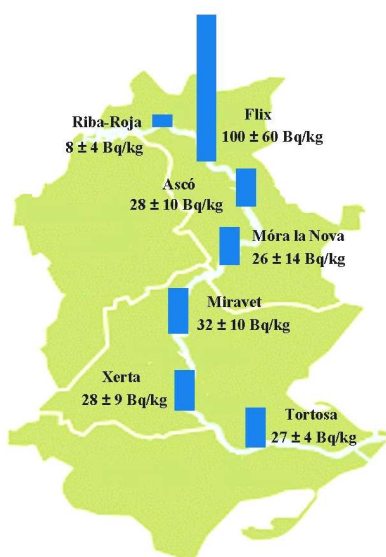


Figure 5. ^{214}Pb levels of cladophora glomerata samples from Ebro River course.

For samples which present high activity values of ^{214}Bi and ^{214}Pb (two bank grass samples from Ascó and Tortosa, and two green algae samples from Flix), we analysed uranium and thorium isotopes since ^{214}Bi and ^{214}Pb are originated in the natural decay chain of ^{238}U (see Figure 3). In this sense, Figure 6 shows the activity

values for uranium and thorium isotopes found in the evaluated samples.

Not significant differences were observed between the two biological samples analysed for uranium.

However, ^{230}Th have a greater concentration in green algae samples than in bank grass samples. This radionuclide is generated in solution by radioactive decay of the soluble ^{234}U , which is an isotope also originated in the ^{238}U decay chain (see Figure 3).

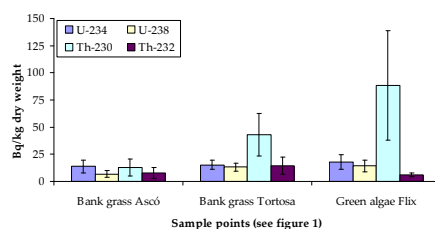


Figure 6. Uranium and thorium isotope activity values of green algae and bank grass for the samples which displayed a great ^{214}Pb and ^{214}Bi concentration.

The activity for ^{40}K was clearly higher for green algae and bank grass (265-1343 Bq/kg dry weight) samples than the activity due to the other natural radionuclides found.

Potassium has a high affinity to soil, so the concentration associated with soil particles is in general higher than in the interstitial water; therefore it enters in contact with the biota, which absorbed all the salts and minerals of the soil [Shaban, 2004]. Finally, we found some artificial radionuclides in these samples.

Table III. Mean activity values of gamma emitters found in *Cynodon dactylon* and *Cladophora glomerata* samples analysed (Bq/kg dry weight) from Ebro River course collected in November 2008, March 2009 and July 2009. The uncertainty is calculated using a confidence level of 95% (K=2).

Isotopes	Points Samples	Riba-Roja d'Ebre		Flix	Ascó	Móra la Nova		Miravet	Xerta	Tortosa	Ampostà
		A (Bq/Kg)	A (Bq/Kg)			A (Bq/Kg)	A (Bq/Kg)				
²²⁸ Ac	<i>Cynodon dactylon</i>	< MDA	19 ± 2	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	28 ± 8	< MDA
	<i>Cladophora glomerata</i>	23 ± 4	< MDA	30 ± 12	< MDA	26,8 ± 0,9	23 ± 3	23 ± 11	25 ± 9	11 ± 2	11 ± 2
²¹² Pb	<i>Cynodon dactylon</i>	7 ± 6	24 ± 3	4 ± 2	< MDA	< MDA	15 ± 4	< MDA	24 ± 4	< MDA	< MDA
	<i>Cladophora glomerata</i>	6,2 ± 0,5	< MDA	11 ± 1	< MDA	10,3 ± 0,7	11 ± 8	44 ± 5	17 ± 3	6,5 ± 0,7	6,5 ± 0,7
²¹² Bi	<i>Cynodon dactylon</i>	< MDA	18 ± 11	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	22 ± 12	< MDA	< MDA
	<i>Cladophora glomerata</i>	11 ± 6	< MDA	10 ± 2	< MDA	< MDA	4 ± 2	7 ± 3	10 ± 3	4,8 ± 0,7	4,8 ± 0,7
²⁰⁸ Tl	<i>Cynodon dactylon</i>	< MDA	4,7 ± 0,4	2,1 ± 0,4	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	5 ± 2	< MDA	< MDA
	<i>Cladophora glomerata</i>	< MDA	< MDA	2,7 ± 0,9	< MDA	3,4 ± 0,5	3 ± 1	3 ± 2	< MDA	< MDA	1,8 ± 0,5
²¹⁴ Pb	<i>Cynodon dactylon</i>	< MDA	28 ± 11	11 ± 4	< MDA	< MDA	30 ± 5	< MDA	42 ± 6	< MDA	< MDA
	<i>Cladophora glomerata</i>	9 ± 5	< MDA	100 ± 58	< MDA	26 ± 14	32 ± 12	32 ± 16	28 ± 9	27 ± 2	27 ± 2
²¹⁴ Bi	<i>Cynodon dactylon</i>	< MDA	30 ± 4	7 ± 1	< MDA	< MDA	25 ± 5	6 ± 3	39 ± 5	< MDA	< MDA
	<i>Cladophora glomerata</i>	9 ± 3	105 ± 43	105 ± 43	10 ± 8	36 ± 3	34 ± 15	35 ± 20	29 ± 12	28 ± 1	28 ± 1
⁴⁰ K	<i>Cynodon dactylon</i>	265 ± 140	623 ± 176	623 ± 176	914 ± 350	1081 ± 364	304 ± 204	624 ± 105	847 ± 67	847 ± 67	368 ± 9
	<i>Cladophora glomerata</i>	752 ± 79	585 ± 145	585 ± 145	1168 ± 132	763 ± 93	866 ± 3	816 ± 121	808 ± 361	1343 ± 67	1343 ± 67
^{110m} Ag	<i>Cynodon dactylon</i>	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA
	<i>Cladophora glomerata</i>	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	1,3 ± 0,8	2,1 ± 0,9	< MDA	< MDA	1,1 ± 0,8
⁶⁰ Co	<i>Cynodon dactylon</i>	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	4 ± 1	< MDA	4 ± 1	< MDA	< MDA
	<i>Cladophora glomerata</i>	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	12 ± 3	7,1 ± 0,5	11 ± 2	5 ± 1	3,1 ± 0,4	3,1 ± 0,4
¹³⁷ Cs	<i>Cynodon dactylon</i>	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA
	<i>Cladophora glomerata</i>	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA

