

**UNIVERSIDAD DE GRANADA**

**Programa Oficial de Doctorado en Química  
Departamento de Química Inorgánica**



**TESIS DOCTORAL**

**ESTUDIO RADIOLÓGICO AMBIENTAL EN EL  
SUR-ESTE DE LA PENÍNSULA IBÉRICA**

**Presentada por  
Francisco Piñero García  
Granada, 2013**

Editor: Editorial de la Universidad de Granada  
Autor: Francisco Piñero García  
D.L.: GR 355-2014  
ISBN: 978-84-9028-760-6



# **ESTUDIO RADIOLÓGICO AMBIENTAL EN EL SUR-ESTE DE LA PENÍNSULA IBÉRICA**

Memoria de Tesis Doctoral presentada por  
Francisco Piñero García para aspirar al  
Grado de Doctor por la Universidad de Granada

Fdo.: Francisco Piñero García

LA DIRECTORA DE LA TESIS:

**Dra. M<sup>a</sup> Ángeles Ferro García**  
Catedrática de Química Inorgánica  
Universidad de Granada



M<sup>a</sup> Ángeles Ferro García, Catedrática de Química Inorgánica de la Universidad de Granada;

**CERTIFICA QUE:**

Francisco Piñero García, Ingeniero Químico por la Universidad de Granada, ha realizado la Tesis Doctoral “**Estudio Radiológico Ambiental en el Sur-Este de la Península Ibérica**” en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada para aspirar al grado de Doctor y que, hasta donde su conocimiento alcanza, se han respetado los derechos de otros autores a ser citados, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones. La citada Tesis Doctoral reúne las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmo el presente certificado en Granada, a 23 de Mayo del 2013.

**Dra. M<sup>a</sup> Ángeles Ferro García**

Catedrática de Química Inorgánica

Universidad de Granada



*La vida no es un problema que resolver,  
sino una realidad que experimentar.*

*Søren Kierkegaard*





“Cuando bebas agua, recuerda la fuente”

Desconocido

*Y por fin nos vamos acercando al final, y que curioso me resulta que las últimas letras que voy a escribir vayan a ser las primeras que se lean. Ha sido un largo viaje donde much@s habéis puesto vuestro granito de arena para que al fin llegue a buen puerto. Algun@s habéis estado incondicionalmente hasta el final, otr@s si embargo por azar o fortuna del destino, o simplemente porque tomasteis vuestra propia decisión os habéis tenido que retirar antes de avistar tierra firme. A todos vosotr@s de corazón muchas **GRACIAS**.*

*Gracias por haber sido participe, por haberme dado fuerzas y ayudado en todo momento, pero sobre todo gracias por conseguir que el viaje fuera **LINDO** y valiera la pena. Espero no dejarme en el tintero a ningun@ de los que me habéis ayudado a navegar con buen rumbo. Muy en especial agradecerle a M<sup>a</sup> Ángeles, por su cariño y ayuda, por comportarse como algo más que una jefa o mi directora, por ser una buena compañera. Sobre todo agradecerte tu esfuerzo e ilusión porque sin ellos no habría sido posible. Gracias M<sup>a</sup> Ángeles, por darme desde el primer día toda la confianza, por darme libertad para trabajar, y por mostrarte tal y como eres. **ENHORABUENA** por haber conseguido aguantar y guiar a un testarudo como yo, que me puedo imaginar que no ha sido tarea sencilla. Por todo M<sup>a</sup> Ángeles gracias, porque no hay nada mejor para trabajar que poderse sentirse a gusto ☺.*

*No quería dejar de agradecer a todos los organismos que directa o indirectamente han participado de una manera u otra en esta Tesis Doctoral. En especial al Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), por financiar nuestro trabajo, pero sobre todo por valorar el esfuerzo que realiza la red de Vigilancia Radiológica Ambiental. A la Universidad de Granada, y en especial al Dpto. de Química Inorgánica y al grupo de Carbones (RNM-172), por poner a nuestra disposición todas las instalaciones necesarias para poder investigar.*

*Agradecerle y mostrarles mi admiración a todas las instituciones que creen en la ciencia libre y están dispuestos a ceder sus datos y modelos gratuitamente, porque sin su esfuerzo y trabajo el resultado no habría sido el mismo; NOAA, AEMET, OGIMET, SIDC, los monitores de neutrones Jungfraujoch 18-IGY de Suiza y al Kiel Neutron Monitor 18-NM-64, de Rusia, al proyecto CALIMA. A todos los Editores y Referees de las diferentes revistas, gracias por vuestro trabajo y por las discusiones científicas, con ellas he aprendido mucho y habéis conseguido que mejore mi trabajo.*

*En este viaje he conocido a mucha gente nueva y se han afianzado viejas amistades. La verdad que los que me conocéis sabéis que voy despacito y creo que en general al final siempre he disfrutado de conocerlos, y de trabajar y compartir experiencia con tod@s vosotr@s. En la facultad he encontrado a gente muy apañada, que me habéis enseñado que merece la pena hacer las cosas con ilusión, Mari Carmen, Antonio de La Torre, Paco Carrasco, Paco Pepe, Sara, Rachid, y en especial a Cipri, gracias por hacer que los muestreos de tierra fueran geniales, me alegro mucho haber compartido contigo esos momentos, un abrazo muy fuerte, y sí .... Por fin ya estoy echando los papeles... ☺.*

*Me gustaría aprovechar la oportunidad que tengo para agradecerle y dedicarle esta Tesis a algunas personas que quizás no sean conscientes que su trabajo y esfuerzo han sido pilares fundamentales en la realización de esta Tesis Doctoral. A Cecilio, por luchar y conseguir que Granada formara parte del programa de Vigilancia Radiológica Ambiental, en la REM. A Toñi por ser la primera que se ilusionó con este laboratorio y a Jesús porque el poco tiempo que trabajé con él, aprendí mucho y me mostró lo bonito y divertido que era trabajar en el campo de la Radiactividad Ambiental.*

*A mis compañeras Erwa y Jagoda, que consiguieron entenderme en inglés y comprendieron mi filosofía de trabajo, gracias a vosotras aprendí que merece la pena trabajar en grupo. Agradecerles por trabajar con una sonrisa cada día a pesar de estar tan lejos de sus raíces. Y en especial a Jagoda, por demostrarme*

*que el trabajo es algo secundario y hay que usar el corazón para tomar las decisiones, chapó por ser fiel a tus principios y sentimientos, espero y deseo de corazón que haya merecido la pena.*

*Y llegó el momento de agradecerles a una serie de personas que me han enseñado muchas cosas en estos años. Quiero levantarme y decir de pie que GRACIAS a tod@s los que componéis el servicio de limpieza y mantenimiento de la facultad de ciencias. Gracias por ayudarme tanto y por darme tantos buenos ratos de conversaciones y risas, se que me olvidare de algun@ pero muchas gracias, Mercedes, Carmen, Mari, Estrella, Agustín, Rafa, Alfonso, Javi, Juan, Cristóbal, Carmelo... sin vuestro trabajo no funcionaría ni luciría este barco.*

*Este trabajo, me ha brindado la oportunidad de conocer a muchos compañeros, en las reuniones, congresos, y en las colaboraciones realizadas, durante estos años. La verdad que he disfrutado mucho y muchos habéis conseguido que esos momentos de trabajo fueran divertido. Gracias a la gente de Málaga y Sevilla, Sergio, Carmen, Concha, Rafael, Juan, Inma, Pepe, Guillermo, por vuestra simpatía y por todo lo que he aprendido con y de vosotr@s. A las locas de las niñas, Eli y la Guagua, porque no hay dos sin tres ☺ y con vosotras siempre hay tiempo para unas buenas risas junto a una caña. A Laura y Jessi por su vitalidad y alegría. Y por supuesto a Julián y Ana, mis compis de cena en todos los congresos, os admiro como pareja y como personas.*

*Este viaje no solo ha sido profesional, sino también personal, y realmente ese ha sido el camino más difícil y el que más he disfrutado. En estos últimos años, muchas cosas han sido las que han cambiado, algunas bastantes tristes otras inimaginables. De todas ellas he aprendido, y en especial de los errores que he cometido en cada situación, pero gracias a todo ese conjunto hoy me siento orgulloso de como he crecido. Y sin gente como Cristina, Ismael, Dani, Javi, Almu, Ana, María, Carlos, Marek, los compis de Yoga, no habría sido posible, porque me habéis enseñado grandes cosas y me habéis demostrado que la vida se puede ver de otra manera.*

*Pero si hay gente de la que en estos momentos me siento orgulloso y agradecido, de su apoyo y ayuda durante este viaje es, **La FAMILIA**. A mis hermanas Paula y Alejandra. A Pablo, Marta, Héctor y Hugo que me hacéis disfrutar como un enano. Alberto, José, Ana y M<sup>a</sup> Ángeles por ser unos luchadores y permitirme disfrutar de vuestra familia. Y en especial a una gran mujer, mi madre. **GRACIAS MAMÁ**, por haberme proporcionado todas las herramientas para **CRECER LIBRE**, y aunque comprendo que debe ser duro sentir que se rompió el cordón umbilical, que sepas que cada día estas en mi corazón. **GRACIAS POR SER SIEMPRE MADRE**.*

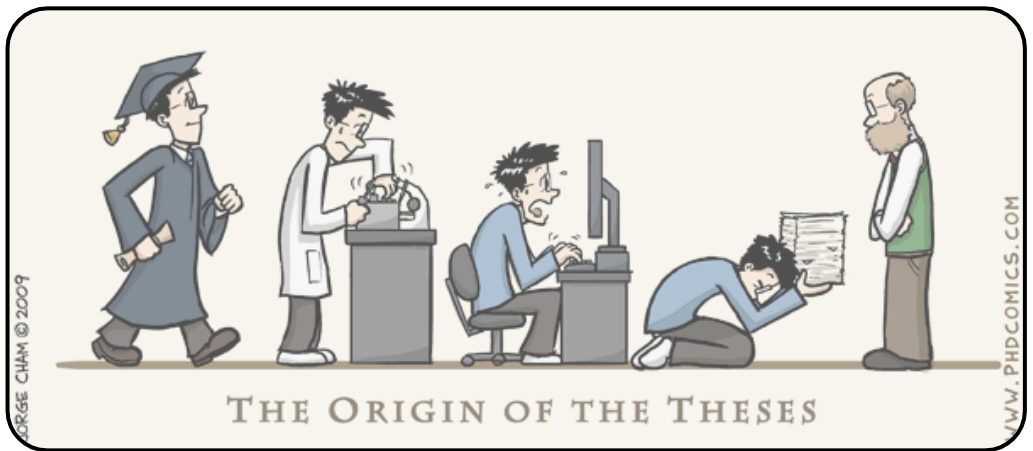
*Y va llegando el momento de ir dejando secar la tinta, de comenzar a disfrutar de la calma, del final del viaje, por fin se avista la orilla y por fin llega el momento de cerrar los ojos y disfrutar de la brisa de la satisfacción del viaje junto a la persona más especial de mi vida, si tú **PRINCESA**, que te puedo decir que ya no te haya dicho estos años. Como expresar tantas cosas que siento y no quedarme parco en palabras, **GRACIAS** por haberme dado la mano y navegar junto a mí, por regalarme cada día al menos una sonrisa, que es una pasada. Por estar siempre cerca, sin pedir nada a cambio, por dejarte conocer, por compartir tu tiempo y por enseñarme que merece la pena luchar. Por enseñarme lo más bonito de la vida, hablar con el corazón. Que sepas que es muy lindo disfrutar de la experiencia de navegar por la vida junto a ti, **GRACIAS mol ☺**.*

*Y por fin me despido, con mis últimas letras, sin dejar de agradecerte, a ti lector que me prestas tu tiempo y sigues avivando la llama de esta experiencia, espero que la disfrutes tanto como yo.*

**Gracias a tod@s**

*A los que me hacéis sonreír*





THE ORIGIN OF THE THESES

*Presentación*





## Presentación y Estructura de la Tesis

Esta memoria resume las actividades de investigación realizadas en el Programa Oficial de Doctorado en Química (D10.56.1). Con ella se trata de mostrar que se han adquirido las competencias y capacidades necesarias para el trabajo autónomo en el ámbito de la I+D+i.

La presente Tesis Doctoral se ha desarrollado en el Grupo de Investigación en “Carbones (RNM-172)”, en el Laboratorio de Radioquímica y Radiología Ambiental del Departamento de Química Inorgánica, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, bajo la dirección y supervisión de la Catedrática de Química Inorgánica, M<sup>a</sup> Ángeles Ferro García. El trabajo de investigación realizado se encuadra dentro de la línea de investigación, titulada “*Radioactividad Ambiental*”, y dentro de las actividades desarrolladas en los programas de Vigilancia Radiológica Ambiental Red de Estaciones de Muestreo (REM); que está subvencionado por el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN).

En esta Tesis Doctoral se estudia la presencia de radionucleidos, tanto de origen natural como antropogénico en diferentes muestras medioambientales. En concreto, se ha utilizado el <sup>7</sup>Be como radio-trazador atmosférico, y a través de su estudio se ha tratado de evaluar y explicar su comportamiento asociado a los aerosoles troposféricos. Además, también se ha evaluado, en dos casos reales, la problemática que puede tener la actividad humana en la liberación de radionucleidos a diferentes ecosistemas. Los resultados experimentales obtenidos y la discusión de los mismos se presentan en esta Memoria divididos en siete Capítulos.

- ✓ **El primer Capítulo;** está dedicado a la introducción del trabajo desarrollado en la Tesis, comienza analizando la necesidad de la Vigilancia Radiológica Ambiental. A continuación, nos centraremos en el estudio atmosférico y la presencia del <sup>7</sup>Be a niveles troposféricos. Además se desarrollará la problemática actual de la liberación de radionucleidos antropogénicos como consecuencia de un accidente en una central nuclear o de su uso con fines médicos. Finalmente, se concluirá el capítulo con los objetivos que se pretenden alcanzar en esta tesis doctoral.
  
- ✓ **El segundo Capítulo;** aborda la parte experimental de la Tesis Doctoral. Se explicará la metodología de muestreo, la preparación de muestras, los procedimientos de análisis, las técnicas radiométricas y las técnicas estadísticas utilizadas en la elaboración de la presente Memoria.

- ✓ **El tercer Capítulo;** se centra en el estudio del  $^7\text{Be}$  asociado a los aerosoles atmosféricos presentes en la ciudad de Granada. Comenzaremos por estudiar la evolución del  $^7\text{Be}$ , y se determinará la influencia que ejercen las variables meteorológicas locales en su comportamiento.
  
- ✓ **El cuarto Capítulo;** continua con el trabajo presentado en el capítulo anterior y en él se propone el uso de Técnicas Estadísticas de Exploración de Datos, para analizar el comportamiento del  $^7\text{Be}$  a niveles superficiales de la atmósfera de la ciudad de Granada y así mejorar la interpretación de los resultados obtenidos.
  
- ✓ **En el quinto Capítulo;** se estudia la evolución del  $^7\text{Be}$  durante el ciclo solar 23 y se analiza la modulación que ejerce el sol y más concretamente su ciclo de actividad magnética, en el comportamiento del  $^7\text{Be}$ .
  
- ✓ **El sexto Capítulo;** presenta los resultados obtenidos durante el programa especial de Vigilancia Radiológica Ambiental, realizado en la ciudad de Granada y supervisado por el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), tras el accidente nuclear de Fukushima. En él se analiza tanto el desplazamiento de la nube radiactiva desde Japón hasta alcanzar el territorio del Sur-Este peninsular, junto con el estudio radiológico de diferentes ecosistemas (aire, lluvia, alimentos, etc.). Finalmente, se evaluará desde el punto de vista Radiológico, las consecuencias que tuvo este accidente en la provincia de Granada.
  
- ✓ **El séptimo Capítulo;** aborda el estudio de la problemática que presenta desde el punto de vista radiológico, las excretas de los pacientes que se someten a pruebas de radiodiagnóstico o tratamientos terapéuticos, mediante el uso de radiofármacos en los servicio de medicina nuclear. Concretamente, analizamos los vertidos en los puntos de control de los dos Hospitales Públicos de Granada con servicio de medicina nuclear, en el momento de su vertido al sistema municipal de la red de alcantarillado, para evaluar la presencia de los radionucleidos empleados en medicina como;  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{67}\text{Ga}$ ,  $^{111}\text{In}$ , etc., y la importancia de dichos vertidos que desde el punto de vista radiológico puedan tener.

Finalmente, en el capítulo de conclusiones se resaltarán las principales aportaciones que se han conseguido con estos estudios de investigación, además de esbozar las futuras líneas de investigación.

Los resultados del trabajo de investigación realizado durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral se recogen en los siguientes artículos publicados, y que aparecen ordenados cronológicamente según la fecha de publicación;

- ✓ F. Piñero-García, M.A. Ferro-García, M. Azahra (2012).  $^7\text{Be}$  behaviour in the atmosphere of the city of Granada January 2005 to December 2009. *Atmospheric Environment* 47; 84-91.
- ✓ F. Piñero-García, M.A. Ferro-García (2012). Traces of fission products in southeast Spain after the Fukushima nuclear accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 114; 146-151.
- ✓ F. Piñero-García, M.A. Ferro-García, J. Drożdżak, C. Ruiz-Samblás (2012). Exploratory data analysis in the study of  $^7\text{Be}$  present in atmospheric aerosols. *Environmental Science and Pollution Research* 19; 3317-3326.
- ✓ E. Krawczyk, F. Piñero-García, M.A. Ferro-García (2013). Discharges of nuclear medicine radioisotopes in Spanish hospitals. *Journal of Environmental Radioactivity* 116; 93-98.
- ✓ F. Piñero-García, M.A. Ferro-García (2013). Evolution and solar modulation of  $^7\text{Be}$  during the solar cycle 23. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 296; 1193-1204.

Además, los resultados más relevantes de esta Tesis Doctoral se han presentado en los siguientes congresos científicos;

- ✓ Comportamiento del  $^7\text{Be}$  en la atmósfera de la ciudad de Granada, Enero 2005 – Diciembre 2009. F. Piñero-García, M.A. Ferro-García y M. Azhara. 36ª Reunión Anual (2010) Santiago de Compostela (España)
- ✓ Estudio Radiológico de los efluentes de Hospitales Públicos de Granada M.A. Ferro-García, Piñero-García, y E. Krawczyk. 36ª Reunión Anual (2010) Santiago de Compostela (España).

- ✓ Estudio del  $^{99m}\text{Tc}$  en los vertidos de los hospitales públicos de granada. F. Piñero-García, E. Krawczyk y M.A. Ferro-García. 3<sup>er</sup> Congreso Conjunto de la Sociedad Española de Física Médica (SEFM) y Sociedad Española de Protección Radiológica (SEPR) (2011) Sevilla (España).
- ✓ Análisis de Componentes Principales en el estudio del  $^7\text{Be}$  presente en los aerosoles atmosféricos. F. Piñero García, M.A. Ferro-García. 5<sup>a</sup> Reunión Española de Ciencia y Tecnología de los Aerosoles RECTA (2011) Madrid (España).
- ✓ Modulación solar del  $^7\text{Be}$  durante el ciclo solar 23. F. Piñero-García y M.A. Ferro-García. 7<sup>a</sup> Jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental (2012) Tarragona (España).
- ✓ Environmental Impact of Fukushima Fallout in Southeast Spain. F. Piñero-García, J. Drozdack y M.A. Ferro-García. European Aerosol Conference EAC (2012) Granada (España).
- ✓ Cluster Analysis to identify the influence of air masses origin over the behavior of  $^7\text{Be}$  aerosols. F. Piñero-García, P. Gonzáles y M.A. Ferro-García. 5<sup>th</sup> International Conference on Approximation Methods and Numerical Modelling in Environment and Natural Resources MAMERN (2013) Granada (España).



Centenario de  
Químicas  
en Granada  
1913 - 2013

*Índice*



## Capítulo 1 -Introducción

<b>1. Radiactividad .....</b>	<b>31</b>
<b>2. Vigilancia Radiológica en España.....</b>	<b>32</b>
2.1. Antecedentes.....	32
2.2. Red Nacional de Vigilancia Radiológica Ambiental .....	35
<b>3. La Atmósfera.....</b>	<b>36</b>
3.1. Aerosol Atmosférico .....	38
3.1.1. Tipos de Aerosoles .....	41
3.2. Aerosoles Radioactivos .....	43
3.3. Importancia de la Vigilancia Radiológica de la Atmósfera .....	46
<b>4. Radionucleidos Cosmogénicos .....</b>	<b>48</b>
4.1. Radiación Cósmica .....	48
4.2. Modulación Solar.....	51
4.3. Modulación Geomagnética .....	53
<b>5. <sup>7</sup>Be.....</b>	<b>56</b>
5.1. Distribución Europea del <sup>7</sup> Be .....	58
5.2. El <sup>7</sup> Be como Radio-trazador en Procesos Medioambientales.....	59
<b>6. Centrales Nucleares .....</b>	<b>63</b>
6.1. Antecedentes.....	63
6.2. Radionucleidos que se Pueden Liberar en las Centrales Nucleares .....	64
6.3. Aerosoles Radiactivos Liberados en un Accidente Nuclear .....	66
6.4. Accidentes de Centrales Nucleares en el Siglo XX.....	67
<b>7. Accidente Nuclear de Fukushima .....</b>	<b>68</b>
7.1. Impacto Medio Ambiental.....	70
7.2. El Accidente Nuclear de Fukushima en España .....	72
<b>8. Radionucleidos en Medicina .....</b>	<b>75</b>
8.1. Radiofármacos .....	76
8.1.1. Radiotrazador <sup>99m</sup> Tc.....	77
8.1.2. Radiotrazador <sup>131</sup> I .....	78
8.1.3. Radiotrazador <sup>67</sup> Ga.....	79
8.1.4. Radiotrazador <sup>111</sup> In .....	79
8.2. Vigilancia Radiológica de las Excretas de los Pacientes.....	79
<b>Objetivos de la Tesis Doctoral .....</b>	<b>82</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>84</b>



## Capítulo 2 - Experimental

<b>1. Punto de Muestreo .....</b>	<b>95</b>
1.1. Características Climatológicas .....	96
<b>2. Procedimientos de Muestreo.....</b>	<b>96</b>
2.1. Sistema de Captación de Aerosoles Atmosféricos .....	96
2.2. Sistema de Captación de Agua de Lluvia .....	98
2.3. Sistema de Captación de las Aguas Residuales de los Hospitales.....	99
<b>3. Preparación de las Muestras.....</b>	<b>100</b>
3.1. Radionucleidos Estudiados.....	100
3.2. Separación Radioquímica de $^3\text{H}$ en Agua.....	102
3.3. Separación Radioquímica de $^{14}\text{C}$ en Aguas .....	103
<b>4. Espectrometría Gamma.....</b>	<b>104</b>
4.1. Introducción.....	104
4.2. Espectrómetro Gamma .....	107
4.3. Cadena Electrónica Asociada.....	109
4.4. Calibración .....	110
4.4.1. Calibrado en Energía.....	110
4.4.2. Calibrado en Eficiencias .....	112
4.5. Medida del Fondo del Equipo .....	114
4.6. Medida de la Actividad de la Muestra .....	114
4.7. Límite de Detección y Actividad Mínima Detectable.....	115
<b>5. Espectrómetro de Centelleo Líquido.....</b>	<b>116</b>
5.1. Calibración en Eficiencias.....	118
5.2. Determinación de la Actividad.....	120
<b>6. Contador Proporcional .....</b>	<b>121</b>
<b>7. Técnicas Estadísticas .....</b>	<b>122</b>
7.1. Correlación de Pearson .....	122
7.1.1. Significación del Coeficiente de Pearson .....	122
7.1.2. Interpretación del Coeficiente de Pearson.....	123
7.2. Análisis de Correlación Múltiple .....	124
7.3. Test de Rangos Múltiples (LSD).....	125
7.4. Análisis de Agrupamientos (clustering).....	126
7.5. Análisis de Componentes Principales .....	128
7.5.1. Rotación Varimax .....	129
<b>8. Análisis de Retro-trayectorias.....</b>	<b>130</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>131</b>

## Capítulo 3 - Artículo 1º

<b>Artículo: “<math>{}^7\text{Be}</math> behaviour in the atmosphere of the city of Granada January 2005 to December 2009”</b> .....	<b>137</b>
Abstract .....	137
Highlights .....	138
<b>1. Introduction</b> .....	<b>138</b>
<b>2. Material and Methods</b> .....	<b>142</b>
<b>3. Results and Discussion</b> .....	<b>143</b>
3.1. Behaviour of ${}^7\text{Be}$ Concentrations over Time at Ground Level .....	143
3.2. Statistical Study .....	144
3.3. Standardization of Data .....	145
3.4. Factors Controlling the Atmospheric Activity of ${}^7\text{Be}$ .....	146
3.4.1. Variables Studied .....	146
3.4.2. Air Temperature .....	147
3.4.3. Precipitation and Relative Humidity .....	150
3.5. Prediction Model.....	152
<b>4. Conclusions</b> .....	<b>153</b>
<b>Acknowledgements</b> .....	<b>154</b>
<b>References</b> .....	<b>155</b>

## Capítulo 4 - Artículo 2º

<b>Artículo “Exploratory data analysis in the study of <math>{}^7\text{Be}</math> present in atmospheric aerosols”</b> .....	<b>161</b>
Abstract .....	161
<b>1. Introduction</b> .....	<b>162</b>
<b>2. Material and Methods</b> .....	<b>164</b>
2.1. Sampling.....	164
2.2. Study Area.....	165
2.3. Concentration of ${}^7\text{Be}$ .....	166
2.4. Atmospheric Parameters Study .....	167
2.5. Correlation Coefficient Analysis.....	167
2.6. Exploratory Data Analysis .....	168
2.6.1. <i>Least Significant Difference Test</i> .....	168

2.6.2.	<i>Hierarchical Cluster Analysis</i> .....	168
2.6.3.	<i>Principal Component Analysis</i> .....	169
<b>3.</b>	<b>Results</b> .....	<b>170</b>
3.1.	Evolution in Time .....	170
3.2.	Correlation Coefficient Analysis .....	171
3.3.	Least Significant Difference Test .....	171
3.4.	Hierarchical Cluster Analysis.....	172
3.5.	Principal Components Analysis.....	173
<b>4.</b>	<b>Discussion</b> .....	<b>175</b>
4.1.	Summer .....	175
4.2.	Winter .....	176
4.3.	Spring–autumn.....	177
<b>5.</b>	<b>Conclusions</b> .....	<b>178</b>
	<b>Acknowledgments</b> .....	<b>179</b>
	<b>References</b> .....	<b>179</b>

## Capítulo 5 - Artículo 3°

<b>Artículo “Evolution and solar modulation of <sup>7</sup>Be during the solar cycle 23”</b> .....	<b>185</b>
Abstract.....	185
<b>1. Introduction</b> .....	<b>186</b>
<b>2. Materials and Methods</b> .....	<b>188</b>
2.1. Sampling of <sup>7</sup> Be-aerosols .....	188
2.2. Concentration of <sup>7</sup> Be.....	189
2.3. Geomagnetic and Solar Parameters.....	190
2.3.1. <i>Sunspot Number</i> .....	190
2.3.2. <i>Geomagnetic aa-index</i> .....	190
2.3.3. <i>Cosmic rays</i> .....	190
2.3.4. <i>Meteorological Variables</i> .....	191
2.3.5. <i>Exploratory Data Analysis</i> .....	191
2.3.6. <i>Hierarchical Cluster Analysis</i> .....	191
2.3.7. <i>Principal Component Analysis and Varimax Rotation</i> .....	191
2.3.8. <i>Multiple Correlation Analysis</i> .....	192
<b>3. Results and Discussion</b> .....	<b>192</b>
3.1. <sup>7</sup> Be-aerosols Evolution During Solar Cycle 23.....	192

3.2. Pearson's Correlation .....	194
3.3. Effects of Solar Modulation of <sup>7</sup> Be-aerosols .....	195
3.4. Effects of the Weather of Granada.....	197
3.5. Hierarchical Cluster Analysis and Principal Component Analysis.....	199
3.6. Multiple Correlation Analysis.....	201
3.7. What Happened in Year 2007? .....	201
<b>4. Conclusion .....</b>	<b>202</b>
<b>Acknowledgments .....</b>	<b>204</b>
<b>References .....</b>	<b>204</b>

## Capítulo 6° - Artículo 4°

<b>Artículo: “Traces of fission products in southeast Spain after the Fukushima nuclear accident” .....</b>	<b>211</b>
Abstract .....	211
Highlights .....	212
<b>1. Introduction .....</b>	<b>212</b>
<b>2. Materials and Methods .....</b>	<b>213</b>
2.1. Study Zone.....	213
2.2. Sampling.....	213
2.2.1. <i>Air</i> .....	213
2.2.2. <i>Rainwater</i> .....	214
2.2.3. <i>Vegetables</i> .....	214
2.2.4. <i>Goat Cheese</i> .....	214
2.3. Radiometric Analysis.....	215
2.4. Air-mass Trajectory Clusters.....	215
<b>3. Results and Discussion.....</b>	<b>216</b>
3.1. Study of Fukushima Fallout .....	216
3.2. Rainout Deposition .....	218
3.3. Air Mass Origin.....	218
3.4. Radioactive Risk .....	221
<b>4. Conclusions.....</b>	<b>221</b>
<b>Acknowledgments .....</b>	<b>222</b>
<b>References .....</b>	<b>223</b>

## Capítulo 7º - Artículo 5º

<b>Artículo: “Discharges of nuclear medicine radioisotopes in Spanish hospitals”</b> .....	<b>227</b>
Abstract.....	227
Highlights .....	228
<b>1. Introduction</b> .....	<b>228</b>
<b>2. Materials and Methods</b> .....	<b>230</b>
2.1. Sampling .....	230
2.1.1. <i>Ruiz de Alda Hospital</i> .....	230
2.1.2. <i>Clínico Hospital</i> .....	231
2.1.3. <i>Methodology</i> .....	231
2.2. Radiometric Analysis.....	231
<b>3. Results and Discussion</b> .....	<b>232</b>
<b>4. Conclusions</b> .....	<b>240</b>
<b>Acknowledgements</b> .....	<b>240</b>
<b>References</b> .....	<b>241</b>
<b>Conclusiones</b> .....	<b>247</b>
<b>Perspectivas Futuras</b> .....	<b>251</b>
<b>Anexo</b> .....	<b>253</b>

# *Introducción*



## 1. Radiactividad

La radiactividad es una propiedad que poseen algunos elementos químicos de emitir partículas u ondas electromagnéticas. Esta propiedad se debe a la existencia de una descompensación entre el número de neutrones y de protones que forman el núcleo de los elementos que lo presentan, lo que provoca una inestabilidad de los mismos y una liberación de la energía acumulada en forma de partículas u ondas electromagnética [1]. Este proceso de emisión de radiación se sucede sin interrupción hasta transformarse en un núcleo estable. Las radiaciones (alfa, beta, gamma o rayos X) son emitidas con energías y poder de penetración diferente y por tanto, producen efectos diferentes sobre los seres vivos, dado el carácter ionizante de las mismas [1].

La radiactividad forma parte del Universo, desde su origen. Si se tiene en cuenta la teoría del “big-bang”, la radiactividad fue clave en el origen del Universo, hace unos 20000 millones de años. Desde ese momento se difundió y dispersó material radiactivo por el cosmos y además participó a posteriori, en la formación de la Tierra, hace aproximadamente 4500 millones de años. De esta forma, los materiales radiactivos se convirtieron en parte integrante de la corteza terrestre, entre los que se encuentran los radioisótopos naturales conocidos como primordiales, que se caracterizan por poseer un periodo de semidesintegración igual o superior a la edad de la Tierra. Los más abundantes son  $^{238}\text{U}$  ( $t_{1/2}=4.4710^9$  años),  $^{235}\text{U}$  ( $t_{1/2}=4.04 \cdot 10^8$  años),  $^{232}\text{Th}$  ( $t_{1/2}=1.41 \cdot 10^{10}$  años) y  $^{40}\text{K}$  ( $t_{1/2}=1.28 \cdot 10^9$  años). Algunos, además se caracterizan por ser el padre o cabeza de las Familias radiactivas naturales, como les ocurre al;  $^{238}\text{U}$  ( $4n+2$ ),  $^{235}\text{Ac}$  ( $4n+3$ ) y  $^{232}\text{Th}$  ( $4n$ ).

Por tanto, el ser humano desde sus orígenes está expuesto a campos de radiaciones ionizantes de forma permanente y continua, procedentes tanto de las fuentes radiactivas naturales distribuidas en la corteza terrestre, como de las radiaciones procedentes del espacio exterior, radiación cósmica y radiación solar, entre otras (irradiación externa). Incluso, el propio ser humano es ligeramente radiactivo, al contener en su cuerpo trazas de elementos radiactivos ( $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{40}\text{K}$ , etc.), incorporados a su organismo por la ingestión de agua y alimentos, o por inhalación (contaminación interna). Así, tanto la radiación externa como la interna, constituye la fuente principal de exposición de la población a las radiaciones ionizantes [2].

Hace poco más de un siglo que la humanidad descubrió este fenómeno elemental y universal. Concretamente, en febrero de 1896, Hènri Becquerel, encabezó una serie





de descubrimientos que convirtieron a la Radiactividad, en unos de los acontecimientos más importantes de la historia de la humanidad. El avance en este campo fue tan vertiginoso, que pronto los científicos y la sociedad encontraron numerosas aplicaciones para su utilización en campos tan diversos, como la producción de energía eléctrica, medicina, agricultura, industria (civil y militar), investigación, etc.

Todas estas actividades han contribuido también a incrementar la presencia de fuentes radiactivas antropogénicas y naturales en el medio ambiente, aumentando directa o indirectamente, la radiación natural de fondo y por tanto la radiación recibida por la humanidad en su conjunto. Por ello, para evitar la dispersión de material radiactivo de forma innecesaria en el medio ambiente se debe realizar un análisis de costes-beneficios que justifiquen, con beneficio neto positivo, el uso de elementos radiactivos en cualquier actividad tecnológica desarrollada por hombre.

Del conjunto de actividades tecnológicas que utilizan fuentes radiactivas de origen artificial, sólo se analizarán aquellas que tienen un interés en lo que se refiere a los artículos presentados en esta memoria, en los Capítulos VI y VII. Para ello, al final de este capítulo se comentará brevemente la dispersión de material radiactivo en el medio ambiente como consecuencia de dos de las aplicaciones más relevantes de la energía nuclear, como son; el uso de radionucleidos artificiales tanto con fines terapéuticos como de diagnóstico, en hospitales con servicios de MN y la problemática causada en caso de accidente en una central nuclear.

## **2. Vigilancia Radiológica en España**

### **2.1. Antecedentes**

Los avances en el conocimiento de la radiactividad y la mejora de las técnicas de medida, han ido poniendo de manifiesto los efectos nocivos que ciertas dosis de radiación podían producir en el ser humano y en el medio ambiente. Incluso los primeros investigadores sufrieron los efectos de las radiaciones ionizantes, así, por ejemplo, Becquerel sufrió daños en la piel por un frasco de Radio que guardó en su bolsillo, o Marie Curie que murió de leucemia a consecuencia de sus investigaciones en este campo [3]. Los efectos biológicos de la radiactividad derivan de la interacción de esta con las moléculas constituyentes de las células, fundamentalmente del ADN.



Las lesiones que la radiación ionizante puede inducir en el ADN son muy diversas y el daño que pueden sufrir las células pueden ser más o menos severos en función de la tasa de dosis, tipo de radiación, presencia de otros agentes químicos radio-protectores o radio-sensibilizadores, y condiciones de radio-sensibilidad de la célula, principalmente el estado del ciclo celular y la propia radio-resistencia de la célula. Como en cualquier otra actividad humana, el beneficio que aportó el descubrimiento de la radiactividad, trajo consigo el conocimiento de los riesgos al que estaban asociados los profesionales, que utilizan radiaciones ionizantes en sus múltiples aplicaciones, y por tanto, la necesidad de un control y una vigilancia de los mismos. Con tal fin, en 1928 se creó la ICRP (International Commission on Radiation Protection) que regula los principios, criterios y metodologías de la Protección Radiológica, cuyo fin último es proteger a los individuos, a sus descendientes y al ecosistema en que se desarrollan, de los riesgos derivados del uso de las radiaciones ionizantes.

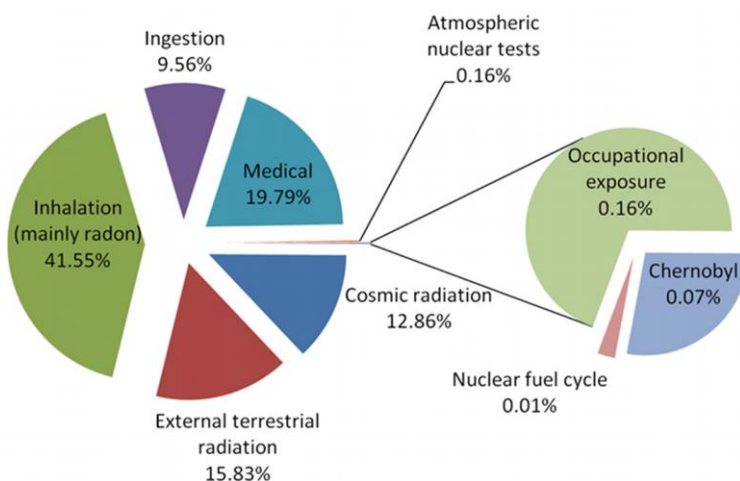
En la Tabla I.1 y Figura I.1 se pueden observar las principales fuentes responsables de las emisiones naturales, así como, la dosis efectiva promedio anual recibida por individuo que es del orden de 2.42 mSv/año, según los datos suministrados por el Comité Científico de las Naciones Unidas para el Estudio de los Efectos de las Radiaciones Atómicas, UNSCEAR [4].

Tabla I.1. Distribución de la dosis efectiva media anual.

Fuente	Dosis Efectiva (mSv/año)	Rango Típico (mSv/año)
<b>Exposición Externa</b>		
<b>Radiación cósmica</b>	0.39	0.3 – 1.0
<b>Radiación y terrestre</b>	0.48	0.3 – 0.6
<b>Exposición Interna</b>		
<b>Inhalación:</b>		
	1.26	0.2 - 10
<b><sup>235,238</sup>U, <sup>230,232</sup>Th, <sup>220,222</sup>Rn</b>		
<b>Ingestión:</b>		
	0.29	0.2 – 0.8
<b><sup>235,238</sup>U, <sup>230,232</sup>Th, <sup>40</sup>K</b>		
<b>Total</b>	<b>2.42</b>	<b>1 - 12.4</b>

Fuente: UNSCEAR 2000 y CSN.

La Figura I.1, muestra la distribución anual de la dosis efectiva media recibida por la población atendiendo a las distintas fuentes de exposición, en ella se puede observar que, la radiación de origen natural constituye la parte más importante de la dosis de radiación que recibe la población y entre las fuentes artificiales, la mayor contribución se debe a la utilización con fines médicos de las radiaciones ionizantes. A este conjunto de radiaciones, ya sean de origen natural o artificial, se conoce con el nombre de fondo radiológico ambiental, el cual depende de numerosos factores entre los que cabe citar: el lugar donde se vive, la composición del suelo, los materiales de construcción, la estación del año, la latitud y, en cierta medida, las condiciones meteorológicas.



*Figura I.1. Distribución anual de las dosis promedio atendiendo a las distintas fuentes de exposición. Fuente: IAEA.*

Puesto que la radiación de origen natural es responsable de la mayor parte de la dosis efectiva de radiación que recibe la población, su estudio presenta un especial interés, no sólo por su control debido al posible detrimento de la salud de la población, sino también, porque a través de su seguimiento es posible conocer y evaluar el impacto originado por el material radiactivo disperso de origen artificial, y/o ser utilizados como radio-trazadores en diferentes procesos medio ambientales. Para su vigilancia y control, la Comunidad Económica Europea estableció una vigilancia radiológica continua, cuyo objetivo central es detectar y vigilar la presencia de elementos radiactivos en el medio ambiente, seguir su evolución en el tiempo, estimar el posible riesgo radiológico de la población, así como, determinar la necesidad de tomar, si procediera, alguna precaución o establecer alguna medida correctora.



## 2.2.Red Nacional de Vigilancia Radiológica Ambiental

En España, el organismo encargado de la protección radiológica ambiental, es el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), desde 1980. Cuyo objetivo fundamental es el de reducir el riesgo debido a la presencia de radiactividad en el medio ambiente. Una radiactividad que si bien tiene su origen fundamentalmente en la propia naturaleza, puede verse incrementada por las actividades humanas.

Para ello, el CSN crea una serie de redes distribuidas por el territorio nacional para garantizar la vigilancia radiológica ambiental. El conjunto de estas redes, se encargan de realizar la evaluación y el control del impacto radiológico ambiental de las instalaciones que trabajan con material radiactivo, además de vigilar la calidad radiológica del medio ambiente de todo el territorio nacional [5]. La red de vigilancia radiológica de ámbito nacional no asociada a instalaciones, que es la responsable del seguimiento continuo de la exposición de la población a las radiaciones ionizantes, está compuesta por dos subredes [5];

- ✓ **REA; Red de Estaciones Automáticas**, cuya principal función es la detección inmediata de situaciones de riesgo radiológico, para favorecer la toma de decisiones rápidas.
- ✓ **REM; Red de Estaciones de Muestreo**, cuyo objetivo es mejorar la precisión en la evaluación del fondo radiológico ambiental, Está integrada por unos veinte laboratorios distribuidos por el territorio español.

Por tanto, la REM es la encargada de detectar y medir los niveles de radiactividad en aire, agua, suelo y alimentos básicos, funciona desde 1992, y está compuesta por una red densa y otra espaciada, Figura I.2. Sus objetivos son [5]:

- ✓ Conocer la concentración, distribución y evolución de los radioisótopos presentes en el medio ambiente y de los niveles de radiación ambiental.
- ✓ Disponer de un banco de datos medioambientales que permita establecer un rango de niveles característico del fondo radiactivo en cada región, y obtener en cualquier momento niveles de referencia.



- ✓ Disponer de datos empíricos a través de los cuales estimar el impacto radiológico potencial al que pueda estar sometida la población.



Figura I.2. Red densa y espaciada que compone la REM. Fuente: CSN.

Los programas de muestreo y análisis radiológico se adaptan a las recomendaciones que la Comisión de la Unión Europea establece para facilitar a los Estados miembros el cumplimiento de los artículos 35 y 36 del Tratado de EURATOM.

### 3. La Atmósfera

La atmósfera es la envoltante gaseosa que rodea y protege a la Tierra del ambiente hostil del espacio exterior, tiene un espesor aproximadamente de 2000 Km, y es retenida por la acción de la gravedad [6]. Ha evolucionado como consecuencia de los procesos químicos, geológicos y biológicos que se han producido en el planeta, hasta alcanzar su composición y estructura actual. Está compuesta fundamentalmente por



un 78% de Nitrógeno y 21% de Oxígeno, y el resto son trazas de gases y vapores como; CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, Ar, etc. En donde, la temperatura, densidad, presión y composición química van a ser función de la altitud. La Figura I.3 muestra las regiones de la atmósfera y la variación de la temperatura con la altitud. Sus principales características son [6] [7]:

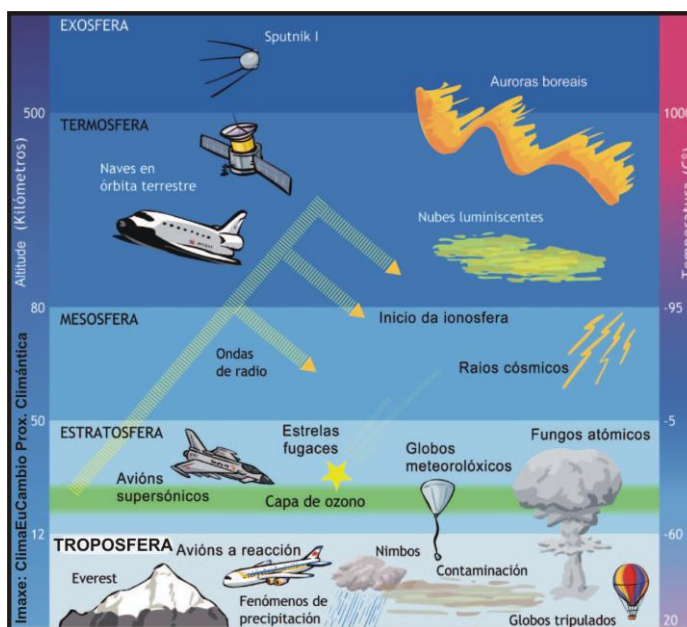


Figura I.3. Distribución de capas de la atmósfera en función de la altitud.

Fuente: unavidaenlosaromos.blogspot.com.

- ✓ **Troposfera;** es la capa más próxima a la tierra, donde se desarrolla la vida, en ella, se concentra prácticamente el 75% de los gases totales y polvo de la atmósfera, y donde se producen los fenómenos meteorológicos. Su espesor, varía con la latitud, época del año, y puede considerarse como valor medio 12 km. En esta capa la temperatura desciende con la altitud a razón de unos 6.5 °C/Km. Esta disminución de temperatura origina movimientos convectivos de masas de aire, tanto horizontales como verticales que dan lugar a una agitación térmica muy importante, cuyo efecto va a ser la dispersión de los compuestos presentes en ella. Su límite es la tropopausa, que es la zona de contacto entre troposfera y estratosfera responsable de la capa de inversión térmica entre ambas regiones.

- ✓ **Estratosfera;** situada entre 12 y 45-50 km de altitud. En los primeros 20 km la temperatura permanece casi constante ( $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), luego se va incrementando gradualmente hasta alcanzar en su límite, la estratopausa,  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El aumento de la temperatura en esta región impide el ascenso de las masas de aire frío, procedentes de la troposfera, por lo que solo se produce movimientos horizontales de las masas de aire. Por tanto, la estratosfera es meteorológicamente tranquila, aunque no lo es químicamente, pues en ella se genera y destruye continuamente moléculas de ozono (ozonósfera). Además, pueden formarse nubes en las capas inferiores a la estratopausa.
- ✓ **Mesosfera;** situada entre 40-50 y 80-90 km, En esta zona la temperatura vuelve a disminuir con la altura hasta alcanzar  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  en la mesopausa. A esta altura aparecen nubes formadas por cristales de hielo, aglutinados sobre núcleos de partículas de origen estelar que sólo pueden verse de noche cuando son iluminados por los rayos solares.
- ✓ **Termosfera;** se extiende hasta los 1000 Km, las temperaturas vuelven a aumentar con la altitud hasta alcanzar los  $1.500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , como consecuencia de la absorción de energía procedente de la radiación solar y de las partículas de alta energía del espacio exterior, a la vez que esto sucede, los escasos átomos (N, H y He) y moléculas que hay, sufren procesos de Fotoionización y Fotodisociación. Tiene la propiedad de reflejar las ondas de radio y es donde se forman las auroras boreales y australes. Finalmente, se encuentra la exosfera, que es una zona isotérmica.