Concretely, the green algae display activities over the MDA for ^{60}Co (3.1-11 Bq/kg) and $^{110\text{m}}\text{Ag}$ (1.1-2.1 Bq/kg). Both radionuclides are by-product of nuclear reactor operations; ^{60}Co is produced when metal structures, such as steel rods, are exposed to neutron radiation; and, $^{110\text{m}}\text{Ag}$ is produced due to silver-109 neutronic activation. Our results agree with those reported annually by the Spanish National Security Council (CSN).

The environmental nuclear monitoring program published in Spain since 2001, also reports that $^{110\text{m}}\text{Ag}$ is found in aquatic plants in the surrounding of the nuclear power plant of Ascó (Tarragona, Spain) between 0.1-1.4 Bq/kg. These artificial radionuclides have their origin in the discharges of the nuclear power plant situated in the Ebro River, since were only detected at the lower sample points, after the NNP [PVRA, 2007]. For all the biota samples analysed the activity values for ^{137}Cs were lower than the MDA.

4. Conclusions

Ebro River presented significant levels of gross alpha activities in some months over the eight years studied period. Nevertheless, this water was treated in a PWTP previously to be supplied as drinking water and the PWTP processes have the capacity to eliminate 12-16% of gross alpha activity present in the raw water. Therefore, the water supplied by this PWTP complies with the parameters established by the normative standards for drinking water.

For the solid samples collected, sediments from Ebro delta area and sea sedi-

ments in front of the river, we did not obtain remarkable values of the radionuclides analyzed. In this sense, it can be concluded that industrial activities of Ebro River do not significantly influence to this kind of samples.

The river algae have the capacity to concentrate some radionuclides, as it has been observed in the samples collected in the Flix reservoir, which displayed high values of ^{214}Bi and ^{214}Pb in comparison to the other samples collected in the Ebro river course. These values are in agreement with the high gross alpha activities observed some months for water samples and could be related to the possible remobilization of the Flix residues.

5. Acknowledgments

The authors would thank the collaboration of the *Instituto Español de Oceanografía* (IEO, Spanish Oceanographic Institute) which provided us with sediment samples. Also, we would appreciate the collaboration of *Comunitat General de Regants del Canal de la Dreta de l'Ebre*, which provided us the sludge from rice field of Ebro Delta area. Finally, we want to thank especially to the *Consorci d'Aigües de Tarragona* (CAT) for its collaboration during the realization of this study.

6. References

Baeza, A.; Díaz, M.; García, E.; Miró, C. (2002). Influence of interbasin transfers between the Alcantara and Guadiloba reservoirs on the radiological quality of the drinking water of the city of Cáceres

(Spain), *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry* 252, 441-449.