Como vemos, las capas superiores de la atmósfera terrestre, a pesar de contener sólo una pequeña fracción de la masa total de la misma, juegan un papel muy importante en la determinación de las condiciones de vida de nuestro planeta. Se puede decir que, la atmósfera constituye un sistema dinámico químicamente hablando, de una gran complejidad. Sujeto a multitud de variables (presión, temperatura, densidad, composición química, aerosoles, partículas materiales, transferencia de energía, entrada de partículas de alta energía procedentes del sol y de otras galaxias, etc.) y que tiene su propio mecanismo de autodepuración tales como: dilución, difusión, absorción, sedimentación y precipitación entre otros.

### 3.1. Aerosol Atmosférico

Como se ha indicado anteriormente, además de gases, otros de los componentes importantes en la atmósfera son los aerosoles, que son dispersiones de gases y



partículas sólidas o líquidas, ultramicroscópicas, que tienen estabilidad dentro del campo gravitatorio, y que pueden permanecer en suspensión en el aire [8] [9]. Su tamaño puede variar desde  $10^{-4}$  a  $10\ \mu\text{m}$  [9], y está controlado por procesos físicos, responsables de su eliminación de la atmósfera. El límite superior depende de la fuerza de gravedad, las más grandes sedimentan y precipitan, y el límite inferior está controlado por procesos de coagulación. Por tanto, el tiempo de vida de estas partículas puede oscilar entre minutos y semanas en la troposfera (dependiendo del tamaño) o llegar incluso a años si las partículas alcanzan la estratósfera (erupciones volcánicas). Su presencia en la atmósfera puede ser debida a dos procesos [8]:

- ✓ Intrusión directa en la atmósfera, de material particulado (partículas primarias), como consecuencia de procesos físico-químicos naturales o antropogénicos de diversos tipos: erosión, actividad biológica en las regiones forestales, erupciones volcánicas, aerosoles marinos, incendios forestales, diversas industrias (cementeras, siderúrgicas, mineras, etc.)
- ✓ Generados por reacciones químicas (partículas secundarias), dichas reacciones químicas pueden consistir en la interacción entre gases precursores ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , e hidrocarburos) en la atmósfera para formar una nueva partícula por condensación (conversión del gas-partícula), o entre un gas y una partícula atmosférica para dar lugar a un nuevo aerosol por adsorción o coagulación [10]. Este proceso sucede en la transformación de  $\text{SO}_2$  ( $\text{HO}^\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o sulfatos.

Estos mecanismos de formación de los aerosoles en la atmósfera quedan recogidos en el esquema presentado en la Figura I.4. En ella se puede observar, también, su distribución por tamaños en comparación con el espectro electromagnético de la luz. Además, nos permite comprender la gran heterogeneidad química que presenta este material particulado como consecuencia de sus múltiples fuentes, fenómenos de transporte, transformaciones, etc., que le confiere a estos una cierta variabilidad temporal [11]. En general, las partículas de aerosol se componen de un núcleo central, formado por emisiones primarias, que constituyen aproximadamente la mitad de la masa del aerosol. La otra mitad de la masa está constituida por óxidos metálicos, así como, agua, mezclas complejas de compuestos orgánicos e inorgánicos y radionucleidos adsorbidos sobre su superficie.





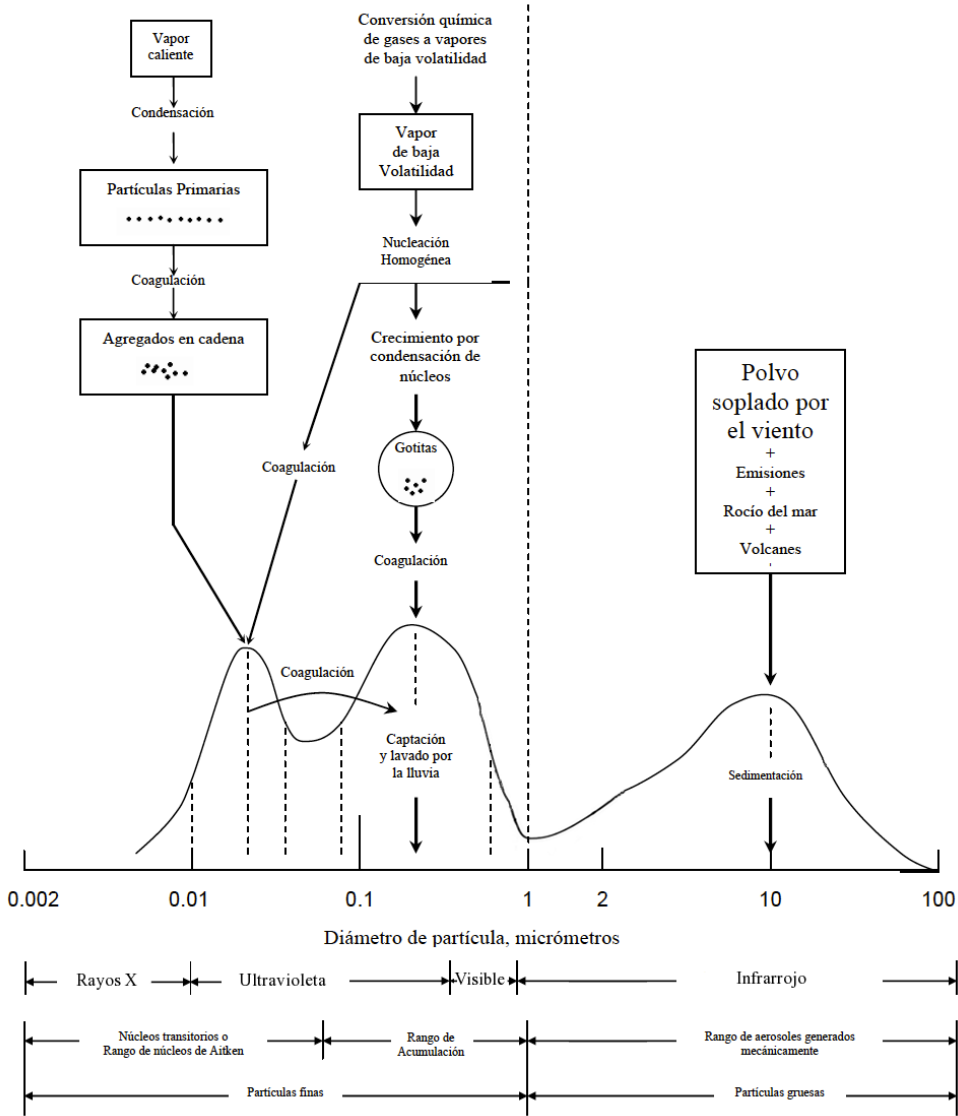


Figura I.4. Esquema de los mecanismos de formación de aerosoles en la atmósfera, distribución por tamaños y comparación con el espectro electromagnético de la luz.

Fuente: Modificada de [12].

Estos compuestos, son en su mayoría contaminantes secundarios, que se van impregnando en el aerosol a lo largo de la vida efectiva de este. Además, sobre su superficie ocurren una serie de procesos químicos, entre los que se encuentran; reacciones ácido-base, oxidación reducción, precipitación, fotoquímicas, condensación de gases y vapores, y reacciones catalíticas, entre otras; como sería la oxidación de



SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> a ácidos sulfúrico y nítrico. Los cuales son los causantes del carácter ácido y altamente reactivo y corrosivo que presentan estas partículas, en núcleos urbanos y contaminados.

Como resultado de esta variabilidad de fuentes y transformaciones, el aerosol atmosférico consiste en una mezcla compleja de compuestos de naturaleza orgánica e inorgánica con diferentes distribuciones granulométricas y composición química, que están condicionadas por la composición de los gases que les rodean. El estudio de estos constituyentes de la atmósfera es de gran interés ya que juegan un papel muy importante en los procesos químicos y físicos de la atmósfera, en la biosfera, el clima y la salud pública [9]. Están además relacionados con el balance energético de la tierra, el ciclo hidrológico, la circulación atmosférica y el efecto invernadero. Su efecto puede ser de la misma magnitud pero de sentido opuesto que el forzamiento radiativo debido a los gases de efecto invernadero [13].

Esta variabilidad y heterogeneidad química de los aerosoles queda reflejada en la Figura I.5, en donde a título de ejemplo se presenta la composición química estándar de los aerosoles atmosféricos de Granada, a los tamaños de PM1 y PM10, realizada por el Grupo de Física de la Atmósfera (GFAT) de la Universidad de Granada [14].

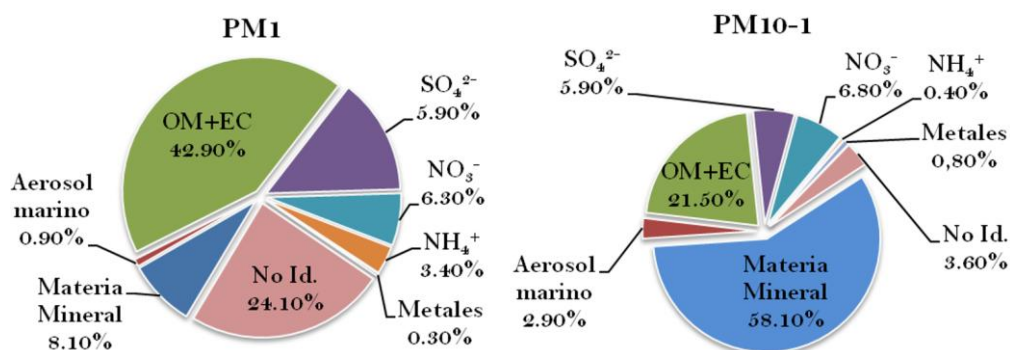


Figura I.5. Composición Química de los aerosoles atmosféricos de Granada.

Fuente: [14].

### 3.1.1. Tipos de Aerosoles

La distribución por tamaños más aceptada actualmente es la realizada por Whitby en 1980, que identifica tres modos bien diferenciados de tamaños, que son [15]:

- ✓ **El modo de nucleación o partículas Aitken;** está formado por los aerosoles más pequeños, las dimensiones varían entre  $0.001\ \mu\text{m}$  y  $0.1\ \mu\text{m}$ . Se forman fundamentalmente a partir de la condensación de vapores calientes durante los procesos de combustión y a partir de la nucleación de especies atmosféricas. Debido a su pequeño tamaño, su contribución a la masa total de los aerosoles es prácticamente despreciable. Radiativamente son poco importantes, ya que, su tiempo de residencia en la atmósfera es muy breve. Se eliminan a través de procesos de condensación, o bien por coagulación con otras partículas formando aerosoles mayores en mezcla heterogénea.
- ✓ **El modo de acumulación;** está formado por los aerosoles que se crean por coagulación de partículas más pequeñas, y a partir de la condensación de vapores sobre partículas existentes, haciendo que estas aumenten de tamaño, también forma parte de este modo los aerosoles primarios de origen antropogénico, como el hollín o los sulfatos. Aproximadamente el 90% del sulfato que se encuentra en la atmósfera se origina por oxidación en fase húmeda del dióxido de azufre en las nubes ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{HO}$ ) [16]. Este modo cubre el rango de tamaños entre  $0.1\ \mu\text{m}$  y  $1\ \mu\text{m}$ , y es el más importante desde el punto de vista radiativo y de salud.

La mayoría de los radionucleidos presentes en la atmósfera, condensan o se asocian sobre la superficie de los aerosoles en el modo acumulación y participan en la formación o crecimiento de los mismos ( $^7\text{Be}$ ,  $^{212+210}\text{Pb}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{35}\text{S}$  y  $^{32+33}\text{P}$ ) (Bondietti et al., 1988). Este tamaño se caracteriza por presentar una gran superficie específica por unidad de volumen, que unido al mayor tiempo de residencia en la atmósfera les hace ser los mayores reservorios de contaminación en la misma. Además, el hecho de actuar como núcleos de condensación del vapor de agua presente en la atmósfera, les da un cierto carácter hidrofílico que favorece que sean eliminados de la misma por las precipitaciones.

- ✓ **Las partículas gruesas;** con tamaños que van desde  $1\ \mu\text{m}$  a  $100\ \mu\text{m}$ , se forman principalmente a partir de procesos mecánicos de origen natural (erosión de la superficie terrestre, polvo arrastrado por el viento, erupciones volcánicas...). Este tipo de aerosoles se eliminan por acción de la gravedad debido a su masa. La moda gruesa se caracteriza por presentar un reducido número de partículas pero una elevada masa. Aunque las partículas de origen primario dominan en esta moda, también es posible encontrar partículas de origen secundario.



Otra posible clasificación, de acuerdo con la bibliografía, sería atendiendo al origen de los aerosoles:

- ✓ **Aerosoles marítimos**, puesto que dos tercios de la superficie terrestre está cubierta por océanos, este tipo de aerosol se considera que es de los más importantes a nivel climatológico. Fundamentalmente está formado por sustancias solubles en agua (99.96%) y partículas salinas (0.04%) [17]. Estos pueden interactuar con otros tipos de aerosoles, y se originan hasta tres subtipos; Marítimo limpio o puro, Marítimo mineral, Marítimo contaminado.
- ✓ **Aerosoles continentales**, en general se trata de aerosoles compuestos de polvo y sustancias solubles en agua. Con objeto de indicar la gran variedad de sustancias que pueden formar parte de los mismos, se pueden clasificar en cuatro subtipos; Rural o Continental puro, Forestal puro, Continental promedio, Urbano.
- ✓ **Aerosoles desérticos**, este tipo de aerosol puede provocar episodios de alta turbiedad en zonas lejanas de donde se emitió. Fundamentalmente se componen de partículas minerales de distintos tamaños. La proximidad geográfica de la Península Ibérica a las regiones desérticas del norte de África, hacen de este aerosol uno de los más importantes en nuestro país.
- ✓ **Aerosoles árticos**, este tipo de aerosol tiene su origen en las plataformas continentales del norte de Europa y Asia, así como en los océanos que las circundan. Su composición consiste principalmente en partículas marinas y minerales.
- ✓ **Aerosoles antárticos**, representan las condiciones del continente antártico. Su composición consiste fundamentalmente en partículas minerales, sulfatos y sales marinas.

### 3.2. Aerosoles Radioactivos

Los orígenes de los radionucleidos presentes en la atmósfera proceden principalmente de la corteza terrestre (emanación y transporte de los isótopos de radón y de sus descendientes), de erupciones volcánicas y radionucleidos cosmogénicos generados en las capas altas de la atmósfera por interacción de la radiación cósmica con los núcleos de los átomos presentes. Además, no hay que



olvidar, la presencia de radionucleidos antropogénicos en la atmósfera como consecuencia de su uso en diferentes aplicaciones o liberados en los accidentes nucleares acontecidos y procedentes del uso de armas nucleares.

La mayoría de los radioisótopos presentes en la atmósfera son transportados por los aerosoles que los absorben en su interior, si forman parte del núcleo central de los mismos o bien pueden quedar adsorbidos en su superficie, como cualquier otra especie química. A este material particulado se le conoce con el nombre de aerosol radiactivo, y presenta un comportamiento similar al de los aerosoles no radiactivos, comentados anteriormente. Atendiendo a los radionucleidos que transportan se pueden clasificar en [18]:

- ✓ Asociados a los radionucleidos de origen cosmogénicos;  $^7\text{Be}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{35}\text{S}$ , etc.
- ✓ Productos de desintegración del Radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) y torón ( $^{220}\text{Rn}$ ); Los descendientes del radón se pueden dividir en dos grupos, de acuerdo con el período de semidesintegración. Los de período corto están formados por los isótopos radiactivos;  $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ,  $^{214}\text{Po}$  y los descendientes de vida larga por;  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$  y  $^{210}\text{Po}$ . En la cadena de desintegración del torón solo existen isotopos de periodo corto, el de vida más larga es el  $^{212}\text{Pb}$  con un período de 10.6 horas.
- ✓ Productos de fisión;  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{132}\text{Te}$  y  $^{140}\text{Ba}$ .
- ✓ Aerosoles radioactivos asociados con los aceleradores de alta energía;  $^7\text{Be}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{24}\text{Na}$  y  $^{52}\text{Mn}$ .
- ✓ Aerosoles de plutonio procedentes de los ensayos nucleares o de los accidentes de los reactores nucleares.
- ✓ Aerosoles procedentes de las explotaciones mineras;  $^{238}\text{U}$ ,  $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ .

El mecanismo de incorporación de los isotopos radiactivos a los aerosoles atmosféricos, según la información obtenida en bibliografía, es muy diverso y consiste básicamente en que una vez que los radionucleidos se encuentran en la atmósfera estos se adhieren rápidamente a los aerosoles, como isótopos libres, óxidos



o sales sobre su superficie (partícula-elemento radiactivo), participando así en la formación y crecimiento de los mismos.

Otro de los mecanismos de incorporación a los aerosoles, consiste en que cuando un átomo radiactivo se desintegra se forma un elemento radiactivo cargado, cuya capacidad para interactuar con los gases o vapores presentes en la atmósfera es muy elevado y en tiempos menores de un segundo forman agregados de átomos denominados clusters, y son estos cluster cargados o neutros los que se adsorben a la superficie del aerosol. Este es el mecanismo de incorporación seguido por los descendientes del radón y torón, en donde los clusters formados son iones positivos, de tamaño submicroscópico (0.001 a 0.01 $\mu\text{m}$ ) y por tanto, presentan una gran movilidad. Dicha movilidad está caracterizada por el coeficiente de difusión cuyos valores oscila entre 0.03  $\text{cm}^2/\text{s}$  y 0.085  $\text{cm}^2/\text{s}$  dependiendo de la humedad relativa y de las trazas de gas en el aire [19].

La probabilidad de adhesión de los clusters a los aerosoles atmosféricos está regida por el tamaño de éstos últimos. En el caso de que se trate de aerosoles de gran tamaño (diámetro mayor de 1  $\mu\text{m}$ ), la adhesión se rige principalmente por las leyes de la difusión. Por el contrario, cuando se trata de aerosoles de pequeño diámetro (menor de 0.1  $\mu\text{m}$ ), la adhesión a los aerosoles está controlada por las leyes de la teoría cinética de los gases, y es proporcional a la superficie de la partícula de aerosol. Siendo el modo acumulación el de mayor superficie específica y por tanto, va a ser el de mayor importancia radiológica.

La presencia de estos aerosoles radiactivos en la atmósfera ha dado origen al fall-out troposférico o estratosférico. En cualquier caso, la radioactividad que presentan y en consecuencia su riesgo radiológico va a estar influenciado por la tasa de producción del radioelemento, difusión en la atmósfera, transporte, tipo de desintegración, y en el caso de radionucleidos de periodo de semidesintegración mayor de un día estarán influenciados por los proceso de deposición seca y/o húmeda que los transportarán, a través de la atmósfera, hasta el suelo o hacia otros compartimentos medio ambientales [20]. Su precipitación sobre los pastos, hortalizas y suelos cultivados puede provocar su entrada en la cadena trófica y llegar a formar parte de los seres vivos, incluido el hombre, siendo motivo de exposición externa e interna. De forma que, su distribución medioambiental dependerá básicamente de las corrientes de convección en la troposfera (turbulencia), así como, de las condiciones meteorológicas, de contaminación y topográficas del lugar.

La deposición seca es fruto de la acción de la gravedad, y no está influenciada por las precipitaciones o las nevadas. Se produce por el contacto e interacción, de los aerosoles en su movimiento Browniano con la orografía de la zona (terrenos, vegetación, edificios, montañas etc.). La velocidad de transferencia de este tipo de deposición a los diferentes ecosistemas va a ser función de su composición química, tamaño de partícula, estructura y rugosidad del aerosol [20]. Sin embargo, la deposición húmeda está ocasionada por el lavado o arrastre que provocan las lluvias o las nevadas. Su velocidad de deposición está directamente asociada con la intensidad de la lluvia y depende de la composición química del aerosol. De forma que, el carácter higroscópico del material particulado tiene mucho que ver con la vida media de los mismos en la atmósfera.

El efecto de la deposición seca es habitualmente menor que el de la húmeda. De forma que aproximadamente el 86% de la deposición es causada vía húmeda, mientras que solo el 14% es debido a la deposición seca [21]. También es importante tener en cuenta que la deposición seca es un proceso continuo, mientras que la deposición húmeda son efectos puntuales. En cambio, en aquellas áreas donde las lluvias sean escasas, será importante tener en cuenta la deposición seca para estudiar el comportamiento de los aerosoles, el cual vendrá determinado por la humedad relativa y la temperatura de la zona. Puesto que, las mayores variaciones de la humedad relativa, temperatura y precipitaciones se producen con el cambio de estaciones a lo largo del año, el comportamiento de los aerosoles radiactivos va a seguir un comportamiento estacional, muy influenciado por factores meteorológicos, topográficos y de contaminación de la zona estudiada.

### **3.3.Importancia de la Vigilancia Radiológica de la Atmósfera**

Como se indicó anteriormente, la contaminación atmosférica por partículas materiales (PM) tiene efectos adversos sobre la salud, el clima y los ecosistemas. La concentración en masa y número, el tamaño, la composición química, y composición radiológica son aspectos claves de estos efectos. Más aún si se tiene en cuenta que algunos de los radionucleidos asociados a los aerosoles son; emisores de partículas alfa, de partículas beta, y/o de radiación gamma, como les ocurre a los isótopos del radón y a sus productos de desintegración, de ahí, la necesidad de llevar a cabo una vigilancia radiológica continua para que, en ningún momento la presencia de los aerosoles radiactivos supongan un riesgo grave para las personas o los ecosistemas.



Los problemas que pueden surgir de la presencia de estos radioelementos en la atmósfera son, su transporte por las masas de aire, a zonas bastante alejadas del lugar de emisión y su concentración en el medio ambiente si se trata de radioelementos de período largo. En este desplazamiento, se puede producir transferencia a diferentes matrices naturales como puede ser, hacia la lluvia, aguas marinas, aguas continentales o la litosfera, que a su vez, favorezcan el paso a otros ecosistemas y su entrada en la cadena trófica con el perjuicio que esto conllevaría. Además, la presencia de los radioisótopos a niveles superficiales de la troposfera, puede provocar la inhalación de estos, y el riesgo de irradiación interna.

Precisamente los aerosoles en modo acumulación ( $0.1-1 \mu\text{m}$ ), son a los que se adhieren los isótopos de radón y sus descendientes existentes en la atmósfera en un tiempo comprendido entre 1 y 100 s [22], igualmente le ocurre a algunos radionucleidos cosmogénicos. De ahí, la gran importancia de llevar a cabo una caracterización radiológica de los aerosoles de la zona, que permita evaluar la dosis efectiva ocasionada por inhalación de este material particulado y garantizar la seguridad radiológica de la población. Más aún, si tenemos en cuenta que la fracción de partículas que puedan llegar a las diferentes partes del tracto respiratorio será función de su naturaleza química y del diámetro de partícula, Figura I.6.

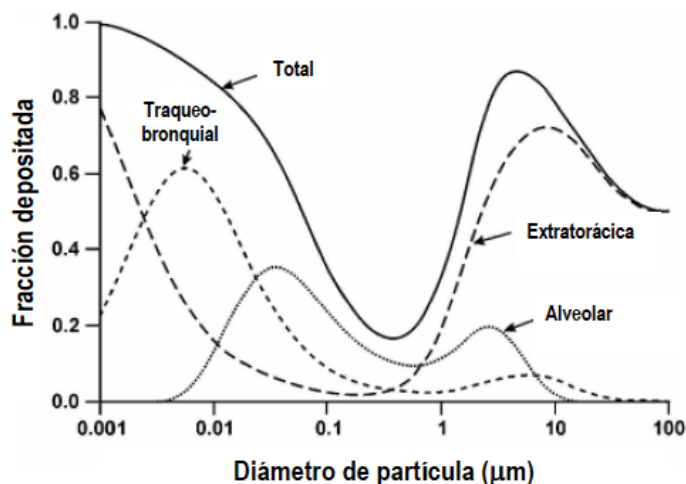


Figura I.6. Fracción de partículas depositada en el tracto respiratorio en función del diámetro de partícula. Fuente: [23].