Bonotto D.M.; Bueno T.O. (2008). The natural radioactivity in Guarani aquifer groundwater, Brazil. *Applied Radiation and Isotopes* 66, 1507-1522.

Casacuberta N.; Masqué P.; García-Orellana J.; Bruach J.M.; Anguita M.; Gasa J.; Villa M.; Hurtado S.; García-Tenorio R. (2009). Radioactivity contents in dicalcium phosphate and the potential radiological risk to human populations, *Journal of Hazardous Materials* 170, 814-823.

CHE (2009). *Confederación Hidrográfica del Ebro*. December 2009, [www.chebro.es].

Gäfvert T.; Holm E.; Roos P. (2001). Radionuclide fluxes at a plant manufacturing dicalcium phosphate for domestic animals, *Journal of Environmental Radioactivity* 54, 1, 61-73.

Gascó C.; Antón M.P.; Pozuelo M.; Meral J.; González A.M.; Papucci C.; Delfanti R. (2002). Distributions of Pu, Am and Cs in margin sediments from the western Mediterranean (Spanish coast). *Journal of Environmental Radioactivity* 59, 75-89.

Loureiro S.; Garcé E.; Fernández-Tejedor M.; Vaqué D.; Camp J. (2009). *Pseudonitzschia* spp. (*Bacillariophyceae*) and dissolved organic matter (DOM) dynamics in the Ebro Delta (Alfacs Bay, NW Mediterranean Sea), *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 83, 539-549.

Navas A.; Machín J.; Soto J. (2005). Mobility of natural radionuclides and se-

lected major and trace elements along a soil toposequence in the Central Spanish Pyrenees, *Soil Science* 170, 9, 743-757.

Navarro A.; Quirós L.; Casado M.; Faria M.; Carrasco L.; Benejam LL.; Benito J.; Díez S.; Raldúa D.; Barata C.; Bayona J.M.; Piña B. (2009). Physiological responses to mercury in feral carp populations inhabiting the low Ebro River (NE Spain), a historically contaminated site, *Aquatic Toxicology* 93, 150-157.

Palomo M.; Peñalver A.; Borrull F.; Aguilar C. (2007). Measurement of radioactivity in bottled drinking water in Spain, *Applied Radiation and Isotopes* 65, 1165-1172.

Palomo M.; Peñalver A.; Aguilar C.; Borrull F. (2010). Radioactivity evaluation of Ebro River water and sludge treated in a potable water treatment plant located in the south of Catalonia (Spain), *Applied Radiation and Isotopes* 68, 474-480.

Pujol, L.L.; Sánchez-Cabeza, J.A. (1999). Optimisation of liquid scintillation counting conditions for rapid tritium determination in aqueous samples, *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry* 242, 391-398.

PVRA; *Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental*. (2007). *Colección de Informes Técnicos* 28.2008. Madrid.

Real Decreto 140/2003, *Boletín Oficial del Estado* n.45, 21 de Febrero del 2003.

Sánchez-Cabeza J.A.; Molero J. (2000). Plutonium, Americium and radiocaesium in the marine environment close to the

Vandellós I nuclear power plan before decommissioning, *Journal of Environmental Radioactivity* 51, 211-228.

Shaban M.H. (2004). Doctoral Thesis. On the human radiation exposure as derived from the analysis of natural and man made radionuclides in soils. Universität Hannover, Hannover.

Villa M.; Manjón G. (2004). Low-Level measurements of tritium in water, *Applied Radiation and Isotope*, 61, 319-323.

World Health Organization, Guidelines for drinking water quality, Third edition, Recommendations, Geneva, vol. 1, 2004.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

3.4.2. Discussió global dels resultats

L'aigua superficial no està regulada per la normativa existent per a aigües destinades al consum humà, però de la mateixa manera que s'ha fet en estudis previs, es prenen els valors que indica la normativa per als índexs d'activitat alfa total i beta total i per a l'activitat de triti com a paràmetres de referència [4].

En el cas de les mostres d'aigua analitzades els valors obtinguts per als índexs d'activitat alfa total i beta total i per a l'activitat de triti, s'han comentat àmpliament en els estudis anteriors (3.1 i 3.2). En aquest apartat es comenten i comparen els resultats obtinguts per a l'aigua del riu Ebre amb els obtinguts per uns altres dos rius catalans (riu Ter i riu Llobregat), on no existeixen indústries similars a les localitzades en aquest primer riu. Juntament, amb els paràmetres establerts per la normativa, es va realitzar la caracterització d'un grup d'emissors gamma, emprant un detector semiconductor de germani i la determinació dels isòtops de l'urani i el tori emprant un espectròmetre alfa posteriorment a la seva separació i purificació. A la taula següent, es mostren els valors de les activitats mitjanes trobades corresponents a l'any 2009, dels paràmetres mesurats per aquests tres rius.