Las partículas de  $\phi < 1 \mu\text{m}$  son las más perjudiciales para la salud, ya que al penetrar por las vías respiratorias pueden llegar a depositarse en los alveolos pulmonares, penetrando al mismo tiempo las especies químicas, gases tóxicos y radionucleidos adsorbidos sobre su superficie. Posteriormente, al desintegrarse los radionucleidos



ceden toda la energía en este órgano u otros, ocasionando graves problemas de salud. Según la Organización Mundial de la Salud, (OMS), el riesgo de desarrollar cáncer de pulmón por la inhalación de radón y sus descendientes, en recintos cerrados, es de un 15%.

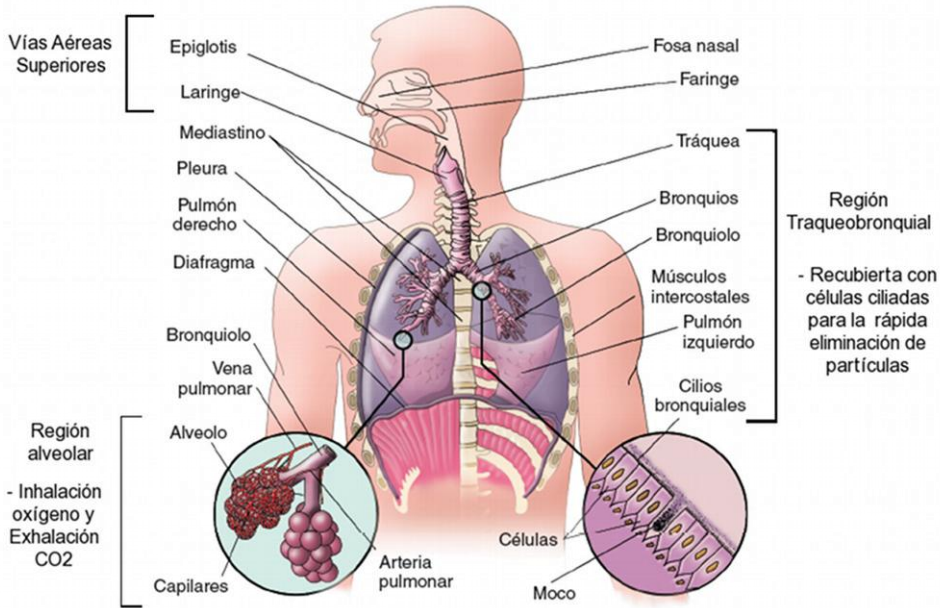


Figura I.7. Esquema del tracto respiratorio.

Fuente: [www.mcgraw-hill.es/bcv/guide/capitulo/8448177851.pdf](http://www.mcgraw-hill.es/bcv/guide/capitulo/8448177851.pdf).

## 4. Radionucleidos Cosmogénicos

### 4.1. Radiación Cósmica

La radiación cósmica es aquella cuyo origen se debe directa o indirectamente a la radiación que proviene del espacio extraterrestre y que incide en la atmósfera terrestre [24]. Engloba a las diferentes partículas primarias que inciden sobre la capa más externa de la atmósfera, así como, al conjunto de partículas secundarias y radiaciones electromagnéticas producidas como resultado de las interacciones de las partículas más energéticas de la radiación cósmica primaria y los núcleos de los elementos ligeros en la atmósfera terrestre, en un proceso denominado en cascada, Figura I.8.



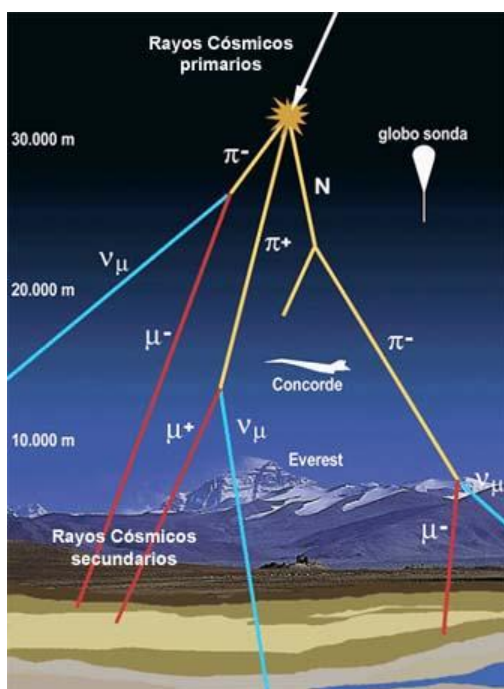


Figura I.8. Proceso de cascada de los rayos cósmicos. Fuente: <http://palmera.pntic.mec.es/~fbarrada/aula/aula71.html>.

Aunque en 1901, Charles Thomson Rees Wilson ya propuso que debía existir una radiación que procedía más allá de la atmósfera, muy energética y penetrante, no fue hasta 1912 cuando el físico austriaco Víctor Hess consiguió demostrar la existencia de la radiación cósmica [25], como una radiación ionizante que provenía del espacio exterior. Desde su descubrimiento, los científicos trataron de aclarar sus orígenes. Actualmente gracias a los avances científicos, que ha habido en este campo, se puede afirmar que la radiación cósmica engloba a [26,27]:

- ✓ **Rayos Cósmicos Galácticos (RGCs);** poseen una energía comprendida entre  $10^4 - 10^{10}$  GeV y aunque proceden de fuera del sistema Solar se han originado en el interior la Vía Láctea. Corresponden con la parte más energética del espectro de los rayos cósmicos. Se piensa que se originan en las supernovas, remanentes de supernovas, púlsares, discos de acreción de agujeros negros etc.
- ✓ **Rayos Cósmicos Anómalos;** provienen del espacio interestelar de la heliopausa como resultado de la ionización de los átomos neutros presentes

en la misma. Se caracterizan por ser eventos de tipo local de la Heliosfera y por su baja energía.

- ✓ **Rayos Cósmicos Solares;** o también denominados **Partícula Solares Energéticas.** Poseen una energía  $< 10^4$  GeV, y proceden de las erupciones solares como consecuencia de la actividad solar. Están compuestos principalmente por partículas cargadas, protones. Tienen la particularidad de transportar el campo magnético solar y por tanto serán responsables de la modulación de los GCRs ( $E < 10$  GeV/nucleón).

Por tanto, los rayos cósmicos se pueden considerar que son partículas cargadas con un amplio rango de energía y de origen diverso [26]. La densidad de flujo de la radiación cósmica primaria ha variado muy poco durante los últimos  $10^9$  años. Los únicos parámetros responsables de su modificación son; La existencia de los ciclos solares y El campo magnético terrestre. Los rayos cósmicos que alcanzarán la atmósfera terrestre serán principalmente los RGCs, ya que son los más energéticos, y por esta razón son los más interesantes de estudiar. Además, se caracterizan por unos tiempos medios de residencia en nuestra galaxia de 200 millones de años, gracias al efecto del campo magnético del espacio interestelar [28].

Los rayos cósmicos galáctico primarios (RCGPs), son partículas pesadas de muy alta energía ( $10^8$  eV incluso hasta mayores de  $10^{20}$  eV) [25]. Su composición en las capas altas de la atmósfera, la forman Bariones ( $\approx 98\%$ ) y  $e$  ( $\approx 2\%$ ). Aproximadamente el 86% de la composición de los Bariones son protones, mientras que  $\approx 11\%$  corresponden a partículas alfas, y el restante 1% es una mezcla de núcleos pesado con número atómico desde 3 a 90 [25,28,29]. En cambio, la radiación cósmica secundaria, está principalmente compuesta por protones, neutrones y piones, los cuales pueden interactuar con otros núcleos y formar nuevas partículas secundarias de menor energía en el proceso de cascada. Más tarde, los piones se desintegran, generando muones y fotones que a su vez generan nuevas cascadas de partículas, que pueden alcanzar niveles más bajos de la atmósfera terrestre, Figura I.8. Como resultado de estas interacciones se generan, a la vez, los radionucleidos cosmogénicos, de los cuales hablaremos más adelante.



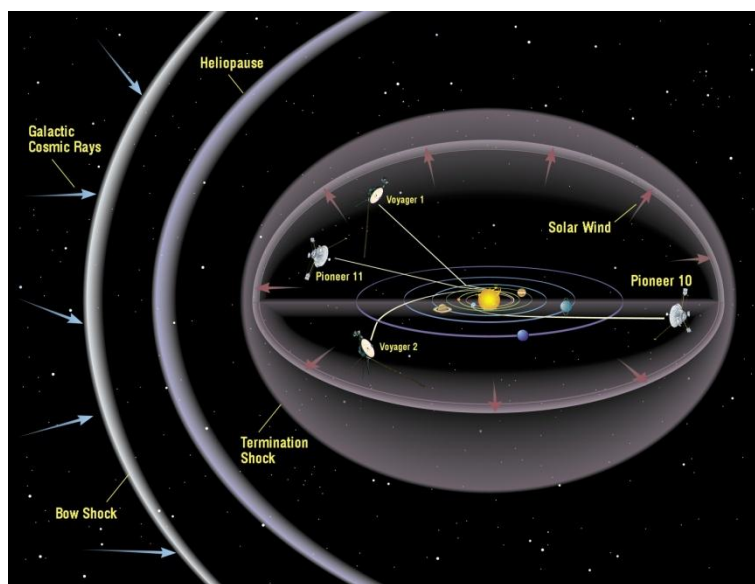


Figura I.9 Campos magnéticos del sistema solar.

Fuente <http://www.nmdb.eu/?q=node/377>.

Solo una parte de toda la radiación cósmica presente en el espacio extraterrestre será la que logre alcanzar la atmósfera terrestre, ya que en su camino se verá obstaculizada por diferentes campos electromagnéticos [25]. Como se puede observar de la Figura I.9, será necesario superar primero el campo magnético solar, y aquellos rayos cósmicos que lo consigan deberán atravesar el campo magnético terrestre y su atmósfera, antes de poder alcanzar la superficie de nuestro planeta. La sinergia magnética que se origina como resultado de la combinación del campo magnético solar, terrestre y el viento solar, que se aprecia en la Figura I.10, da lugar a una configuración electromagnética compleja que podrá provocar la desviación y la pérdida gradual de energía de los RCGPs que hayan accedido al Sistema Solar, limitando, afortunadamente para el hombre su poder de penetración en la Tierra [30].

## 4.2.Modulación Solar

La modulación de la actividad magnética solar es el efecto dominante que determinará el flujo de radiación cósmica que alcanza la corteza terrestre [29]. Por esta razón, existe una anti-correlación entre la radiación cósmica y la actividad solar, es decir, que una mayor actividad solar aumenta el campo magnético solar y provoca el apantallamiento de la radiación cósmica, reduciendo la cantidad de RCGPs

incidentes en la atmósfera terrestre. La actividad solar consiste en diferentes fenómenos que tienen lugar en la fotosfera y cromosfera solar, Figura I.11, como son; las manchas solares (Sunspots), protuberancias y perturbaciones coronales [31].

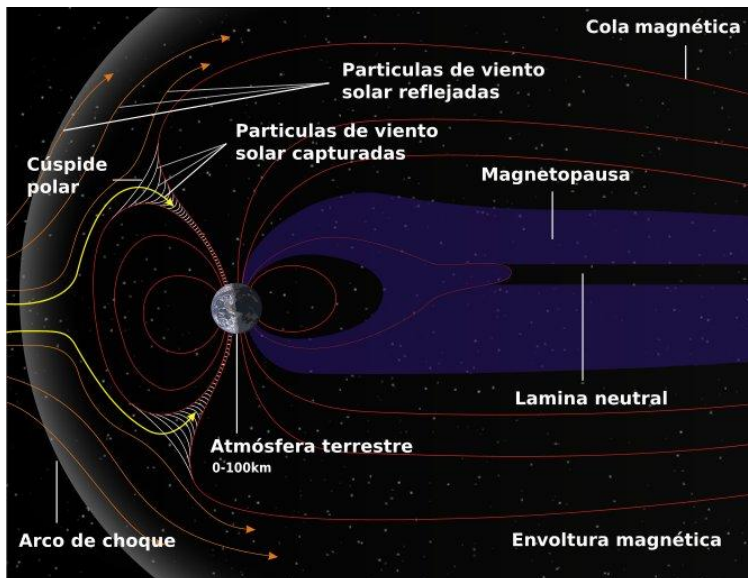


Figura I.10. Campo geomagnético. Fuente: [http://los-  
porques.blogspot.com.es/2012/09/por-que-existe-el-campo-magnetico.html](http://los-<br/>porques.blogspot.com.es/2012/09/por-que-existe-el-campo-magnetico.html).

A la hora de estudiar la actividad solar una de las observaciones más utilizadas son las manchas solares que aparecen en su superficie, y que pueden ser observadas a través de un telescopio. Según el nivel de actividad en que se encuentre el Sol, el número de manchas que se pueden observar varía. Durante el período de máxima actividad solar, el número de manchas es alto y viceversa. Las manchas solares tienen estructuras complejas con zonas con una apariencia oscura que aparecen en la fotosfera debido a la concentración de energía magnética [31]. Está compuesta principalmente de dos partes, una central denominada Umbra y otra externa conocida como Penumbra, Figura I.11. Las manchas solares poseen un período de vida que varía desde apenas unos días hasta alrededor de tres meses, aunque en algunas ocasiones pueden incluso permanecer activas hasta un año [24]. La actividad solar se caracteriza por sufrir variaciones cíclicas con una periodicidad de aproximadamente 11 años (entre 9 y 12 años) y es lo que se identifica como ciclo solar [24,25,29,31].



Cada ciclo solar se caracteriza por una fase ascendente que va desde el mínimo de actividad solar hasta el máximo, y que habitualmente tarda un periodo de aproximadamente cuatro años. Sin embargo, la fase descendente del ciclo dura alrededor de siete años, desde el máximo hasta el siguiente mínimo, que coincide con el comienzo de un nuevo ciclo solar [31]. Los cambios electromagnéticos que se dan en la Heliosfera, como consecuencia de la actividad solar, serán los responsables de modular el flujo de los rayos cósmicos de baja energía ( $E < 10$  GeV) que llegan a la atmósfera terrestre.



Figura I.11. Capas solares.

<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Afichedelsol.svg>.

### 4.3. Modulación Geomagnética

Aquellos rayos cósmicos que consigan superar el campo magnético solar, el Bow Shock, Figura I.9, se encontrarán con el siguiente obstáculo, el campo geomagnético, Figura I.10. Las componentes de los RCGPs que hayan accedido al sistema solar, bombardearán la magnetosfera, y en función de su carga eléctrica, la energía y el ángulo de incidencia, dispondrán de una mayor facilidad o no, para superar el campo geomagnético y alcanzar la atmósfera terrestre [25,29]. Así, cuando los RCGs alcanzan las capas altas de la atmósfera terrestre interaccionan con los núcleos de los átomos de los elementos ligeros (C, N, O, etc.), que son los componentes

mayoritarios de la atmósfera, y se produce una serie de reacciones nucleares, como se indicó en el apartado anterior, responsables de una cascada de partículas secundarias (RCGSs) y una variedad de radionucleidos cosmogénicos Figura I.12 y Tabla I.2.

Algunos de los radionucleidos cosmogénicos producidos, son isótopos de berilio, carbono, aluminio, cloro, calcio o yodo e incluso de otros elementos [29]. Los cuales, se caracterizan por períodos de semidesintegración que varían desde apenas unos segundos a cientos y miles de años, además algunos de ellos se caracterizan por ser isótopos estables. En la Tabla I.2, se muestran algunas características radioquímicas de los principales isótopos cosmogénicos que se generan en la atmósfera terrestre.

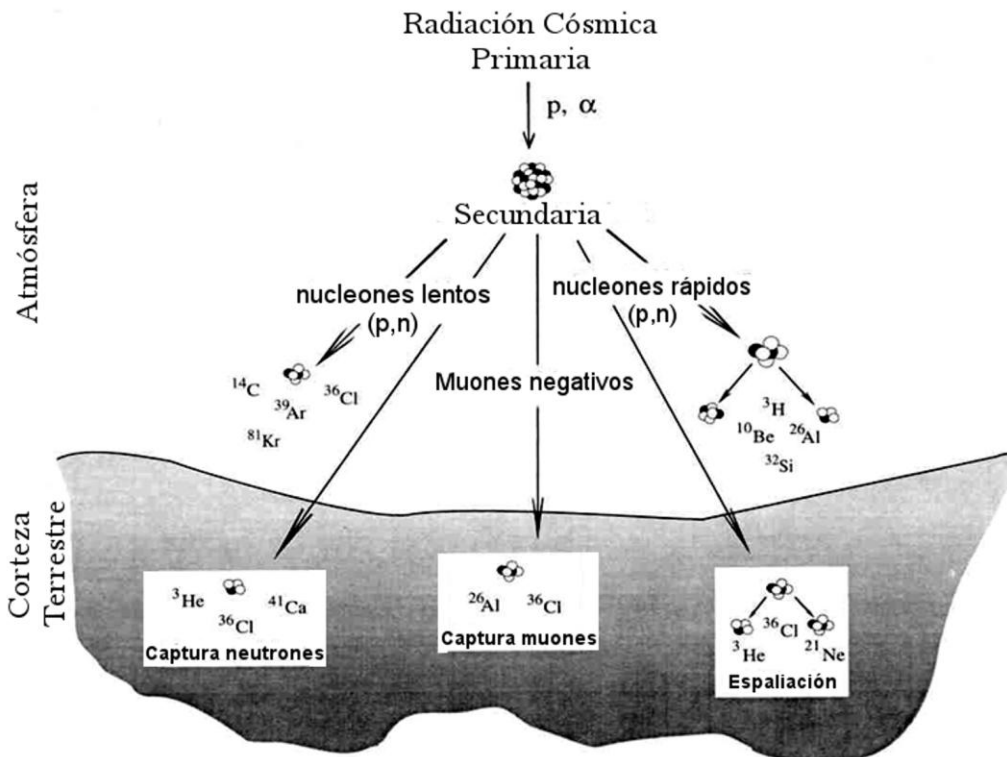


Figura I.12. Esquema de generación de radionucleido cosmogénicos por reacciones nucleares entre los rayos cósmicos y los núcleos de átomos ligeros presentes en la atmósfera. Fuente: Wagner 1995.

La tasa de producción de los radionucleidos cosmogénicos se ve afectada por una gran cantidad de parámetros físicos, entre los cuales hay que destacar la densidad de flujo de los rayos cósmicos, las características físicas de las partículas que componen la radiación primaria y la secundaria, la actividad solar, el campo magnético



terrestre, la altitud y la latitud [20,32,33]. A título de ejemplo, en la Tabla I.3, se puede observar la variación de la tasa de producción en función de la latitud, para algunos de los principales radionucleidos de origen cosmogénico [29].

Tabla I.2. Características principales de los radioisótopos de origen cosmogénico más abundantes.

Radionucleido	Vida media	Núcleo	Tasa de Producción	
			Troposfera	Atmósfera (Total)
<sup>3</sup> H	12.3 años	N,O	Sin datos	Sin datos
<sup>3</sup> He	Estable	N,O	6.7 10 <sup>-2</sup>	0.2
<sup>7</sup> Be	53 días	N,O	2.7 10 <sup>-2</sup>	8.1 10 <sup>-2</sup>
<sup>10</sup> Be	1.5 10 <sup>6</sup> años	N,O	1.5 10 <sup>-2</sup>	4.5 10 <sup>-2</sup>
<sup>14</sup> C	5.7 años	N,O	1.1	2.5
<sup>20,21,22</sup> Ne	Estable	Ar	Sin datos	Sin datos
<sup>22</sup> Na	2.6 años	Ar	2.4 10 <sup>-5</sup>	8.6 10 <sup>-5</sup>
<sup>26</sup> Al	7.1 10 <sup>5</sup> años	Ar	3.8 10 <sup>-5</sup>	1.4 10 <sup>-4</sup>
<sup>32</sup> Si	150 años	Ar	5.4 10 <sup>-5</sup>	1.6 10 <sup>-4</sup>
<sup>32</sup> P	14.3 días	Ar	2.7 10 <sup>-4</sup>	8.1 10 <sup>-4</sup>
<sup>33</sup> P	25.3 días	Ar	2.2 10 <sup>-4</sup>	6.8 10 <sup>-4</sup>
<sup>35</sup> S	87 días	Ar	4.9 10 <sup>-4</sup>	1.4 10 <sup>-3</sup>
<sup>36</sup> Cl	3.0 10 <sup>5</sup> años	Ar	4.0 10 <sup>-4</sup>	1.1 10 <sup>-3</sup>
<sup>37</sup> Ar	35 días	Ar	2.8 10 <sup>-4</sup>	8.3 10 <sup>-4</sup>
<sup>39</sup> Ar	268 años	Ar	4.5 10 <sup>-3</sup>	1.3 10 <sup>-2</sup>
<sup>81</sup> Kr	2.3 10 <sup>5</sup> años	Kr	5.2 10 <sup>-7</sup>	1.2 10 <sup>-6</sup>
<sup>129</sup> I	1.6 10 <sup>7</sup> años	Xe	Sin datos	Sin datos

Fuente: [34]

La influencia de la latitud [25], en la tasa de producción de los radionucleidos cosmogénicos, es debida a las variaciones que sufre el flujo de rayos cósmicos en la atmósfera terrestre, y a la producción de radiación cósmica secundaria, como consecuencia de la distribución del campo geomagnético, Figura I.10. En ella se puede observar como la resistencia que se ofrece a la entrada de los rayos cósmicos es menor en los polos que en el ecuador, lo cual significa que a los rayos cósmicos les sea más fácil penetrar en la atmósfera por la zona de los polos que por el ecuador.



Después de su producción, los radionucleidos cosmogénicos pueden sufrir distintos procesos químicos antes de asociarse a los aerosoles de la zona, como se comentó en el apartado 3.2 de este capítulo. A continuación, serán transportados por estos a través de procesos de difusión desde las capas altas de la atmósfera, donde fueron generados, hasta la troposfera, para ser finalmente arrastrado a la superficie terrestre por deposición húmeda o gravitatoria. Debido a las características térmicas de la estratosfera, con ausencia de corrientes de convección, y a su separación de la troposfera por la tropopausa, el tiempo de residencia de estos aerosoles en la estratosfera es elevado ( $\approx 1$  ó  $2$  años), mientras que en la troposfera es del orden de semanas, dada la mayor turbulencia de la misma [20]. Por tanto, la presencia de estos radio-elementos en niveles superficiales de la atmósfera se verá muy influenciado por la climatología local de cada zona, que a su vez también va a depender de la actividad solar, como lo demuestran diversos estudios [31,35].

Tabla I.3. Variación de la tasa de producción de radionucleidos cosmogénicos en función de la latitud (unidades  $10^{-3}$  átomos  $cm^{-2} s^{-1}$ ).

Isotopos	0°-10°	10°-20°	20°-30°	30°-40°	40°-50°	50°-60°	60°-90°	Media
								Global
<sup>3</sup> H	0.118	0.129	0.159	0.224	0.380	0.565	0.602	0.281
<sup>7</sup> Be	0.015	0.016	0.020	0.028	0.048	0.071	0.074	0.035
<sup>10</sup> Be	0.008	0.008	0.010	0.015	0.025	0.037	0.039	0.018
<sup>14</sup> C	0.830	0.900	1.100	1.560	2.630	3.920	4.550	2.020
<sup>36</sup> Cl	0.791	0.860	1.050	1.510	2.520	3.750	3.960	1.880

Fuente: Jozef Masarik [29].

## 5. <sup>7</sup>Be

El berilio tiene doce isótopos, <sup>5</sup>Be, <sup>6</sup>Be, <sup>7</sup>Be, <sup>8</sup>Be, <sup>9</sup>Be, <sup>10</sup>Be, <sup>11</sup>Be, <sup>12</sup>Be, <sup>13</sup>Be, <sup>14</sup>Be, <sup>15</sup>Be, <sup>16</sup>Be, de los cuales solamente el <sup>9</sup>Be es estable [36,37]. Casi todo el <sup>9</sup>Be que existe, se formó por núcleo-síntesis de los rayos cósmicos en el periodo comprendido entre el Big Bang y la formación del sistema solar. El resto son isótopos inestables, donde destacan el <sup>10</sup>Be y <sup>7</sup>Be, con los mayores periodos de semidesintegración. El <sup>10</sup>Be ( $1.5 \pm 0.06$ )  $10^6$  años [38], se desintegra por emisión de partículas betas negativas ( $E_{\beta\max} = 555.8$  KeV, con una probabilidad de emisión del 100%) transformándose en <sup>10</sup>B. En cambio, el <sup>7</sup>Be tiene un periodo de semidesintegración



de 53.3 días y se desintegra por captura electrónica, ( $E_\gamma=477.6$  KeV con una probabilidad del 10.42%), transformándose en  ${}^7\text{Li}$ . El resto de isótopos se desintegran en fracciones de segundos.

Aproximadamente el 70% de  ${}^7\text{Be}$  se produce en la estratosfera [39] y alrededor del 30% en la troposfera [40]. Estas diferencias en las concentraciones de  ${}^7\text{Be}$  entre ambas capas, es debida, principalmente, al incremento del flujo de rayos cósmicos con la altitud. Además, su tasa de producción decrece de forma aproximadamente exponencial con la altitud hacia niveles superficiales [41]. Las principales reacciones de espalación responsables de la producción del  ${}^7\text{Be}$ , se deben a la interacción entre los protones de los componentes primarios o neutrones secundarios de los rayos cósmicos y los núcleos de los elementos ligeros presentes en la atmósfera (C,N, O) [42]:



Otros posibles mecanismos de producción del  ${}^7\text{Be}$  en las capas altas de la atmósfera, y que se deberán de tener en cuenta, son las reacciones fotonucleares,  ${}^{12}\text{C}(\gamma, \text{X}){}^7\text{Be}$ ,  ${}^{14}\text{N}(\gamma, \text{X}){}^7\text{Be}$ ,  ${}^{16}\text{O}(\gamma, \text{X}){}^7\text{Be}$ ; ya que, según estudios recientes pueden ser las responsables del 10% del  ${}^7\text{Be}$  producido en la atmósfera [43,44]. También algunas tormentas solares pueden ocasionar eventos importantes de partícula solares muy energética, generalmente protones que alcancen la atmósfera terrestre y contribuyan a la formación de radionucleidos cosmogénicos como  ${}^7\text{Be}$  o  ${}^{36}\text{Cl}$  [29].

Después de su producción el  ${}^7\text{Be}$ , ya sea, en forma de átomos o como moléculas de  $\text{BeO}$  y/o  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , se adhiere rápidamente a las partículas primarias en suspensión de la atmósfera, de diámetro submicroscópico [45]. De forma que, alrededor del 80% del  ${}^7\text{Be}$  se encuentra presente en partículas más pequeñas de  $1.3 \mu\text{m}$  de diámetro, con un diámetro medio  $0.8 \mu\text{m}$  y menos del 1% en partículas mayores de  $7 \mu\text{m}$  de diámetro [46]. Lo que significa, que el  ${}^7\text{Be}$  se acumula en las partículas del modo acumulación y participa en la formación y crecimiento de las mismas. Autores como Alexandra Ioannidou [46], sugieren que dicho crecimiento será por proceso de pos-condensación o adsorción de especies radiactivas o no radiactivas, que tienen lugar



tanto en la atmósfera superior o tras el paso de la capa límite. Otros autores [42] a través de medidas de radiactividad de aerosoles de diferentes tamaños, encuentran que el  ${}^7\text{Be}$  se transporta, fundamentalmente, en los aerosoles de tamaño comprendidos entre 0.7 y 1.1  $\mu\text{m}$  de diámetro.

El destino final de los aerosoles junto con los radionucleidos que transportan, como el  ${}^7\text{Be}$ , y que denominaremos aerosoles- ${}^7\text{Be}$ , son desplazados por las masas de aire a largas distancias y finalmente, durante su transporte el  ${}^7\text{Be}$  que contiene termina desintegrándose o depositándose lentamente sobre la superficie de la tierra, por precipitación o deposición gravitatoria [47]. Una vez separado de la atmósfera entra a formar parte de su ciclo biogeoquímico y puede ser transferido y distribuido a los distintos ecosistemas de nuestro planeta, tanto marino como terrestre y/o vegetal, dada su facilidad de transferencia de unos reservorios a otros [42,48,49]. Concretamente, este radioelemento se adhiere inmediatamente al estrato superficial de la litosfera, al ser adsorbido por las partículas coloidales del suelo [41].

El tiempo de residencia de los aerosoles asociados a los isótopos de este elemento, en la atmósfera, se ha determinado por la relación de  ${}^{10}\text{Be}/{}^7\text{Be}$ . Resultando que en la estratosfera presenta un valor entre 2.6 y 3, lo que significa que el tiempo de residencia de estos isótopos en la estratosfera varía entre 320 a 350 días. Mientras que, el tiempo de residencia en la troposfera puede variar entre 15 y 35 días dependiendo de una serie de factores locales que controlan su deposición, como son: latitud, altitud, condiciones topográficas, tamaño de los aerosoles, transporte vertical dentro de la troposfera, cantidad e intensidad de las precipitaciones, así como, la contaminación del lugar [40].

### 5.1. Distribución Europea del ${}^7\text{Be}$

A título de ejemplo, en la Figura I.13, se puede observar las medias anuales de las concentraciones de actividad ( $\text{mBq}/\text{m}^3$ ) detectadas en distintos puntos de Europa [20,50,51,52]. Cabe destacar que en las latitudes medias se detectan unas concentraciones de actividad mayores que a altas latitudes [20], poniendo de manifiesto la influencia del campo geomagnético.

Además, en la Figura I.13, se puede observar como en general las concentraciones de actividad detectadas en las ciudades del norte de Europa son menores que en el sur. Este hecho puede ser debido a las diferencias climatológicas entre las diferentes zonas. La climatología del norte, se caracteriza por bajas temperaturas y frecuentes lluvias que reducen la concentración de actividad de  ${}^7\text{Be}$ . Ya que, sus estaciones frías



y duraderas dificultarán el transporte vertical y las lluvias frecuentes favorecen el lavado de la atmósfera y la deposición del  $^7\text{Be}$ , lo cual justifica que las medias anuales en ciudades de Inglaterra o Noruega sean menores que las detectadas en la zona sur de España o Italia.



Figura I.13. Distribución Europea de la concentración de actividad de  $^7\text{Be}$  ( $\text{mBqm}^{-3}$ ).  
 Mapa: <http://www.zonu.com/fullsize/2010-02-14-11763/Mapa-politico-mudo-de-Europa.html>.

## 5.2.El $^7\text{Be}$ como Radio-trazador en Procesos Medioambientales

El  $^7\text{Be}$  es uno de los radionucleidos naturales más utilizados como radio-trazador en múltiples procesos medioambientales. El número de investigadores que lo utilizan ha aumentado considerablemente en los últimos años, tal y como se puede observar en

la Figura I.14, dónde se muestra la evolución del número de artículos de  $^7\text{Be}$  publicados en los últimos veintitrés años, según la base de datos Scopus. Las principales características de este atractivo radio-trazador atmosférico son, su alta actividad específica, resultado de su corto periodo de semidesintegración y la falta de dilución por berilio estable. Lo que lo convierte en una herramienta muy útil en diferentes campos o áreas de investigación.

De hecho, el  $^7\text{Be}$  ha sido reconocido como una herramienta muy potente en estudios descriptivos de procesos medioambientales tales como: velocidad de deposición de aerosoles [53], tránsito y tiempo de residencia en la troposfera de los aerosoles portadores de radionúclidos naturales y artificiales [54]. Otros autores, determinan el ozono atmosférico a nivel del suelo, utilizando la relación  $^7\text{Be}/\text{O}_3$  [55]. Por otro lado, debido a su corto periodo, 53.3 días, el  $^7\text{Be}$  a diferencia de lo que le ocurre al  $^{10}\text{Be}$ , se ha empleado para determinar las velocidades de deposición de sedimentos que ocurren en cortos intervalos de tiempo de 2 a 3 meses aproximadamente, o como mucho, en tiempos alrededor de dos veces su período de semidesintegración.

Otros investigadores [56,57] han utilizado el  $^7\text{Be}$  para estimar la erosión y sedimentación en campos de cultivo, demostrando en su trabajo la utilidad de este radionucleido a la hora de estudiar los procesos de erosión que pueden sufrir los suelos, en cortos períodos de tiempo [57]. Recientemente, se ha usado como trazador para estudiar la erosión puntual de los suelos sometidos a lluvias muy intensas, en cortos periodos de tiempo [58,59]. Por otro lado, es un excelente trazador en procesos de transporte de masas de aire entre la troposfera alta y baja, y muy utilizado, también como trazador en el movimiento de masas de aire estratosféricas, y en estudios de intercambio de masas de aire entre la estratosfera-troposfera [60].

Otro aspecto de interés, para muchos investigadores [61] es considerar que, los niveles de  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^7\text{Be}$  y productos de fisión, a menudo varían en el mismo sentido a pesar de proceder de diferentes orígenes y presentar una distribución diferente en la atmósfera. Así, el cociente  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ , es ampliamente utilizado para obtener información sobre el transporte, separación y el tiempo de residencia de los aerosoles atmosféricos [20]. Además, este cociente es muy útil a la hora de obtener información sobre el transporte vertical y horizontal que se da entre las distintas capas de la atmósfera [20]. Igualmente, el cociente  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ , puede ser una herramienta excelente para el determinar la transferencia de estos radionucleidos a otros ecosistemas, como por ejemplo, para la determinación del tipo de partículas o sedimentos depositados en diferentes sistemas acuosos, ríos, estuarios e incluso



costas [62]. Permitiendo no solo la identificación del tipo de sedimento sino que incluso permitirá la datación del mismo [62]. Además, en combinación con el  $^{234}\text{Th}$  ( $^{234}\text{Th}/^7\text{Be}$ ) se ha usado para determinar el transporte de partículas y sedimentos en los estuarios marinos, así como, para identificar las fuentes que originan la turbidez en este ecosistema [62].

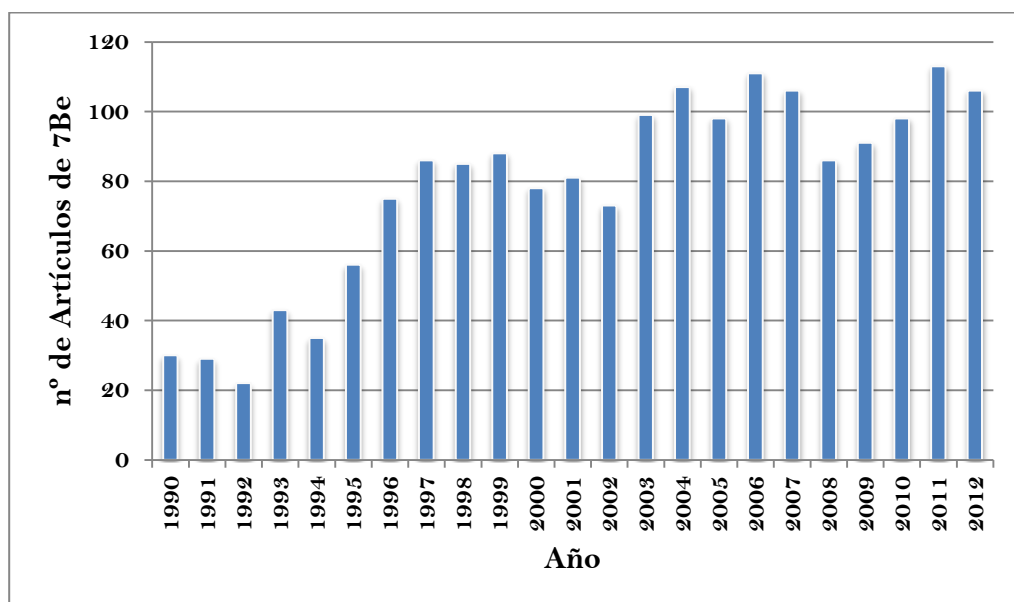


Figura I.14. Evolución anual del número de artículos publicados sobre  $^7\text{Be}$  (búsqueda basada en título del artículo, resumen y keyword,  $^7\text{Be}$ ). Fuente: Scopus.

Otro aspecto de interés, para muchos investigadores [61] es considerar que, los niveles de  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^7\text{Be}$  y productos de fisión, a menudo varían en el mismo sentido a pesar de proceder de diferentes orígenes y presentar una distribución diferente en la atmósfera. Así, el cociente  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ , es ampliamente utilizado para obtener información sobre el transporte, separación y el tiempo de residencia de los aerosoles atmosféricos [20]. Además, este cociente es muy útil a la hora de obtener información sobre el transporte vertical y horizontal que se da entre las distintas capas de la atmósfera [20]. Igualmente, el cociente  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ , puede ser una herramienta excelente para el determinar la transferencia de estos radionucleidos a otros ecosistemas, como por ejemplo, para la determinación del tipo de partículas o sedimentos depositados en diferentes sistemas acuosos, ríos, estuarios e incluso costas [62]. Permitiendo no solo la identificación del tipo de sedimento sino que incluso permitirá la datación del mismo [62]. Además, en combinación con el  $^{234}\text{Th}$

( $^{234}\text{Th}/^7\text{Be}$ ) se ha usado para determinar el transporte de partículas y sedimentos en los estuarios marinos, así como, para identificar las fuentes que originan la turbidez en este ecosistema [62].

Estudios recientes muestran similitudes entre el comportamiento de este radiotrazador y el de los elementos radiactivos antropogénicos inyectados en la estratosfera mediante accidentes nucleares, como por ejemplo el  $^{137}\text{Cs}$ . De forma que, cuando el aire estratosférico alcanza la troposfera, los productos de fisión como el  $^{137}\text{Cs}$  y los radionucleidos cosmogénicos como el  $^7\text{Be}$ , también son transportados a la troposfera. Una vez allí, el  $^{137}\text{Cs}$  puede verse afectado por las mismas variables meteorológicas que el  $^7\text{Be}$ ; por lo tanto, si disponemos de estudios sobre los factores que controlan el comportamiento del  $^7\text{Be}$  en la atmósfera, disponemos también de estudios sobre los factores que controlarán el comportamiento de los radionucleidos artificiales en el caso “hipotético” de una liberación masiva de los mismo [63]. Este comportamiento similar del  $^7\text{Be}$  y el  $^{137}\text{Cs}$  en la atmósfera ha permitido reconstruir en algunas localizaciones la señal de  $^{137}\text{Cs}$  tras el accidente nuclear de Chernóbil y posteriormente usarlo como trazador de los procesos de transporte vertical en la atmósfera [64].

También el  $^7\text{Be}$  presenta un comportamiento similar al de algunos metales presentes en la atmósfera en concentraciones de traza. Este hecho, permite realizar estudios de estimación de la deposición y separación de la atmósfera de aquellos metales que presenten distribuciones aerodinámica similares al  $^7\text{Be}$ , ya que, por extrapolación de su comportamiento seguirán las mismas pautas [65]. Así, por ejemplo, bajo las mismas condiciones climáticas, el comportamiento del  $^7\text{Be}$  es similar al Fe y Cu, este hecho podría servir en líneas futuras de investigación, como indicador de la calidad del aire [46].

Por otra parte, se sabe que los rayos cósmicos están relacionados con la producción de nubes [31,35], y a su vez los rayos cósmicos son los responsables de la producción de  $^7\text{Be}$ , estos hechos hacen pensar que debe de haber una relación entre los eventos de formación de nubes y las concentraciones de actividad de  $^7\text{Be}$  detectadas [66]. En un principio, se ha encontrado buenas correlaciones con las nubes altas a latitudes baja, aunque a media altura los resultados no han sido muy buenos. De ahí, la necesidad de seguir investigando en este campo, con el fin de encontrar una explicación que justifiquen estos hechos. Por todas estas causas, este campo de investigación está en continua exploración tratando de conseguir nuevos modelos que proporcionen resultados que sean estadísticamente significativos, que



permitan comprender mejor los procesos físico-químicos que ocurren en el medio ambiente y el funcionamiento de los distintos reservorios que lo conforman [66].

## 6. Centrales Nucleares

### 6.1. Antecedentes

La liberación de material radiactivo al medio ambiente procedente de la producción de energía eléctrica a partir de centrales nucleares es, sin duda, la más controvertida y compleja de las fuentes de radiación antropogénica, aunque su contribución real a la tasa de exposición de la población sea menor del 0.01%, Figura I.1. Para obtener la energía eléctrica en una central nuclear es necesario transformar la energía calorífica obtenida en el reactor en energía mecánica y esta a su vez en energía eléctrica. El combustible nuclear utilizado en la mayoría de los reactores nucleares es el uranio natural enriquecido en  $^{235}\text{U}$ , aunque en algunos casos, también se utiliza como combustible el plutonio. El mineral de uranio en la naturaleza está compuesto por tres isótopos,  $^{234}\text{U}$  (0.005%),  $^{235}\text{U}$  (0.71%) y  $^{238}\text{U}$  (99.28%), y únicamente el  $^{235}\text{U}$  es el que posee todas las cualidades para ser fisiónable [67]. Por tanto, debido a la baja proporción que existe en la naturaleza es necesario purificar y enriquecer el contenido en  $^{235}\text{U}$  del mineral, hasta un 4 - 5%, para así obtener un combustible adecuado y rentable [67,68].

El primer reactor nuclear hecho por el hombre empezó a operar en 1942, pero no fue el primero, puesto que se cree que hace unos 1700 millones de años, en un depósito de uranio en Oklo (República de Gabón) en África se produjo espontáneamente una reacción de fisión en cadena. Desde la primera central nuclear conectada a la red eléctrica en Obninsk (Rusia) en 1955 (5 MW y 17% de rendimiento térmico) [69,70], el número de reactores nucleares ha ido incrementando hasta alcanzar los 437 reactores nucleares que hay en activo en la actualidad. La distribución de los mismos se muestra en la Figura I.15, y son responsables aproximadamente de la producción del 14% del total de la energía eléctrica producida a nivel mundial [71]. España dispone de 8 reactores nucleares que están localizados en 6 centrales nucleares que el año pasado produjeron el 20.52% de la energía eléctrica total de nuestro País, con una producción neta de 58701.03 GWh [72].

Hay que resaltar, que las centrales nucleares protagonizan tan solo una etapa del ciclo del combustible nuclear, y que en todas las etapas se pueden producir emisiones al exterior, tanto de sustancias radiactivas de origen natural, como de origen artificial, procedente de las reacciones de fisión nuclear que tienen lugar en el





reactor. Los radionucleidos de origen artificial de mayor impacto ambiental que se generan en las centrales nucleares se producen principalmente en el interior del reactor nuclear y por irradiación de los materiales estructurales.

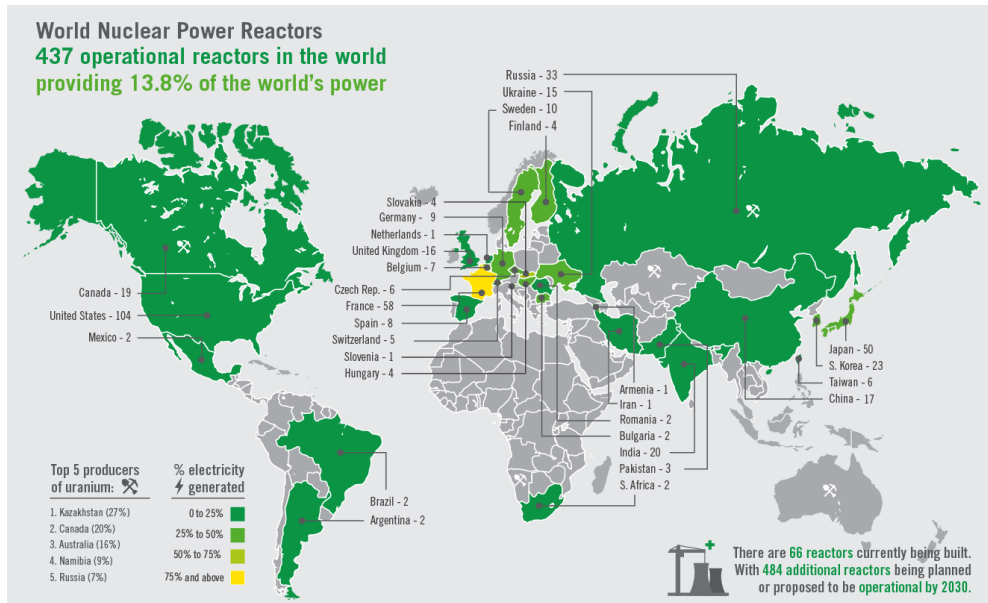


Figura I.15. Distribución mundial de los Reactores Nucleares en operación en 2012. Fuente: <http://ticsyformacion.com/2011/05/18/reactores-nucleares-en-el-mundo-infografia-infographic-medioambiente/>, [72].

## 6.2. Radionucleidos que se Pueden Liberar en las Centrales Nucleares

El núcleo del reactor, es la zona en donde se generan los isótopos radiactivos antropogénicos que pueden ser liberados al exterior de la central nuclear de forma controlada, ya sea, en estado gaseoso, líquido, o en forma de aerosoles. Su composición es diversa, y depende del tipo de reactor, tipo de combustible y por tanto, del tipo e historia de la central nuclear. Las emisiones de baja actividad que puedan producirse en condiciones normales de funcionamiento son controladas y autorizadas por los organismos correspondientes. El problema más grave está relacionado con la formación de productos de fisión, de plutonio y transuránidos en el seno del combustible, así como con la formación de productos de activación. Por ello, de acuerdo con el material radiactivo generado en el interior del reactor nuclear este puede clasificarse en tres grupos:

- ✓ **Productos de fisión;** los estudios realizados sobre la fisión del  $^{235}\text{U}$  por neutrones lentos (o térmicos), han puesto de manifiesto que dicho material puede dar lugar a 80 productos de fisión primarios, que pueden ser precursores de unos 200 radionucleidos en un breve intervalo de tiempo, los cuales se denominan en general “productos de fisión”. Desde el punto de vista de radio-protección, una considerable proporción de estos productos carecen de interés, bien sea por tener periodos de semidesintegración muy pequeños, por su bajo rendimiento de fisión, naturaleza y energía de las partículas emitidas o simplemente por ser isótopos estables. Entre los más significativos se encuentran; **gases nobles de fisión** ( $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{133}\text{Xe}$ ,  $^{133\text{m}}\text{Xe}$ ,  $^{135}\text{Xe}$ ), **gases de fisión** ( $^3\text{H}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{131}\text{I}$ ), **otros productos de fisión** ( $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{91}\text{Y}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{136}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{140}\text{Ba}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Pm}$ ) y partículas de aerosoles.
  