Taula 3.4. Activitats mitjanes obtingudes, l'any 2009, dels rius Ebre, Ter i Llobregat.

Paràmetres	riu Ebre	riu Ter	riu Llobregat
activitat α total (Bq/L)	0.10 ± 0.04	< 0.02	0.05 ± 0.03
activitat β total (Bq/L)	0.13 ± 0.07	0.10 ± 0.04	1.10 ± 0.05
activitat β resta (Bq/L)	< 0.04	< 0.04	< 0.04
activitat ^3H (Bq/L)	50 ± 10	< 2	< 2
^{238}U (mBq/L)	38 ± 3	16 ± 2	28 ± 3
^{234}U (mBq/L)	32 ± 3	11 ± 2	20 ± 3
^{214}Pb (Bq/L)	0.50 ± 0.06	< 0.34	< 0.34
^{214}Bi (Bq/L)	1.8 ± 0.8	< 0.33	< 0.33

Com es pot observar els valors d'activitat alfa total trobats pels rius Ter i Llobregat són inferiors als del riu Ebre. Aquest últim, com s'ha comentat àmpliament en els anteriors capítols, pot estar influenciat per la remobilització dels residus situats a l'embassament de Flix. En canvi, en el cas de l'índex d'activitat beta total i beta resta el riu Llobregat és el que presenta uns valors més elevats, concretament, s'obté una

activitat beta total de 1.10 ± 0.05 Bq/L deguda a l'alt contingut de potassi (20-30 ppm) i a l'elevada salinitat que presenten les seves aigües (1500 μ S/cm).

Seguidament, es va realitzar una anàlisi individualitzada de diversos radionúclids en els tres rius. El riu Ebre presentava valors més elevats pels isòtops de l'urani que els altres dos rius estudiats i, seguidament, es va realitzar la quantificació d'un grup d'emissors gamma naturals. Per aquests últims radionúclids, els rius Ter i Llobregat presentaven activitats inferiors a l'AMD per a tots ells, però pel cas del riu Ebre es van quantificar dos descendents de la cadena de l' ^{238}U , concretament el ^{214}Bi i el ^{214}Pb (1.8 ± 0.8 Bq/L i 0.5 ± 0.1 Bq/L, respectivament). Aquests resultats, juntament amb els valors obtinguts per a l'índex d'activitat alfa total, donen més pes a l'hipòtesi de que existeix una possible remobilització dels residus acumulats a l'embassament de Flix (rics en ^{238}U i ^{226}Ra [5]) que pot ser la causant de les variacions en els valors de l'índex d'activitat alfa total observats a les aigües del riu Ebre, en els anys en què s'han dut a terme els estudis presentats en aquesta tesi doctoral.

Un altre dels radionúclids avaluats en l'aigua recollida, degut a la presència de la central nuclear d'Ascó, és el triti. A través dels resultats obtinguts, en els anteriors treballs i en aquest, es pot concloure que hi ha una clara influència de la central nuclear ja que aquest riu presenta activitats superiors als altres dos rius estudiats. Concretament, s'observen activitats superiors a l'AMD en la majoria de mesos estudiats (2-50 Bq/L) en el cas del riu Ebre. Cal comentar però, que per a cap mes avaluat es van obtenir activitats superiors al valor normatiu (100 Bq/L). Per altra banda, els rius Ter i Llobregat presenten valors inferiors o lleugerament superiors a l'AMD ja que l'única contribució que reben d'aquest isòtop és la còsmica

L'objectiu plantejat en l'estudi de les mostres de fangs provinents dels camps d'arròs del delta de l'Ebre (que són regats per les aigües d'aquest riu) i els sediments marins superficials de la zona de la desembocadura del mateix, va ser avaluar si els nivells de radioactivitat trobats a l'aigua podien influenciar en els nivells característics per aquests tipus de mostres reportats per diversos estudis previs [2, 8, 9]. Per aquesta raó, es va realitzar la caracterització d'un grup d'emissors gamma emprant un detector semiconductor de germani.

Les mostres de sediments presentaven, en ambdós casos, activitats superiors a l'AMD, principalment, pels emissors d'origen natural de les cadenes de l' ^{238}U i el ^{232}Th i pel ^{40}K . Concretament, els fangs dels camps d'arròs presentaven valors elevats pel ^{40}K (361 ± 55 Bq/kg). Cal comentar que aquests valors es troben dins de l'interval observat en un treball realitzat per Costa [2] (241-447 Bq/kg) en el que es van avaluar sediments fluvials d'aquest mateix riu des de Flix fins a la desembocadura. Els valors obtinguts en ambdós casos per al ^{40}K poden relacionar-se tant a l'ús de fertilitzants per a l'agricultura com a la presència de la planta de fosfat bicàlcic situada a Flix. Aquesta última, empra roca fosfòrica que conté potassi associat a les seves impureses [10] i, com a conseqüència, aquest radionúclid es troba present en els residus localitzats a l'embassament. Respecte, les activitats trobades pels emissors descendents de les cadenes de desintegració naturals, es pot comentar que en aquest cas, els resultats també són comparables amb els obtinguts en el treball realitzat per Costa [2] on es troben valors entre 9 i 49 Bq/kg i 9 i 39 Bq/kg per a l' ^{238}U i el ^{226}Ra , respectivament, per als sediments fluvials.

Cal remarcar que, pels radionúclids artificials, en aquestes mostres només es va quantificar per sobre del valor de l'AMD el ^{137}Cs (3 ± 1 Bq/kg). També per aquest isòtop, els valors són comparables amb els trobats per Costa [2] (0.7-6.6 Bq/kg) en els sediments fluvials d'aquest mateix riu. En un altre estudi realitzat per Navas i col. [9] en què s'analitzen sediments recollits en camps de cultiu dels Pirineus catalans s'obtenen valors del mateix ordre (1.6-8.4 Bq/kg) que en els sediments dels camps d'arròs del delta de l'Ebre avaluats. Per tant, la presència d'aquest radionúclid en aquests tipus de mostres és indicatiu de la influència de la pluja radioactiva ocasionada pels accidents i proves nuclears realitzats a mitjans del segle XX.

Per una altra banda, els sediments marins mesurats també presentaven valors elevats pel ^{40}K (639 ± 66 Bq/Kg) en aquest cas però, la seva presència s'associa a l'elevat contingut en sals i potassi natural, característic d'aquest tipus de mostres [9]. Pel que fa als emissors gamma artificials l'únic que va ser quantificat per sobre de l'AMD, va ser el ^{137}Cs amb un valor mig de 4 ± 1 Bq/kg. Aquests valors són comparables amb altres autors, com Gascó i col. [11] que van analitzar sediments marins superficials de la costa mediterrània espanyola i reportaven valors que variaven entre 6.4 ± 1.5 Bq/kg a la zona de Barcelona fins a 2.7 ± 0.5 Bq/kg a la zona de Màlaga. Així doncs, comparant amb els valors trobats per aquests autors, es va poder concloure que la

presència de ^{137}Cs , en aquestes mostres, no es veia augmentada per les descàrregues d'efluents líquids de la central nuclear, sinó que el seu origen pot ser associat al *fall-out* o pluja radioactiva produïda en els accidents nuclears o en les proves d'armament nuclear.

Finalment, les darreres mostres analitzades van ser les plantes aquàtiques i les plantes de ribera recollides al riu Ebre. Concretament, es va realitzar la caracterització d'un grup de radionúclids gamma i dels isòtops de l'urani i del tori. Els resultats obtinguts per a les plantes de ribera no ens van aportar informació rellevant, ja que aquestes plantes no estan en contacte directe amb l'aigua i els valors obtinguts no eren significatius. En canvi, en el cas de les plantes aquàtiques els resultats sí que ens van aportar informació i, per la qual cosa, són els que es comentaran a continuació. A la següent taula s'ha realitzat un resum de les activitats més significatives tant pels emissors gamma com pels emissors alfa quantificats en les mostres aquàtiques (*cladophora glomerata*). En aquesta taula es poden observar, separadament, les activitats trobades per a les mostres recollides a l'embassament de Flix, les activitats per a les mostres recollides al nord de l'embassament i l'interval d'activitats obtingudes en la resta de mostres recollides en els punts situats al sud de l'embassament.

Taula 3.5. Resum de les activitats dels principals emissors trobats a les mostres de *cladophora glomerata* analitzades en aquest estudi.

	^{214}Pb (Bq/kg)	^{214}Bi (Bq/kg)	^{238}U (Bq/kg)	^{234}U (Bq/kg)	^{230}Th (Bq/kg)	^{232}Th (Bq/kg)
Punt de mostreig al nord de Flix (n=1)	9 ± 5	9 ± 3	5 ± 3	5 ± 2	2 ± 1	1.1 ± 0.3
Punt de mostreig localitzat a Flix (n=1)	100 ± 58	105 ± 43	18 ± 7	15 ± 5	88 ± 50	6 ± 2
Punts de mostreig al sud de Flix (n=6)	<AMD-32	9-36	6-13	13-15	12-42	7-17