- ✓ **Productos de Activación;** se generan a través de las reacciones nucleares de captura entre los neutrones generados en el interior del núcleo del reactor, y los materiales que constituyen la propia vasija del reactor, impurezas que puedan existir en el fluido refrigerante, aditivos químicos, etc. Una parte de estos productos de activación quedan en los elementos estructurales del reactor hasta que sean sustituidos o desmantelados y la otra parte pasa a los residuos o emisiones. Están constituidos fundamentalmente por radionucleidos que se desintegran emitiendo partículas beta, o bien son emisores beta-gamma. El periodo de semidesintegración varía entre segundos hasta miles de años ( $^{14}\text{C}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Ni}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{110\text{m}}\text{Ag}$ ). Estos productos de activación se pueden encontrar en estado sólido, disueltos en el fluido refrigerante o también en estado gaseoso.
  
- ✓ **Productos Transuránidos;** engloba los átomos pesados originados por captura sucesiva de neutrones por los núcleos derivados de los isótopos del uranio [73]. Se caracterizan por ser fundamentalmente emisores de partículas alfa y tener periodos de semidesintegración muy elevados ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{U}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ,  $^{243}\text{Pu}$  y  $^{241}\text{Am}$ ).

La presencia de estos elementos radiactivos, en las emisiones de una central nuclear proviene principalmente de la contaminación del circuito de refrigeración. Esta contaminación puede deberse a la fuga de material radiactivo del combustible causadas por pequeñas fisuras o grietas de la vaina, por difusión a través del material que constituye la vaina, o bien por contaminación del refrigerante con átomos de



material fisiónable o productos de activación o corrosión. El paso de estas sustancias desde el circuito de refrigeración al exterior del reactor se produce por la necesidad de purificar o renovar el refrigerante o por fugas incontroladas, o más grave aún, en caso de un accidente nuclear, con la consiguiente dispersión del material radiactivo liberado por todo el mundo.

La composición de los productos de fisión emitidos depende de la temperatura alcanzada por el combustible dañado. Entre ellos, hay que resaltar las emisiones de especies gaseosas radiactivas volátiles;  $^{131}\text{I}$ ,  $^{132}\text{I}$ ,  $^{132}\text{Te}$  y los gases nobles  $^{87}\text{Kr}$  y  $^{131}\text{Xe}$ , como consecuencia de los daños producidos en el combustible nuclear. Concretamente, el  $^{131}\text{I}$  se caracteriza por su gran movilidad en el medio ambiente. En el caso, de que se produzca daños más graves en el núcleo asociados con temperaturas más altas en el reactor, también se pueden liberar productos de fisión menos volátiles, como  $^{90}\text{Sr}$  y  $^{137}\text{Cs}$ . Cabe destacar que, el  $^{90}\text{Sr}$  (punto de ebullición =  $1336^\circ\text{C}$ ) se considera moderadamente volátil y sólo se libera si se alcanzan temperaturas más elevadas en un posible accidente, de manera que se emite menos cantidad de este isótopo que del  $^{137}\text{Cs}$  (punto de ebullición =  $670^\circ\text{C}$ ).

### **6.3. Aerosoles Radiactivos Liberados en un Accidente Nuclear**

La mayor parte de la bibliografía existente respecto a la liberación de material radiactivo al aire, se encuentra relacionada con el accidente nuclear de Chernobyl en 1986, pudiéndose encontrar que tras dicho accidente nuclear, la mayor cantidad de radionucleidos fueron liberados a nivel de la troposfera [74,75]. Los productos de fisión nuclear detectados fueron;  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{132}\text{Te}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  y  $^{137}\text{Cs}$ , mientras que los productos de activación detectados fueron;  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ , principalmente. Todos estaban asociados a los aerosoles, los cuales dependiendo del mecanismo de liberación a la atmósfera y de las temperaturas alcanzadas en el reactor se distribuyeron entre material particulado y gases o vapores.

En una explosión nuclear una fracción fisicoquímica de radionucleidos puede ser liberada en forma de partículas, sobre todo si la explosión ocurre cerca del suelo. Las altas temperaturas alcanzadas en el entorno de la central en tan breve intervalo de tiempo, y su posterior enfriamiento son responsables de los procesos de vaporización y formación por condensación de aerosoles refractarios, tales como, óxidos de metales y silicatos, y los productos de fisión refractarios e isotopos de plutonio



liberados son incorporados a estas partículas [76]. En cambio, aquellos que proceden de precursores gaseosos condensan, como es el caso del  $^{90}\text{Sr}$  y  $^{137}\text{Cs}$ .

Según los estudios realizados después del accidente de Chernóbil, [77,78,79], el  $^{131}\text{I}$  liberado al ambiente podía estar en la forma de yoduro adsorbido en partículas de polvo, o como molécula de gas o vapor adherido a partículas de polvo o aerosoles. Ellos concluyen que el 80% del  $^{131}\text{I}$  liberado estaba principalmente en fase gaseosa o vapor y la distribución por tamaños de los aerosoles asociados al  $^{131}\text{I}$  no reflejaba a las partículas primarias liberadas tras el accidente, sino más bien la distribución superficial de los aerosoles en el lugar de muestreo. En cambio, los aerosoles asociados a productos de fisión, como;  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{132}\text{Te}$  y  $^{137}\text{Cs}$ , fueron bastante menos solubles que los asociados a radionucleidos naturales ( $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{212}\text{Pb}$ ), lo que indica que fueron liberados como tales partículas o bien se adhieren muy pronto a los aerosoles producidos en el accidente, creciendo posteriormente por coagulación con otras partículas durante su transporte.

## 6.4. Accidentes de Centrales Nucleares en el Siglo XX

A pesar de todas las medidas de seguridad con las que están diseñadas las centrales nucleares, la historia ha puesto de manifiesto los riesgos que se pueden derivar de un accidente nuclear como resultado de fallos humanos, mecánicos e incluso como consecuencia de catástrofes naturales. La gravedad de los accidentes se evalúa según la Escala Internacional de Sucesos Nucleares, INES “International Nuclear Event Scale” del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) [80].

La verdad que, siendo un poco objetivo, el número de accidentes acontecidos a lo largo de la historia de las centrales nucleares no ha sido muy elevado, pero en algunas ocasiones los efectos inmediatos y a largo plazo han sido devastadores, con el medio ambiente y con la población del entorno más próxima al suceso. Teniendo en cuenta la escala INES, en la Tabla I.4 se recoge de forma resumida los accidentes nucleares más graves sucedidos en el siglo XX.

En lo que se refiere a España, afortunadamente, sólo hay que lamentar un incidente grave, sucedido el 19 de Octubre de 1989, en Vandellós (Tarragona) [80,81]. Este incidente no ocasionó ningún impacto medioambiental, pero ocasionó la parada definitiva de la planta. Actualmente, está en fase de latencia bajo la vigilancia de Enresa.



Tabla I.4. Accidentes de centrales nucleares en el siglo XX.

Accidente	Referencia	País	Año	INES	≈Ci Emitidos
<b>Chalk River</b>	[82,83]	Canadá	1952	5	centenares
<b>Kyshtym</b>	[14,15]	Rusia	1957	6	2 10 <sup>6</sup>
<b>Windscale Pile</b>	[82]	Reino Unido	1957	5	2 10 <sup>4</sup> ( <sup>131</sup> I)
<b>Three Mile Island</b>	[81] [82]	USA	1979	5	594 ( <sup>137</sup> Cs)
<b>Chernobil</b>	[84]	Rusia	1986	7	13 10 <sup>6</sup>
<b>Tokaimura</b>	[84]	Japón	1999	4	54 10 <sup>6</sup>

## 7. Accidente Nuclear de Fukushima

El 11 de Marzo de 2011 a las 14:46 (hora local) tuvo lugar la peor catástrofe natural de Japón, denominada el Gran Terremoto de Japón Oriental o Terremoto Tohoku. Su epicentro (38.32 °N - 142.37 °E) se localizó a 130 Km mar a dentro de la costa de Sendai. Alcanzó una magnitud 9.0 en la escala Richter y se le considera el cuarto peor terremoto de su historia. El terremoto en poco tiempo fue seguido por una serie de Tsunamis que alcanzaron olas de hasta 15 m de altura sobre el nivel del mar. Como resultado la región de Tohoku quedó seriamente dañada, con un elevado número de víctimas (≈ 20000 muertos) y daños muy graves en las infraestructuras de la zona [85].

En el momento en el que tuvo lugar el terremoto, en Japón estaban operando 17 centrales nucleares con 55 reactores como se puede observar en la Figura I.16. Las centrales nucleares más cercanas al epicentro eran Fukushima Daiichi (I y II), Onagawa y Tokai, con 18 reactores tipo BWR operativos cuando el terremoto sacudió a Japón [85]. La planta de Fukushima Daiichi I, en el momento del terremoto, operaba con tres reactores, y otros tres se encontraban en parada por motivos de mantenimiento [86,85,87,88,89]. Aunque el terremoto dejó a la planta nuclear de Fukushima Daiichi sin electricidad, esta en un principio siguió funcionando correctamente, ya que los generadores diésel auxiliares permitieron la desconexión inmediata de los reactores en funcionamiento. Sin embargo, el posterior tsunami con una altura de ola de aproximadamente 15 m, para el cual la planta no estaba diseñada, provocó la inundación de los motores diésel, dejando a la planta de Fukushima sin respaldo eléctrico [90].



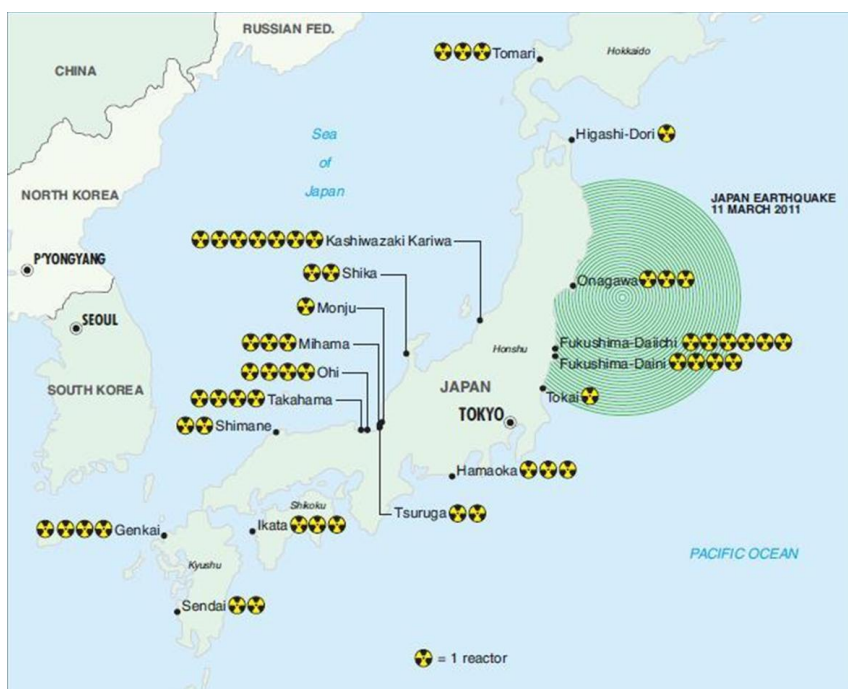


Figura I.16. Distribución de las centrales nucleares en funcionamiento en el momento del terremoto y onda expansiva del mismo. Fuente: [86].

La avería de los generadores diésel, fue la chispa que desencadenó el accidente nuclear de Fukushima, ya que sin electricidad se hacía prácticamente imposible controlar el sistema de refrigeración del reactor nuclear, aumentando considerablemente los riesgos de la central. A partir de ese momento, la planta se encontraba sin sistema de refrigeración, y la temperatura en el interior de los reactores comenzó a incrementarse, ante la imposibilidad de llevarlos a parada fría. La producción continua de vapor de agua fue disminuyendo los niveles de refrigeración hasta niveles alarmantes, provocando además el aumento de la presión en el interior del reactor, y la producción de  $H_2$  como resultado de la oxidación del circonio de la vaina que contiene el combustible [85,89].

El aumento continuado de la temperatura fue produciendo la fusión de las vainas, la ruptura de las barras de combustibles y finalmente cuando se alcanzó aproximadamente los  $2500\text{ }^\circ\text{C}$  se produjo la fusión de los eutécticos Uranio-Circonio [85,89]. Como resultado en el interior del reactor se acumularon una cantidad considerable de isótopos de fisión y una presión muy elevada, situación que hacía insoportable e insostenible la estabilidad de la central. En la Figura I.17, se detalla

un pequeño esquema de las etapas previas a la explosiones que tuvieron lugar. El primer reactor en explotar fue el reactor 1, el 12 de Marzo de 2011, la explosión de los reactores 2 y 3 tuvieron lugar el 14 de Marzo de 2011 y el reactor 4 explotó el 15 de Marzo de 2011 [85,88,89].

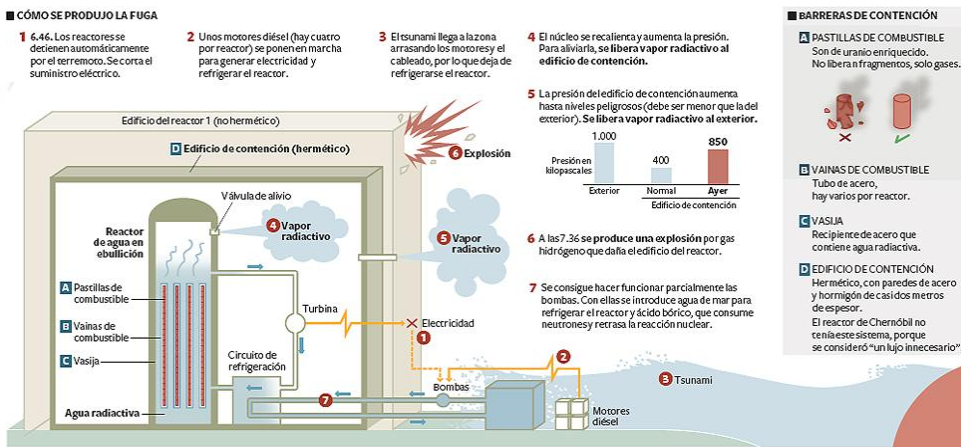


Figura I.17. ¿ Que sucedió en el interior de los reactores?. Fuente: <http://gmmaster.blogspot.com.es/2011/03/fukushima-daichi-ii.html>.

Por tanto, las mayores cantidades de productos de fisión que se liberaron a la atmósfera, ocurrieron desde el 12 de Marzo hasta el 17 de Marzo de 2011, aunque cantidades importantes se continuaron liberando hasta finales de ese mismo mes [89]. Finalmente, a finales de diciembre de 2011, se consiguió que las temperaturas de los reactores estuvieran por debajo de los 80°C, disminuyendo considerablemente los riesgos de explosión; abordando a continuación las tareas de descontaminación de la central [88].

## 7.1. Impacto Medio Ambiental

El accidente nuclear provocó la liberación masiva de productos de fisión con vertidos directos a la atmósfera y al océano. De los venteos y explosiones se liberaron a la atmósfera material gaseoso y partículas finas que se adhirieron a los aerosoles [85]. Una vez en la atmósfera la deposición seca y húmeda, junto con las masas de aire se encargaron de distribuir el material radiactivo a nivel mundial y facilitar su transferencia a diferentes ecosistemas. En cuanto al océano, se vertió agua con alto contenido en productos de fisión que las corrientes marinas se han encargado de distribuir y diluir por el océano, contaminando la fauna marina [85].

Según las estimaciones realizadas por el IRSN, Nuclear Industry Safety Agency (NISA) y Nuclear Safety Commission (NSC), Tabla I.5 [85,88,89], las mayores cantidades de radionucleidos liberados corresponden a  $^{131}\text{I}$ ,  $^{132}\text{I}$ ,  $^{132}\text{Te}$ ,  $^{133}\text{Xe}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  y  $^{137}\text{Cs}$ , con aproximadamente 15 eventos entre los días 12 a 25 de Marzo de 2011 y con una mayor emisión el 17 de Marzo de 2011. El 6 de Junio de 2011 NISA y NSC evaluaron que la cantidad total de radiactividad vertida a la atmósfera en radioyodo fue aproximadamente de 770 TBq, aunque el 16 de Febrero de 2012 la estimación se modificó a 480 TBq [89].

Tabla I.5. Estimación de la actividad de los productos de fisión liberados a la atmósfera en el accidente nuclear de Fukushima.

Fuente	Actividad (PBq)	Responsable
<b>Gases nobles</b>	6.55	$^{133}\text{Xe}$
<b>Radio-Yodo</b>	408	$^{131}\text{I}$ (150 - 197 PBq)
		$^{132}\text{I}$ (168 PBq)
<b>Telurio</b>	145	$^{132}\text{Te}$ (108 PBq)
		$^{129\text{m}}\text{Te}$ (12 PBq)
		$^{129}\text{Te}$ (8 PBq)
<b>Cesio</b>	58	$^{137}\text{Cs}$ (15 - 21 PBq)
		$^{134}\text{Cs}$ (28 PBq)
		$^{136}\text{Cs}$ (9.6 PBq)
<b>Otros</b>	29	

Fuente [85,88,89].

Según TEPCO, la empresa explotadora de la central, el 24 de Mayo de 2012 valoró el vertido en 900 TBq de productos de fisión, siendo el reactor 1 responsable del  $\approx 14\%$ , el reactor 2 del  $\approx 39\%$ , el reactor 3  $\approx 35\%$  y otras causas  $\approx 12\%$  [89]. Comparándolo con el accidente de Chernóbil se considera que la cantidad de productos de fisión liberados a la atmósfera fue un 15% de la cantidad total que supuso el accidente de Chernóbil [89]. Además, hay que tener en cuenta que los vertidos a los océanos procedían de aguas muy contaminadas del reactor y de efluentes menos contaminados de los tanques de almacenamiento, con unas actividades en el caso de los efluentes del orden de 470 TBq y  $1.5 \cdot 10^{-4}$  TBq, respectivamente [88].



## 7.2.El Accidente Nuclear de Fukushima en España

Una vez generada la nube radiactiva, las masas de aire se encargaron de transportarla y dispersarla hasta otros puntos de la geografía mundial. Los productos de fisión que se detectaron en la atmósfera española, procedentes del accidente nuclear de Fukushima, fueron principalmente  $^{131}\text{I}$ ,  $^{132}\text{I}$ ,  $^{132}\text{Te}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{136}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ . Las primeras trazas fueron detectadas en Cáceres a partir del 15 de Marzo de 2011 [91]. En las Figuras I.18, 19, 20 y 21, se pueden observar las diferentes cantidades detectadas durante el período de vigilancia radiológica especial que coordinó el CSN, a raíz del accidente.

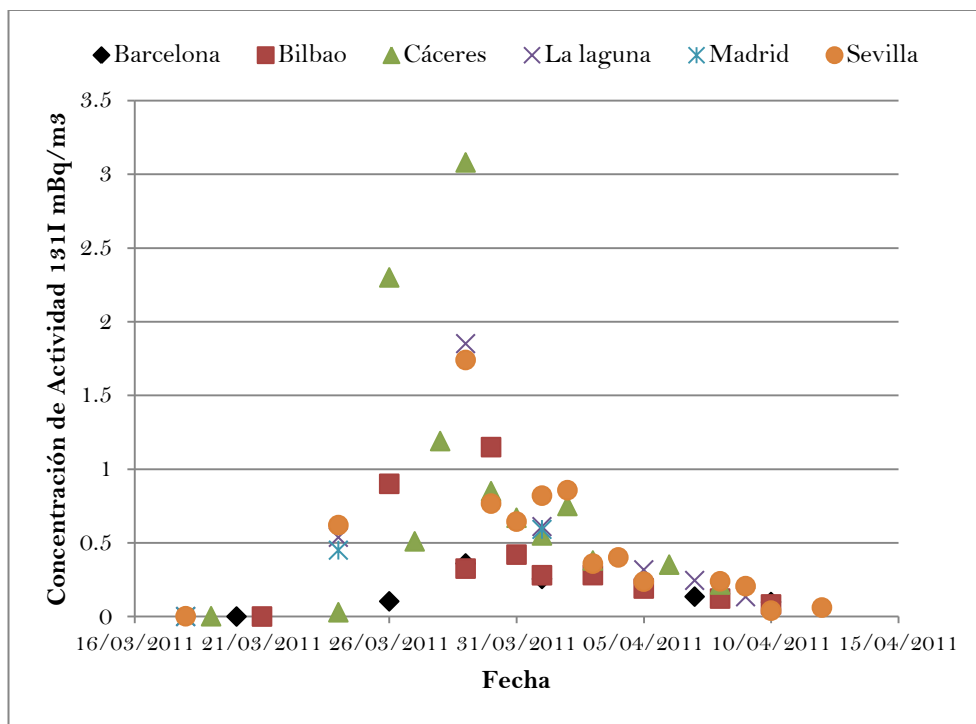


Figura I.18. Concentración de actividad de  $^{131}\text{I}$  mBq/m<sup>3</sup>, detectadas en el Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental del CSN, tras el accidente nuclear de Fukushima (Red espaciada).

Las máximas concentraciones de actividad para  $^{131}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  y  $^{137}\text{Cs}$ , fueron detectadas desde el 27 al 30 de Marzo de 2011. El valor máximo detectado de  $^{131}\text{I}$  gaseoso fue de 9.9 mBq/m<sup>3</sup> en Ferrol. Mientras que en Cáceres se midieron los valores máximos



de 3.08 mBq/m<sup>3</sup> de <sup>131</sup>I particulado, 0.62 mBq/m<sup>3</sup> de <sup>134</sup>Cs y 0.69 mBq/m<sup>3</sup> de <sup>137</sup>Cs [91].

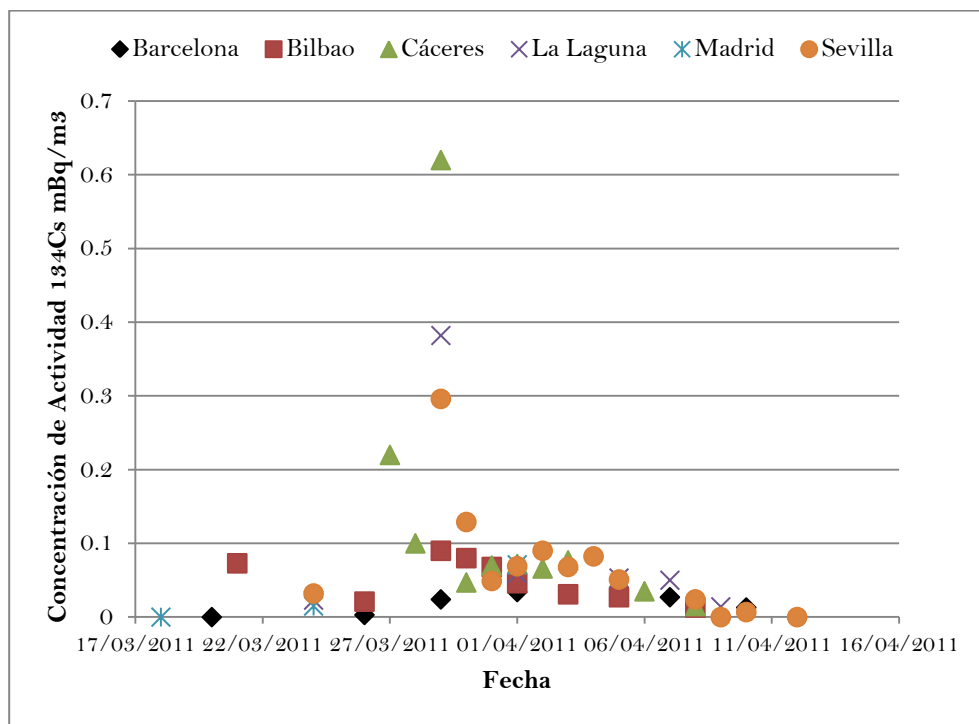


Figura I.19. Concentración de actividad de <sup>134</sup>Cs mBq/m<sup>3</sup>, detectadas en el Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental del CSN, tras el accidente nuclear de Fukushima (Red espaciada).