Per a les mostres situades a l'embassament de Flix, com es pot observar a la taula, es van obtenir elevats valors d'activitats pels radionúclids avaluats, en comparació amb la resta de punts mostrejats (al nord i al sud). Aquestes mostres es troben en contacte directe amb l'aigua del riu i, per tant, absorbeixen i assimilen els radionúclids dissolts en ella. Cal destacar, que existeixen diferències entre els resultats obtinguts per a les mostres recollides al nord i al sud de l'embassament. Per exemple, les mostres recollides al nord de l'embassament presentaven valors de ^{214}Bi de 9 ± 3

Bq/kg, les recollides al propi embassament de 105 ± 43 Bq/kg i, finalment, per a les mostres recollides al sud, es van obtenir activitats entre 10 i 36 Bq/kg. L'augment de l'activitat observat en les mostres d'algues analitzades al sud de l'embassament, juntament, amb els resultats obtinguts, per a l'índex d'activitat alfa total, a les aigües del riu Ebre (0.05-0.10 Bq/L) i els fangs produïts en el procés de coagulació de l'ETAP situada a la conca d'aquest riu, dona més rellevància a l'hipòtesis que s'havia proposat a l'iniciar aquest estudi, on es va plantejar el possible efecte que podia ocasionar la remobilització dels residus acumulats a l'embassament.

Per una altra part, aquestes mateixes mostres presentaven valors d'activitat superiors a l'AMD per alguns radionúclids artificials, com el ^{60}Co (3.1-11 Bq/kg) i la $^{110\text{m}}\text{Ag}$ (1.1-2.1 Bq/kg). Aquests radionúclids provenen de les descàrregues d'efluents líquids abocats per la central nuclear. Els nostres resultats concorden amb els presentats pel CSN, emmarcats dins el programa de vigilància que realitza anualment [1], on es quantifica $^{110\text{m}}\text{Ag}$ (0.1-1.4 Bq/kg) en plantes aquàtiques analitzades al riu Ebre a la zona de la central nuclear. En un altre estudi similar realitzat per Bolsunovsky i col. [12] on s'analitzen radionúclids artificials en un altre espècie d'algues (*Elodea canadensis*) recollides, en aquest cas, al riu Yenisei (Rússia), es posa de manifest la influència de les descàrregues de la central nuclear obtenint valors de ^{137}Cs dins de l'interval entre 5-10 Bq/kg. Per tant, aquests organismes aquàtics tenen la capacitat d'assimilar els radionúclids dissolts a l'aigua amb la què estan en contacte directe. No obstant, cal assenyalar que no existeix normativa referent als nivells de radioactivitat en aquest tipus de mostres ja que, en principi, no es consideren incloses en el cicle alimentari de l'ésser humà.

Finalment, cal comentar que a principis d'aquest any 2010, s'han iniciat les obres per a la retirada progressiva dels residus acumulats a l'embassament de Flix. Per tant, els resultats presentats en aquest estudi esdevenen un punt de partida important per avaluar com aquesta retirada pot afectar en l'increment de la radioactivitat natural en els ecosistemes del riu. És per això, que es considera necessari desenvolupar un seguiment exhaustiu, durant i després, del procés de retirada dels fangs, per tal d'avaluar si existeix un increment significatiu dels valors trobats arrel de l'inici de les obres.

3.4.3. Bibliografia

- [1] PVRA; Programa de Vigilància Radiològica Ambiental. Colecció de Informes Tècnics 28. (2007). Madrid.
- [2] Costa E. Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona (2004).
- [3] Grimalt J.O., Sánchez-Cabeza J.A., Palanques A., Catalán J. Informe final: Agència Catalana de l'Aigua i Comissió Interdepartamental de Recerca i Tecnologia, Barcelona (2003).
- [4] Real Decreto 140/2003, Boletín Oficial del Estado 45 (2003).
- [5] Casacuberta N., Masqué P., García-Orellana J., Bruach J.M., Anguita M., Gasa J., Villa M., Hurtado S., García-Tenorio R. *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 814-823.
- [6] Baeza A., Díaz M., García E., Miró C. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry* 252 (2002) 441-449.
- [7] Tarancón A., Bagán H., Rauret G., García J.F. *Science of the Total Environment* 408 (2010) 2233-2238.
- [8] Navas A., Machín J., Soto J. *Soil Science* 170, 9 (2005) 743-757.
- [9] UNSCEAR, *Sources, Effects and Risks of missing Radiation, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation Report to the General Assembly with Annexes*. United Nations, New York, (2000).
- [10] Gäfvert T., Holm E., Roos P. *Journal of Environmental Radioactivity* 54, 1 (2001) 61-73.
- [11] Gascó C., Antón M.P., Pozuelo M., Meral J., González A.M., Papucci C., Delfanti R. *Journal of Environmental of Radioactivity* 59 (2002) 75-89.
- [12] Bolsunovsky A., Muratova E., Sukovaty A., Kornilova M. *Radioprotection* 44, 5 (2009) 83-88.

4. CONCLUSIONS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

Les conclusions més importants derivades dels estudis realitzats en la present Tesi Doctoral són les següents:

1. L'estudi del procés de destil·lació, seguit de l'optimització i validació de la mesura del triti amb el detector d'escintil·lació líquida en mostres aquoses, ha permès disposar d'un mètode per a la quantificació d'aquest emissor beta a nivells ambientals, amb AMD de 0.6 Bq/L per 8 mL de mostra analitzada.
2. S'han optimitzat i validat els mètodes per a la mesura de l'índex d'activitat alfa total i beta total en mostres aquoses, emprant el detector d'escintil·lació sòlida i el comptador proporcional de flux de gas, respectivament, obtenint-se valors d'AMD de 0.03 Bq/L i 0.04 Bq/L per a 20 mL i 200 mL de mostra analitzada, respectivament. Aquests valors són adequats per a la quantificació dels esmentats paràmetres als nivells que marca la normativa vigent per aigües destinades al consum humà.
3. Els mètodes desenvolupats per a la quantificació de mostres aquoses de l'índex d'activitat alfa total i beta total, emprant el detector d'escintil·lació sòlida i el comptador proporcional de flux de gas, juntament amb el mètode establert per a la mesura de l'activitat de triti, han estat inclosos a l'abast de l'acreditació ISO 17025:2005 del laboratori URAIS, on s'han realitzat els estudis presentats en aquesta memòria.
4. Es disposa d'un mètode alternatiu que permet la quantificació simultània de l'índex d'activitat alfa total i beta total, emprant el detector d'escintil·lació líquida, per a mostres que presentin nivells baixos i moderats de conductivitat. No obstant, per a mostres amb una elevada conductivitat, l'aplicació d'aquest mètode no és adequat degut a l'elevat grau d'extinció que ocasiona discrepàncies significatives en els resultats obtinguts.
5. Les aigües embotellades en l'àmbit de la radioactivitat estan exemptes dels límits normatius regulats per la normativa que fa referència a la qualitat de l'aigua destinada al consum humà. Però, aquests paràmetres han estat emprats com a valors de referència en l'avaluació de la qualitat de diverses aigües embotellades situades a diferents zones de la geografia espanyola. En general, totes presenten

valors pels paràmetres avaluats inferiors als establerts per dita normativa, a excepció de les aigües embotellades procedents de la zona de Girona, per a les que s'obtenen valors per a l'índex d'activitat alfa total superiors a 0.1 Bq/L. Aquesta zona es troba formada principalment, per roques granítiques riques en ^{238}U i els seus descendents, com per exemple el ^{226}Ra .

6. En l'avaluació de l'activitat de triti en les aigües estudiades s'ha observat que les activitats de les aigües subterrànies, embotellades o de rius (que no reben la influència de centrals nuclears) presenten valors iguals o lleugerament superiors a l'AMD. En canvi, els nivells trobats en l'aigua del riu Ebre es troben per sobre de l'AMD sense superar en cap cas el valor establert per la normativa per aigua de consum. En aquest cas, els valors trobats varien en funció del cabal del riu i de la periodicitat dels abocaments per part de la central nuclear d'Ascó, observant puntualment activitats de triti elevades.
7. En general, en el període comprès entre els anys 2002 i 2009, l'aigua del riu Ebre i l'aigua una vegada es tractada per l'ETAP situada a la seva conca, no presenten valors superiors als límits normatius establerts per a l'índex d'activitat alfa total i beta total. No obstant, en alguns mesos puntuals s'observen valors per a l'índex d'activitat alfa total lleugerament superiors al límit normatiu.
8. La planta de tractament d'aigua potable estudiada té la capacitat d'eliminar entre un 12% i un 16% dels radionúclids dissolts a l'aigua en les diferents etapes del procés, assegurant així, que els nivells de radioactivitat, en l'aigua tractada, no superin en cap cas els valors normatius.
9. Els radionúclids eliminats pel procés de coagulació, emprant FeCl_3 , són acumulats en els fangs produïts. Un 97% de l'activitat trobada correspon als emissors gamma naturals i les activitats més elevades són pel ^{214}Pb , pel ^{214}Bi i pel ^{40}K . Aquestes activitats són conseqüència de la remobilització i transport dels residus acumulats a l'embassament de Flix. Tan sols un 3% de l'activitat correspon als emissors gamma artificials i aquests, representen entre un 0.2% i un 1.2% del total dels efluent líquids descarregats, per la central nuclear d'Ascó, durant l'any al riu Ebre.