Además, hay que resaltar que de manera esporádica algunos laboratorios como Cáceres, Sevilla y Huelva, detectaron concentraciones de actividad de <sup>132</sup>I, <sup>132</sup>Te y <sup>136</sup>Cs, entre el 27 - 29 de Marzo de 2011. Los radionucleidos y las concentraciones detectadas en Cáceres fueron 330 μBq/m<sup>3</sup> de <sup>132</sup>Te y 41 μBq/m<sup>3</sup> de <sup>136</sup>Cs; en Sevilla 240 μBq/m<sup>3</sup> de <sup>132</sup>Te y 34 μBq/m<sup>3</sup> de <sup>136</sup>Cs [92]; y en Huelva 162 μBq/m<sup>3</sup> de <sup>132</sup>I y 175 μBq/m<sup>3</sup> de <sup>132</sup>Te [93]. Todas las concentraciones de actividades publicadas por los diferentes laboratorios españoles fueron similares a las detectadas por el resto de laboratorios europeos [94].

Una vez que la nube de Fukushima alcanzó el territorio español, la acción de la deposición gravitatoria y sobre todo el efecto de las lluvias de finales de Marzo y

principios de Abril, favorecieron la transferencia de material radiactivo desde la atmósfera a los diferentes ecosistemas. El radionucleido que se detectó en mayor concentración fue el  $^{131}\text{I}$ , la máxima concentración de actividad en agua de lluvia fue en Málaga, el 2 de Abril de 2011, 6.74 Bq/L [91]. Además, El scavenging de la atmósfera ejercido por las precipitaciones favoreció la transferencia de estos radionucleidos al césped, suelo, a los alimentos y por tanto, permitió su entrada en la cadena trófica.

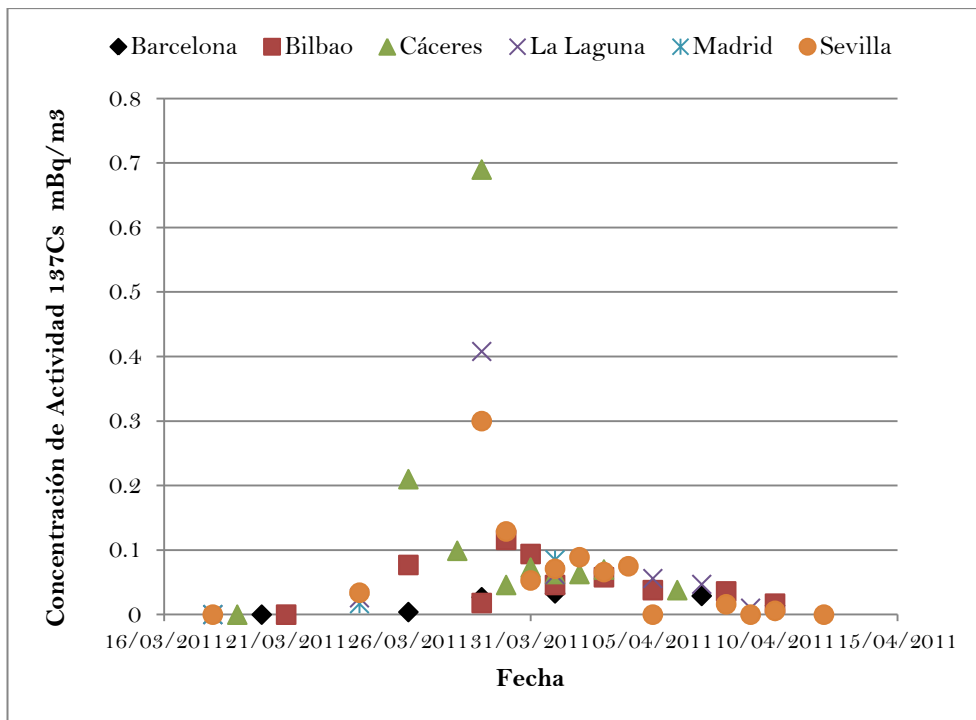


Figura I.20. Concentración de actividad de  $^{137}\text{Cs}$  mBq/m<sup>3</sup>, detectadas en el Programa de Vigilancia Radiológico Ambiental del CSN, tras el accidente nuclear de Fukushima (Red espaciada).

Se detectaron  $^{131}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  y  $^{137}\text{Cs}$  en muestras de hierba y césped. La máxima concentración de actividad en césped de  $^{131}\text{I}$  fue en Sevilla, 9.54 Bq/Kg, el 30 de Marzo de 2011. En cuanto a  $^{134}\text{Cs}$  y  $^{137}\text{Cs}$  fue Oviedo, donde se detectó la mayor actividad, el 6 de Abril de 2011, 1.35 y 4.65 Bq/Kg, respectivamente [91]. Tras la incorporación al suelo y al césped, se produjo la transferencia a diferentes alimentos básicos como leche y verduras (acelgas, col, lechugas, etc.). En este tipo de muestra únicamente se detectaron trazas de  $^{131}\text{I}$ , donde la máxima concentración de actividad



fue de 1.04 Bq/L en leche de Cabra de Sevilla y de 5.7 Bq/Kg en una muestra de acelgas tomada en el sur de Cataluña, el 29 de Marzo de 2011 [91].

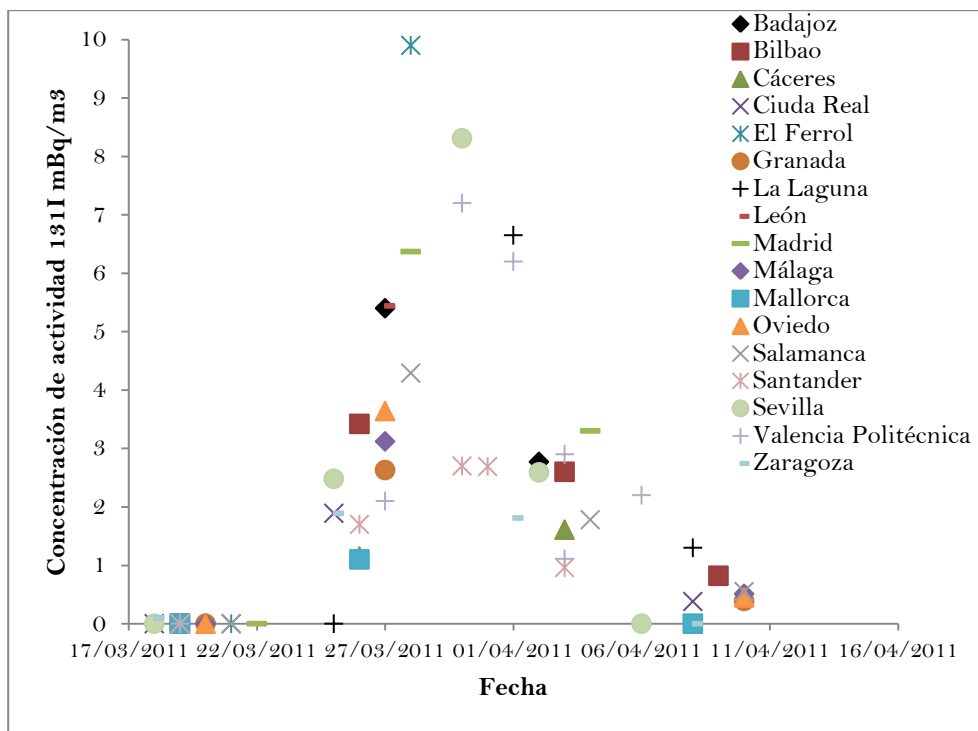


Figura I.21. Concentración de actividad de  $^{131}\text{I}$  mBq/m<sup>3</sup>, detectadas en el Programa de Vigilancia Radiológico Ambiental del CSN, tras el accidente nuclear de Fukushima (Red densa).

## 8. Radionucleidos en Medicina

Como ya se comentó al comienzo de este capítulo, uno de los usos más frecuentes de las radiaciones ionizantes a nivel mundial son las actividades relacionadas con la sanidad. De hecho como se mostraba en la Figura I.1, es la principal contribución antropogénica, y la segunda fuente de contribución a la dosis promedio que recibe la población. Desde el descubrimiento de la radiactividad comenzaron las aplicaciones médicas, tanto con fines de diagnóstico como terapéuticos e investigación; “in vivo” e “in vitro”. Pronto se consiguieron grandes y espectaculares avances, dando lugar a múltiples aplicaciones; Radiodiagnóstico, Radioterapia, Medicina Nuclear, Cirugía o Radioinmunoanálisis [95,96].

## 8.1. Radiofármacos

Los radiofármacos son fuentes radiactivas, no encapsuladas, formadas por la unión de un fármaco y uno o varios átomos radiactivos, que realizaran la función de radio-trazador [97]. En España, estas sustancias están reguladas por el RD 479/1993, además deberán cumplir los criterios legales dispuestos en el R.D. 783/2001 [98], así como, su modificación en el Real Decreto 35/2008, en el que se aprueba el reglamento sobre instalaciones nucleares y radiactivas. Estas sustancias deben poseer una serie de características especiales para favorecer su eficacia y en lo posible disminuir el riesgo potencial que se pueda derivar de su aplicación. La características de un buen radiofármaco son; Facilidad de producción, Periodo biológico efectivo corto, Emisión radiactiva adecuada (30-300 KeV), Sin descendencia, Selectividad elevada, Inercia metabólica y Dosis efectiva de irradiación al paciente baja (aunque elevada en el órgano diana) [97].

Actualmente, el radionucleido por excelencia en diagnóstico clínico es el  $^{99m}\text{Tc}$ , ya que sus características radioquímicas cumplen casi todos los requisitos anteriormente mencionados. En cambio, el radionucleido más utilizado con fines terapéuticos es el  $^{131}\text{I}$ , por su eficacia. En la Tabla I.6 y Tabla I.7, se muestra los isótopos más utilizados en medicina nuclear en España, en las tablas se especifica también los valores estimados de actividad anual administrada, número de pruebas al año, fracción eliminada por el paciente, según el estudio realizado por el grupo de efluentes del foro de protección radiológica en el medio hospitalario, en el año 2002 [99].

Tabla I.6. Actividad y estimación de la fracción eliminada de los radioisótopos más utilizados para diagnósticos en España.

Diagnóstico	Nº Prueba año	Actividad (GBq/a)	Fracción eliminada (%)
$^{67}\text{Ga}$	200	22.20	70
$^{99m}\text{Tc}$	5000	2775.0	30
$^{111}\text{In}$	750	37.50	30
$^{123}\text{I}$	500	250	70
$^{131}\text{I}$	150	44.40	80
$^{201}\text{Tl}$	180	36.00	4

Fuente: [99].

A pesar de la gran variedad de isótopos radiactivos que pueden ser utilizados como radio-trazadores, en usos médicos, en la práctica el número de isótopos utilizado es



sensiblemente menor, por ello, solo se va a comentar a continuación aquellos radionucleidos que han sido detectados, en los vertidos de los dos hospitales con servicio de MN estudiados cuyos resultados se presentan en el Capítulo VII.

Tabla I.7. Actividad y estimación de la fracción eliminada de los radioisótopos más utilizados para tratamiento terapéutico en España.

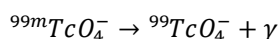
Tratamiento	Nº Prueba año	Actividad (GBq/a)	Fracción eliminada (%)
<sup>89</sup> Sr*	10	1.50	50
<sup>90</sup> Y	4	17.60	80
<sup>131</sup> I	100	740.00	80
<sup>131</sup> I*	125	69.38	70
<sup>188</sup> Re	5	16.65	70
<sup>153</sup> Sm	15	49.95	50

\*Régimen ambulatorio. Fuente: [99].

### 8.1.1. Radiotrazador <sup>99m</sup>Tc

Actualmente, el <sup>99m</sup>Tc es el isótopo por excelencia en medicina nuclear con fines de diagnóstico. Sus propiedades radiológicas, tales como; período de semidesintegración de 6 horas, ser un emisor gamma puro (140 KeV), buenas características de imagen y disponibilidad, lo convierten en una herramienta muy útil y versátil, razones por las que el 80% de los radiofármacos llevan como radiotrazador el <sup>99m</sup>Tc [100].

Se obtiene por decaimiento radiactivo del <sup>99</sup>Mo, Figura I.22. El <sup>99</sup>Mo se genera habitualmente o por fisión en un reactor nuclear o por bombardeo de neutrones al <sup>98</sup>Mo [101]. Para la producción de <sup>99m</sup>Tc, se utiliza un generador de tecnecio, formado por una columna de alúmina a la que se le ha adsorbido el <sup>99</sup>Mo en forma molibdato, y donde tendrá lugar la siguiente reacción nuclear [96];



Una vez formado el <sup>99m</sup>Tc, este se eluye de la columna y posteriormente, se intenta utilizar lo más rápido posible. Se suele administrar habitualmente como <sup>99m</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>, aunque en ocasiones también se utiliza en un estado de oxidación menor [96]. Las formas más habituales de usar el tecnecio son; Radiofármacos marcados con <sup>99m</sup>Tc,

Complejo de  $^{99m}\text{Tc}$  con ligando bifuncionales y Compuesto de coordinación de  $^{99m}\text{Tc}$ .

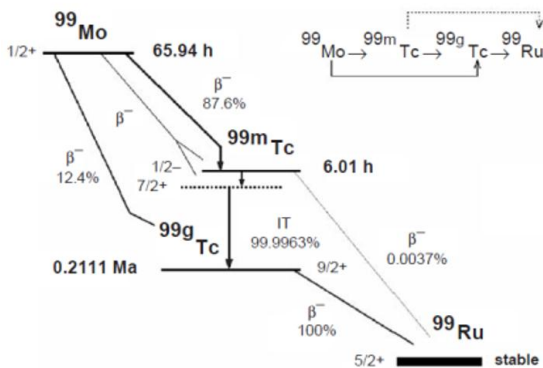
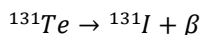
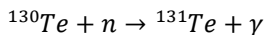


Figura 1.22. Esquema de decaimiento radiactivo del  $^{99}\text{Mo}$ . Fuente: [102].

Para realizar diagnóstico en vivo, se administra por vía intravenosa, oral o por inhalación. Las aplicaciones de este tipo de radiofármacos son múltiples [98], ya que, además posee una rápida biodistribución [96]. Una vez incorporado por el paciente es eliminado principalmente a través de las excretas.

### 8.1.2. Radiotrazador $^{131}\text{I}$

El uso de  $^{131}\text{I}$  como radiofármaco, se debe a sus propiedades radioquímicas, por un lado su periodo de semidesintegración de 8.05 días que favorece su producción, y por otro su energía de 364 KeV que favorece la penetración en el órgano diana. Se obtiene de varias formas, las más utilizados son; como producto de fisión del uranio- $^{235}\text{U}$  y por irradiación con neutrones del  $^{130}\text{Te}$ , como se indica en las siguientes reacciones nucleares [96,103];



El  $^{131}\text{I}$  obtenido se separa, purifica y se produce como  $\text{Na}^{131}\text{I}$  [103]. Una vez sintetizado este subproducto, podrá ser utilizado como radiofármaco o como reactivo para la síntesis de nuevos radiotrazadores [96]. Se administra habitualmente por vía oral y una vez incorporado al paciente se retiene alrededor de un 30% en el tiroides, y el resto pasa a ser eliminado por las excretas, principalmente por la orina [96].



### **8.1.3. Radiotrazador $^{67}\text{Ga}$**

Este radionucleido se produce en el ciclotrón a través de la reacción nuclear  $^{68}\text{Zn}$  (p,2n). Su forma más utilizada como radiofármaco es la de citrato de galio, ya que aumenta su biocompatibilidad, y lo convierten en un radiotrazador muy eficaz para la detección de enfermedades de lesiones tumorales inespecíficas e inflamatorias (Hodgkins, linfomas, cáncer pulmonar e inflamaciones agudas) [104].

En su proceso de desintegración se transforma en un nucleído de Zinc, emitiendo energías comprendidas entre 93 y 888 KeV, de las cuales se aprovechan para las gammagrafías las emisiones a 93, 185 y 296 KeV. Suele ser administrado por vía intravenosa, una vez incorporado al paciente, se elimina por vía renal durante las primeras 24 horas entre un 15% y 25% [105]. La actividad restante se excreta lentamente a través del tracto intestinal. Al séptimo día después de la inyección, el organismo habitualmente retiene aproximadamente un 65% de la radioactividad administrada, principalmente en el esqueleto y en menor medida en otros órganos como el hígado, bazo, riñones, etc.

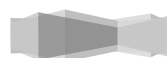
### **8.1.4. Radiotrazador $^{111}\text{In}$**

Es un radionucleido que se puede producir a través de varias reacciones nucleares. Un primer grupo de procesos agrupa aquellos que se generan a partir de cadmio enriquecido o isótopos de cadmio, como serían  $^{112}\text{Cd}$  (p,2n) o  $^{111}\text{Cd}$  (p,n). Además se puede obtener a partir de la irradiación de plata, con partículas alfas,  $^{109}\text{Ag}$  (4He, 2n) o  $^{109}\text{Ag}$  (3He,n), o indirectamente a través de los precursores  $^{111}\text{Sb}$  y  $^{111}\text{Sn}$  [106].

Se utiliza para la imagen tumoral, marcaje de linfocito, plaquetas, anticuerpos, etc., y para algunas técnicas in vitro. Su periodo de semidesintegración de 2.8 días, lo convierten en un medicamento muy útil para el estudio de procesos biológicos lentos (de 1-3 días) [106]. Dependiendo del radiofármaco que se emplee se puede administrar por vía intravenosa u oral, y su permanencia en el cuerpo será mayor o menor, dependiendo del estudio que se quiera realizar.

## **8.2. Vigilancia Radiológica de las Excretas de los Pacientes**

Cualquier instalación radiactiva que opere con radionucleidos deberá controlar y gestionar adecuadamente los residuos radiactivos generados. Tal y como se ha comentado anteriormente una vez administrados los radiofármacos un porcentaje





elevado de los mismos son eliminados a través de las excretas de los pacientes. Por tanto, habrá que controlar y gestionar la evacuación de los mismos, ya que, aunque se trata de residuos radiactivos (RR) producidos por actividades hospitalarias, estos como cualquier otro RR deben ser gestionados en condiciones de seguridad radiológica. Por ello, los centros hospitalarios disponen de unos protocolos adecuados de trabajo, con el fin de minimizar el impacto sobre el medio ambiente y reducir en la medida de lo posible la exposición de los trabajadores a los riesgos derivados del uso de las radiaciones ionizantes.

Con tal fin, una gran mayoría de los hospitales con servicio de medicina nuclear disponen de sistema de recogida y almacenamiento de este tipo de residuos, teniendo en cuenta; su posible impacto medioambiental, actividad específica, radiotoxicidad y periodos de semidesintegración, antes de ser vertido a la red de alcantarillado. Ya que, al riesgo de exposición externa producida por estos radionucleidos, se les puede unir el de contaminación interna. Por ello, actualmente existe una creciente preocupación por los efectos que estos vertidos puedan ocasionar y que, está motivado por la presencia de trazas de radioelementos, tanto en las aguas residuales como en aguas superficiales de;  $^{99m}\text{Tc}$ ,  $^{67}\text{Ga}$ ,  $^{201}\text{Tl}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{125}\text{I}$ ,  $^{123}\text{I}$ ,  $^{111}\text{In}$ , etc. [107,108,109].

De hecho, se sabe que los efluentes generados en estas instalaciones radiactivas son bastantes relevantes desde el punto de vista radiológico, ya que, en ellas se generan residuos de media y baja actividad de forma continua y con una composición constante. La descarga de sus vertidos al medio ambiente, puede constituir una fuente directa de exposición externa e indirecta de contaminación, a través de la cadena trófica, para los trabajadores del sector y el público en general. Por estos motivos, los vertidos procedentes de hospitales con servicio de medicina nuclear deben cumplir el reglamento de protección sanitaria contra las radiaciones ionizantes (R.D. 783/2001). Regulaciones que están basadas en las directrices Europeas para este tipo de instalaciones como; The International Basic Safety Standards [110] o ICRP 60 [111].

Como se observa en la Tabla I.6 y Tabla I.7, los principales contribuyentes al incremento de la radiactividad serán el  $^{99m}\text{Tc}$  y el  $^{131}\text{I}$ , que son los radionucleidos más utilizados en estas instalaciones. Sobre todo el  $^{131}\text{I}$  es el radionucleido de mayor impacto ambiental debido a su mayor período de semidesintegración, y en consecuencia mayor movilidad en el medio ambiente. Según estudios bibliográficos, después de ser utilizado en las distintas actividades hospitalarias, se ha detectado en las aguas residuales urbanas, en las estaciones de tratamiento de dichas aguas y en



los lodos generados de las depuradoras, los cuales pueden ser usados en el medio agrícola como fertilizante, con los riesgos que esto conllevaría. De ahí, la necesidad de vigilar y almacenar previamente estos residuos líquidos antes de ser vertidos a la red de alcantarillado, con objeto de garantizar que las concentraciones vertidas se encuentren por debajo de los niveles reglamentados.

En esta línea habrá que tener en cuenta la importancia de los vertidos de los tratamientos "in vivo" realizados en régimen de ambulatorio, ya que en algunos casos carecen de sistema de segregación de los residuos y por tanto, son vertidos al sistema de alcantarillado en un breve periodo de tiempo sin control alguno [99]. Un trabajo reciente de la Sociedad Española de Física Médica [99] estima que en estos vertidos se encuentran principalmente;  $^{67}\text{Ga}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{111}\text{In}$ ,  $^{123}\text{I}$ ,  $^{131}\text{I}$  y  $^{201}\text{Tl}$ , responsables de 931 GBq de radioactividad vertidas al año, que según cálculos conservadores corresponderían a 0.72 mSv/año [99].

De ahí que, el control radiológico de los vertidos de los hospitales con servicios de MN a la red de alcantarillado, sea necesario, debido a los importantes niveles de actividad que se manejan en estos servicios (R.D. 1841/1997) durante la preparación de la dosis y a la elevada actividad eliminada a la red de alcantarillado durante las primeras horas posteriores a la administración de los pacientes, principalmente a través de la orina de los mismos [99]. Aunque, la cantidad total vertida va a depender de una serie de factores como; el radionucleido utilizado, tipo de tratamiento, cinética del radiofármaco dentro del organismo, protocolo usado, etc. Todo lo cual, pone de manifiesto la necesidad de llevar a cabo unos controles periódicos de estos vertidos hospitalarios, y la necesidad de determinar los niveles de radioactividad vertidas por estas instalaciones nucleares, en su punto de control.

## Objetivos de la Tesis Doctoral

Teniendo en cuenta la introducción presentada en este Capítulo, el objetivo general del trabajo de investigación que recoge la presente Memoria de Tesis Doctoral, es aportar las herramientas necesarias que nos permitan conocer mejor el comportamiento de los radionucleidos que están presentes en los diferentes ecosistemas estudiados, además de evaluar las contribuciones que pueden realizar algunas actividades humanas al fondo radiológico ambiental. Para ello, se han utilizado radionucleidos de origen natural como el  $^7\text{Be}$  y otros antropogénicos liberados en el accidente nuclear de Fukushima como radio-trazadores para a través de su seguimiento profundizar en diferentes procesos medio ambientales. Así, se ha utilizado el  $^7\text{Be}$  para estudiar distintos procesos que ocurren a nivel superficial de la atmósfera. En cambio, las trazas de radioisótopos que llegaron al Sur-Este peninsular procedentes del accidente nuclear de Fukushima ha permitido realizar un estudio por retro-trayectorias de su fuente de origen. Finalmente, se ha estudiado el posible impacto radiológico ocasionado por las excretas de los pacientes del servicio de medicina nuclear al sistema de municipal de alcantarillado.