10. En general, els fangs generats en les plantes de tractament d'aigua potable (ETAP) presenten valors més elevats pels isòtops gamma i els isòtops de l'urani i del tori que els fangs produïts en les plantes de tractament d'aigua residual i industrial (EDAR). L'aigua que tracten aquestes últimes, ha estat prèviament potabilitzada i posteriorment s'ha reutilitzat per a usos domèstics o industrials arribant a les EDAR justificant, així, els seus baixos nivells de radioactivitat. Les diferències entre les activitats trobades en els fangs de les ETAP es relacionen amb la geologia de cada zona i amb les indústries localitzades en el curs de cada riu que aboquen efluentes a les aigües.
11. En l'estudi de la concentració de radó, en les diverses etapes de potabilització de l'aigua en l'ETAP situada a la conca del riu Ebre, s'ha observat una gran dispersió en els resultats obtinguts. Concretament, els punts de mostreig localitzats a l'exterior de la planta de tractament (que es troben en contacte directe amb els fangs produïts) presenten concentracions significativament elevades, en molts casos superiors al límit normatiu establert per l'IAEA. En canvi, els punts localitzats a l'interior de les instal·lacions presenten concentracions inferiors a l'esmentat límit normatiu. Per aquest motiu, es considera necessària una planificació, per al control i l'avaluació periòdica, amb l'objectiu d'evitar riscos en la salut dels treballadors exposats a llarg termini.
12. Els fangs dels camps d'arròs del delta de l'Ebre i els sediments superficials marins recollits a la desembocadura del riu Ebre, presenten nivells de radionúclids naturals i artificials característics d'aquests tipus de mostres, sense observar un increment en els nivells radioactius, degut als radionúclids transportats en dissolució per les aigües del riu Ebre.
13. Les mostres d'algues analitzades recollides a l'embassament de Flix, presenten elevats nivells de radionúclids naturals descendents de la cadena de ^{238}U , observant-se la influència dels residus acumulats a l'embassament de Flix. Per una altra part, les mostres recollides al nord i al sud de l'embassament tenen valors significativament inferiors.
14. Caldria considerar aquest estudi com a preliminar, complementant-se, posteriorment, amb dades durant i després de la retirada dels residus acumulats

a l'embassament de Flix, per avaluar la possible remobilització dels sediments acumulats, que poden incrementar els nivells de radionúclids naturals, metalls pesants i organoclorats en l'ecosistema del riu Ebre.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

ANNEX

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

Els treballs que han sorgit de la present Tesi Doctoral, inclosos en el capítol 3, que s'han publicat o estan pendents de publicació en revistes científiques, són els següents:

- Palomo M., Peñalver A., Aguilar C., Borrull F. *Tritium activity levels in environmental water samples from different origins*. Applied Radiation and Isotopes 65 (2007) 1048-1056 (apartat 3.1.1).
- Palomo M., Peñalver A., Borrull F., Aguilar C. *Measurements of radioactivity in bottled drinking water in Spain*. Applied Radiation and Isotopes 65 (2007) 1165-1172 (apartat 3.1.2).
- Palomo M., Villa M., Casacuberta N., Peñalver A., Borrull F., Aguilar C. *Evaluation of different parameters affecting the liquid scintillation spectrometry measurements of gross alpha and gross beta index in water samples*. Applied Radiation and Isotopes (enviat) (apartat 3.1.3).
- Palomo M., Peñalver A., Aguilar C., Borrull F. *Radioactive evaluation of Ebro River water and sludge treated in a potable water treatment plant located in the south of Catalonia (Spain)*. Applied Radiation and Isotopes 68 (2010) 474-480 (apartat 3.2.1).
- Palomo M., Peñalver A., Aguilar C., Borrull F. *Presence of Naturally Occurring Radioactive Materials in sludge samples from several Spanish water treatment plants*. Journal of Hazardous Materials 181 (2010) 716-721 (apartat 3.2.2).
- Palomo M., Peñalver A., Borrull F., Aguilar C., Mas J.M., Hurtado S. *Presence of Radon levels in different locations of a potable water treatment plant*. Journal of Hazardous Materials (enviat) (apartat 3.3.1).
- Palomo M., Peñalver A., Aguilar C., Borrull F. *Impact of industries in the accumulation of radionuclides in the lower part of Ebro River (Catalonia, Spain)*. Radioprotection (acceptat) (apartat 3.4.1).

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE RADIONÚCLIDS EN MOSTRES AMBIENTALS
Marta Palomo Gálvez
ISBN:978-84-693-8862-4/DL:T.1945-2010