Los objetivos específicos que se pretenden alcanzar en esta Tesis Doctoral son:

***1. Estudiar el comportamiento del radio-trazador natural  $^7\text{Be}$  asociado a los aerosoles atmosféricos a nivel troposférico.***

En este objetivo, se analizará en primer lugar la evolución temporal y el comportamiento del  $^7\text{Be}$  en las capas bajas de la troposfera, con el fin de determinar que influencia ejercen las condiciones meteorológicas de la zona y los parámetros responsables de su producción en los procesos de dispersión, concentración, scavenging de la atmósfera. Además, se emplearan diferentes técnicas estadísticas con el objetivo de proporcionar una mejor interpretación de los resultados que nos permita identificar aquellas que sean más útiles a las hora de explicar el comportamiento de este radio-trazador atmosférico. Se tratará de proponer algún modelo predictivo de evolución de este radio-trazador en una atmósfera superficial urbana basado en los parámetros meteorológicos críticos que determinan su comportamiento. Además se estudiara la influencia ejercida por la actividad solar en la variación de la concentración de actividad de  $^7\text{Be}$  en las capas bajas de la atmósfera durante el ciclo solar 23.



***2. Evaluar el impacto que tuvo el accidente nuclear de Fukushima en el Sur-Este de la Península Ibérica.***

Se identificará el movimiento de la nube radiactiva mediante el análisis de conglomerado de retro-trayectorias de aire a través del programa HYSPLIT, y el rol que tuvo en las concentraciones de actividad que alcanzaron al sureste español. Con el objetivo de evaluar el riesgo radiológico que supuso el accidente, se analizará la presencia de productos de fisión en diferentes tipos de muestras naturales (aerosoles atmosféricos, lluvias, vegetales, derivados lácteos etc.) y se determinará la transferencia de radioisótopos entre las diferentes matrices analizadas. Finalmente, se establecerá el riesgo que supuso para la población la exposición a la nube radiactiva procedente de Fukushima.

***3. Evaluar el impacto radiológico de los radiofármacos excretados por los pacientes que han sido sometidos a tratamientos terapéuticos o de diagnósticos en los servicios de medicina nuclear.***

En este objetivo, se estudiara el riesgo potencial, desde el punto de vista radiológico de los vertidos de los Hospitales con servicio de Medicina Nuclear al sistema de alcantarillado. Se tratará de caracterizar e identificar en dichos vertidos la presencia de los radionucleidos utilizados en medicina nuclear y que son liberados al medio ambiente a través de las excretas de los pacientes. Con este estudio, se pretende saber si los vertidos tienen niveles de radiactividad significativos que suponga un riesgo para los trabajadores del sector, y si sería necesario modificar los protocolos de los vertidos que actualmente se aplican en estas instalaciones radiactivas.



## Bibliografía

1. Consejo de Seguridad Nuclear (CSN): Glosario. (2012). [http://www.csn.es/index.php?option=com\\_glosario&view=entries&Itemid=58](http://www.csn.es/index.php?option=com_glosario&view=entries&Itemid=58)(=es
2. Consejo de Seguridad Nuclear (CSN): Radiaciones Naturales. (2012). [http://www.csn.es/index.php?option=com\\_content&view=article&id=130&Itemid=135](http://www.csn.es/index.php?option=com_content&view=article&id=130&Itemid=135)(=es
3. Gallego Díaz, E.: Radiaciones Ionizantes y Protección Radiológica.
4. UNSCEAR: Sources and effects of ionizing radiation. General Assembly with Scientific Annexes Volume I, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, New York (2010)
5. Consejo de Seguridad Nuclear (CSN): Programas de vigilancia radiológica ambiental Resultados 2010. Técnico 30, CSN, Madrid (2011)
6. Comunidad de Madrid: Capítulo I. Atmósfera. In Ambiental, D., ed. : El medio ambiente en la comunidad de Madrid 1999-2000. Dirección General de Promoción y Disciplina Ambiental, Madrid (2003)
7. Domínguez López, D.: Caracterización y comportamiento del ozono y los óxidos de nitrógeno en Andalucía occidental. Universidad de Huelva, Huelva (2009)
8. National Aeronautics and Space Administration (NASA): Goddard Space Flight Center. In: GISS Institute on Climate and Planets. <http://icp.giss.nasa.gov/research/ppa/1997/reyes/>
9. Papastefanou, : Chapter 1. Atmospheric aerosol particles. In : Radioactive in the Environment 12. ELSIEVER (2008)
10. Warneck, P.: Chemistry of the natural atmosphere. Academic Press, San Diego (1988)
11. Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Salvador, J., Gibbons, W.: Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. Atmospheric Environment 40, 6791-6803 (2006)
12. Aguedo Morales, A. A.: Problemática medioambiental de las canteras de materiales de construcción en Lima. Universidad Nacional de Ingeniería, Lima (2008)
13. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): Climate Change 2007: The Physical Science Basis. (2007)
14. Titos, G., Foyo-Moreno, I., Luyamani, H., Querol, X., Alastuey, A., Alados-Arboledas, L.: Optical properties and chemical composition of aerosol particles at an urban location: An estimation of the aerosol mass scattering and absorption



- efficiencies. *Journal of Geophysical Research* 117(D04206) (2012)
15. Whitby, K. T.: Aerosol formation in urban plumes. *Annals of the New York Academy of Sciences* 338, 258-275 (1980)
  16. Langner, J., Rodhe, H., Crutzen, P. J., Zimmermann, P.: Anthropogenic influence on the distribution of tropospheric sulphate aerosol. *Nature* 359, 712-716 (1992)
  17. World Climate Programme (WCP): A preliminary cloudless standard atmosphere for radiation computation. WCP- 112, WMO/TD 24, Ginebra (1986)
  18. Papastefanou, C.: Chapter 2. Radioactive aerosols. In : *Radioactive in the Environment* 12. ELSIEVER (2008)
  19. Kotrappa, P., Bhintin, D. P., Dhandayutham, R.: Diffusion sampler useful for measuring diffusion coefficients and unattached fraction of radon and thoron decay products. *Health Physics* 29, 155-162 (1975)
  20. Sykora, I., Froehlich, K.: Chapter 3. Radionuclides as Tracers of Atmospheric Processes. In : *Radioactive in the Environment* 16. ELSIEVER (2010)
  21. Balkanski, Y. J., Jacob, D. J., Gardner, G. M., Graustein, W. C., Turekian, K. K.: Transport and residence times of tropospheric aerosols inferred from a global threedimensional simulation of  $^{210}\text{Pb}$ . *Journal of Geophysical Research*(98), 20570–20586 (1993)
  22. Porstendörfer, J.: Properties and behaviour of radon and thoron and their decay products in the air. *Journal of Aerosol Science* 25, 219-263 (1994)
  23. Sousa Rodríguez, E.: Fracciones Inhalable, Torácica y Respirable.
  24. López Peñalver, J. J.: Optimización de los Métodos de Medida en un Contador Proporcional Resultados y Análisis en un Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental. Universidad de Granada, Granada (2006)
  25. Paschoa, Steinhäusler, : Chapter 4. Cosmic Radiation, Including its Effects on Airline Crew, Frequent Flyers, and Space Travel. In : *Radioactivity in the Environment* 17. Elsevier (2010)
  26. Cernuda, Crespo Rocas, D.: Rayos Cósmicos y Materia Oscura en el experimento AMS.
  27. NASA In: COSMICOPIA. (2012). <http://helios.gsfc.nasa.gov/cosmic.html>
  28. Fernández de Aldecoa, J. C.: Radiación natural en aire y suelos de las islas Canarias occidentales. Universidad de la Laguna, La Laguna (2008)
  29. Masarik, : Chapter 1 Origin and Distribution of Radionuclides in the Continental Environment. In : *Radioactivity in the Environment* 16. Elsevier (2010)

30. Grieder, P. K. F.: Chapter 6 – Heliospheric Phenomena. In : Cosmic Rays at Earth. Elsevier (2001)
31. Benestad, R. E.: Solar Activity and Earth's Climate. Springer, Chichester (2006)
32. Feely, H. W., Larsen, R. J., Sanderson, C. G.: Factors that cause seasonal variations in Beryllium-7 concentrations in surface air. *Journal of Environmental Radioactivity* 9, 223–249 (1989)
33. Baeza, A. et al.: Analysis of the temporal evolution of atmospheric  $^7\text{Be}$  as a vector of the behaviour of other radionuclides in the atmosphere. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 207(2), 331–344 (1996)
34. Lal, D., Baskaran, M.: Chapter 28 Applications of Cosmogenic Isotopes as Atmospheric Tracers. In : Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Springer (2011)
35. Gray, L. J. et al.: Solar influence on climate. *Reviews of Geophysics* 4(48), RG4001 (2010)
36. Everest, D. A.: The Chemistry of Beryllium. Elsevier, Nueva York (1964)
37. Gosse, J. C., Phillips, F. M.: Terrestrial in situ cosmogenic nuclides: Theory and application. *Quaternary Science Reviews* 20, 1475–1560. (2001)
38. Holman, H. J. et al.:  $^{10}\text{Be}$ : Half-life and AMS standards. *Nuclear Instrument and Methods Physics Research B* 29, 32–36 (1987)
39. Kathren, R. R.: Radioactivity in the environment: sources, distribution and surveillance. Harwood academic publishe GmbH, Amsterdam (1984)
40. Lal, , Peters, B.: Cosmic ray produced radioactivity on the Earth. *Handbuch der Physik*, XLVI/2. Springer-Verlag, New York
41. MANCILLA BASCUÑÁN, H. B.: Erosión en parcelas experimentales y redistribución de suelo mediante la concentración de  $^7\text{Be}$ . Universidad Austral de Chile, Valdivia (2006)
42. Papastefanou, C., Ioannidou, A.: Aerodynamic size association of  $^7\text{Be}$  in ambient aerosols. *Journal of Environmental Radioactivity* 26, 273–282 (1995)
43. Bezuglov, M. V. et al.: Photonuclear Channel of  $^7\text{Be}$  Production in the Earth's Atmosphere. *Physics of Atomic Nuclei* 75(4), 393–397 (2012)
44. Bezuglov, M. V., Malyshevsky, S. V., Fomin, G. V.: Photonuclear production of cosmogenic beryllium-7 in the terrestrial atmosphere. *PHYSICAL REVIEW C* 86, 024609 (2012)
45. Bondietti, E. A., Papastefanou, C., Rangarajan, C.: Aerodynamic size associations of natural radioactivity with ambient aerosols. In : Radon and Its Decay Products:



- Occurrence, Properties, and Health Effects, Washington, vol. 331, pp.377-397 (1987)
46. Ioannidou, A.: Activity size distribution of  $^7\text{Be}$  in association with trace metals in the urban area of the city of Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment* 45, 1286-1290 (2011)
  47. Bondietti, E. A., Brantley, , Rangarajan, C.: Size distributions and growth of natural and Chernobyl-derived submicron aerosols in Tennessee. *Journal of Environmental Radioactivity* 6(2), 99-120 (1988)
  48. Wallbrink, , Murray, A. S.: Fallout of  $^7\text{Be}$  in south eastern Australia. *Journal of Environmental Radioactivity* 25, 213-228 (1994)
  49. Dibb , J. E.: Beryllium-7 and lead-210 in the atmosphere and surface snow over the Greenland ice sheet in the summer of 1989. *Journal of Geophysical Research* 95(D13), 22407-22415 (1990)
  50. Ali, N., Khan, E. U., Akhter, P., Khatt, N. U., Khan, F., Rana, M. A.: The effect of air mass origin on the ambient concentrations of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in Islamabad, Pakistan. *Journal of Environmental Radioactivity* 102, 35-42 (2011)
  51. Kulana, A., Aldahana, A., Possnerb, G., Vinters, I.: Distribution of  $^7\text{Be}$  in surface air of Europe. *Atmospheric Environment* 40, 3855-3868 (2006)
  52. Cristina Carvalho, A., Reis, M., Silva, L., Madruga, M. J.: A decade of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  activity in surface aerosols measured over the Western Iberian Peninsula. *Atmospheric Environment* 67, 193-202 (2013)
  53. Young, J. A., Silker, W. A.: Aerosol deposition on the Pacific and atlantic oceans calculated from  $^7\text{Be}$  measurements. *Earth Planetary Science Letter* 50, 92-104 (1980)
  54. Kaste, J. M., Norton, S. A., Hess, C.: Enviromental chemistry of  $^7\text{Be}$ . *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 50, 271-289 (2002)
  55. Dutkiewicz, V. A., Husain, L.: Determination of stratospheric ozone at ground level using  $^7\text{Be}$ /ozone ratios. *Journal of Geophysical Research* 90(D3), 5783-5788 (1985)
  56. Walling, D. E., He, Q., Blake, W.: Use of  $^7\text{Be}$  and  $^{137}\text{Cs}$  measurements to document short and medium-term rates of water-induced soil erosion on agricultural land. *Water Research* 35, 3865-3874 (1999)
  57. Blake, W. H., Walling , D. E., He, Q.: Fallout beryllium-7 as a tracer in soil erosion investigations. *Applied Radiation and Isotopes* 51(5), 599-605 (1999)
  58. Sepulveda, A. et al.: Use of  $^7\text{Be}$  to document soil erosion associated with a short period of extreme rainfall. *Journal of Environmental Radioactivity* 99, 35-49 (2008)



59. Schuller, P. et al.: Use of beryllium-7 to document soil redistribution following forest harvest operation. *Journal of Environmental Quality* 35, 1756– 1763 (2006)
60. Viezee, W., Singh, H. B.: The distribution of <sup>7</sup>Be in the troposphere: applications on stratospheric/tropospheric air exchange. *Geophysical Research Letters* 7, 805-808 (1980)
61. Gold, S. et al.: Measurements of naturally occurring radionuclides in air. In : *The natural radiation environment* University of Chicago Press, Chicago (1964)
62. Du, , Zhang, J., Baskaran, M.: Chapter 16 Applications of Short-Lived Radionuclides (<sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb, <sup>210</sup>Po, <sup>137</sup>Cs and <sup>234</sup>Th) to Trace the Sources, Transport Pathways and Deposition of Particles/Sediments in Rivers, Estuaries and Coasts. In : *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. SPRINGER (2011)
63. Ioannidou, A., Papastefanou, C.: Precipitation scavenging of <sup>7</sup>Be and <sup>137</sup>Cs radionuclides in air. *Journal of Environmental Radioactivity* 85, 121-136 (2006)
64. Alonso Hernández , C. M. e. a.: Reconstruction of <sup>137</sup>Cs signal in Cuba using <sup>7</sup>Be as tracer of vertical transport processes in the atmosphere. *Journal of Environmental Radioactivity* 75, 133–142 (2004)
65. Ioannidou, A.: <sup>7</sup>Be aerosols and their deposition on the sea: a possible method to estimate trace metals deposition on the sea. *Journal of Environmental Radioactivity* 108, 29-32 (2012)
66. Hedfors, J., Aldahan, A., Possnert, G.: Clouds and beryllium-7. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268, 1129–1134 (2010)
67. IES María Zambrano: <http://www.iesmariazambrano.org/>. In: *Energía Nuclear*. <http://www.iesmariazambrano.org/Departamentos/flash-educativos/nuclear.swf>
68. CSN: Consejo de Seguridad Nuclear. In: *Infografía - Ciclo del combustible nuclear*. [http://www.csn.es/index.php?option=com\\_content&view=article&id=13451:el-ciclo-del-combustible-nuclear-&catid=46:infografias&Itemid=62](http://www.csn.es/index.php?option=com_content&view=article&id=13451:el-ciclo-del-combustible-nuclear-&catid=46:infografias&Itemid=62)
69. Illán Oviedo , : *Cuadernos FIE Energía nuclear. Breve historia de una polémica*.
70. Omicrono: Omicrono. In: *60 años de centrales nucleares en el mundo*. (2011). <http://www.omicrono.com/2011/05/60-anos-de-centrales-nucleares-en-el-mundo/>
71. ANAV : *Associació Nuclear Ascó - Vandellòs II, A.I.E.* In: *La energía nuclear en el mundo*. (2012). [http://213.27.212.87/anav/index.php?option=com\\_k2&view=item&layout=item&id=118&Itemid=18](http://213.27.212.87/anav/index.php?option=com_k2&view=item&layout=item&id=118&Itemid=18)es
72. International Atomic Energy Agency (IAEA): <http://www.iaea.org>. In: *IAEA | PRIS*. (2013). <http://www.iaea.org/pris/>



73. Browne, E., Firestone, R. B.: Table of Radioactive Isotopes. John Wiley and Sons (1986)
74. Bondietti, E. A., Brantley, J. N.: Characteristics of Chernobyl radioactivity in Tennessee. *Nature* 322, 313-314 (1986)
75. Bondietti, E., Brantley, J. N., Rangarajan, C.: Size distributions and growth of natural and Chernobyl-derived submicron aerosols in Tennessee. *Journal of Environmental Radioactivity* 6, 99-120 (1988)
76. Glasstone, S., Dolan, P. J.: The Effect of Nuclear Weapons. U.S., Department of Defense, Springfield (1977)
77. Jost, D. T., Gaggeler, H. W., Baltensperger, U., Zinder, B., Haller, P.: Chernobyl fallout in size-fractionated aerosol. *Nature* 324, 22-23 (1986)
78. Seinfeld, J. H.: Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. Wiley, Nueva York (1986)
79. Kauppinen, E. I., Hillamo, R. E., Aaltonen, S. H., Sinkko, K. T. S.: Radioactivity size distributions of ambient aerosols in Helsinki, Finland, during May 1986 after the Chernobyl accident: Preliminary report. *Environmental Science and Technology* 20, 1257-1259 (1986)
80. International Atomic Energy Agency (IAEA): INES - Escala Internacional de Sucesos Nucleares y Radiológicos.
81. El País: El País Internacional. In: Los accidentes nucleares más graves de la historia. (2011).  
[http://internacional.elpais.com/internacional/2011/03/12/actualidad/1299884412\\_850215.html](http://internacional.elpais.com/internacional/2011/03/12/actualidad/1299884412_850215.html)
82. Smashinglists: Smashinglists Top 10 Lists Top Ten Lists. In: 10 Worst Nuclear Accidents/Disasters in History. (2011). <http://www.smashinglists.com/worst-nuclear-accidents-disasters-in-history/2/>
83. Freeman, A.: Take Part Environment. In: 11 Worst Nuclear Accidents. (2012). <http://www.takepart.com/photos/11-worst-nuclear-accidents>
84. Fernández Barrio, F.: Infobae. América. In: Los peores desastres nucleares de la historia. <http://america.infobae.com/notas/20676-Los-peores-desastres-nucleares-de-la-historia>
85. IRSN Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire: Fukushima, one year later Initial analyses of the accident and its consequences.
86. Azorín Nieto, J.: El accidente nuclear de Fukushima-Daiichi, Japón. *ContactoS* 80, 12-17 (2011)



87. Repères The IRSN newsmagazine: Special Report Fukushima, First Lessons Learned.
88. Baba, M.: Fukushima accident: What happened? Radiation Measurements (2013)
89. TANAKA, S.-i.: Accident at the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Stations of TEPCO —Outline & lessons learned—. Proceedings of the Japan Academy, Ser. B, Physical and Biological Sciences 88 (2012)
90. The National Diet of Japan: The official report of The Fukushima Nuclear Accident Independent Investigation Commission.
91. CSN: www.csn.es. In: Accidente en Fukushima, Vigilancia Radiológica Ambiental en España (2011).  
[https://www.csn.es/index.php?option=com\\_content&view=article&id=17270&Itemid=755](https://www.csn.es/index.php?option=com_content&view=article&id=17270&Itemid=755) es
92. Baeza, A. et al.: Influence of the Fukushima Dai-ichi nuclear accident on Spanish environmental radioactivity levels. Journal of Environmental Radioactivity 114, 138-145 (2012)
93. Lozano, R. L. et al.: Radioactive impact of Fukushima accident on the Iberian Peninsula: Evolution and plume previous pathway. Environment International 37, 1259-1264 (2011)
94. Masson, O. et al.: Tracking of Airborne Radionuclides from the Damaged Fukushima Dai-Ichi Nuclear Reactors by European Networks. Environmental Science & Technology 45, 7670-7677 (2011)
95. Consejo de Seguridad Nuclear (CSN): La protección radiológica en el medio sanitario. CSN, Madrid (2011)
96. Jiménez Barredo, F.: Determinación y seguimiento de  $^{131}\text{I}$ ,  $^{210}\text{Po}$  y otros radionucleidos en diferentes entornos laborales. Universidad de Valladolid (2010)
97. Soriano, B., Mendarte, L., San Martín, E.: Agentes de diagnóstico y radiofarmacia. In : Farmacia Hospitalaria. SEFH
98. Cortés-Blanco, A., Esteban Gómez, J.: Radiofármacos de uso humano: marco legal e indicaciones clínicas autorizadas en España.
99. Chapel Gómez, , Ferrer García, , Ramos Salvador, L. M., Sánchez Sánchez, : Grupo de efluentes del foro de protección radiológica en el medio hospitalario informe de actividades. Sociedad Española de Física Médica (2002)
100. editorial\_CEP: Tema 6-Medicina nuclear: radionúclidos, radiotrazadores, mecanismos de distribución y localización de los radiofármacos, técnicas de obtención de imágenes y técnicas de procesado de la información Instalaciones y



disposición de los equipos en medicina nuclear Equipos para la obtención de imágenes producidas por radiaciones gamma Protocolos de obtención de imágenes.

101. Mallol Escobar, J.: Manual de Radiofarmacia. Ediciones Díaz de Santos (2008)
102. Alfassi, Z. B., Groppi, , Bonardi, M. L., de Goejic, J. J.: On the “artificial” nature of Tc and the “carrier-free” nature of  $^{99m}\text{Tc}$  from  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  generators. Applied Radiation and Isotopes 63, 37-40 (2005)
103. Monroy-Guzmán, F., Alanís Morales, J.: Producción de radioisótopos para aplicaciones en la salud. (2010)
104. Chandía, M., Becerra, R., Avila, R. E., Silva, E., Hidalgo, H., Avila, M.:  $^{67}\text{Ga}$ -Citrato por irradiación de NATZN con protones de 18 MEV. Universidad de Chile (2004)
105. Agencia española de medicamentos y productos sanitarios: Citrato de galio ( $^{67}\text{Ga}$ ) CIS bio internacional 74 MBq/ml solución inyectable Citrato de galio ( $^{67}\text{Ga}$ ). Ministeria de Sanidad, Política Social e Igualdad
106. Ebrahimi Fakhari, : Separation and Purification of  $^{111}\text{In}$  from Irradiated Cadmium Targets by Solid Phase Extraction (SPE) Method for Medical Applications. Universidad de Philips, Marburg (2006)
107. Barquero, R., Agulla , M. M., Ruiz, A.: Liquid discharges from the use of radionuclides in medicine (diagnosis). Journal of Environmental Radioactivity 99, 1535-1538 (2008)
108. Fischer , H. W., Ulbrich, , Pittauerová, D., Hettwig, : Medical radioisotopes in the environment – following the pathway from patient to river sediment. Journal of Environmental Radioactivity 100, 1079–1085 (2009)
109. Camacho, A., Montaña, M., Vallés, I., Devesa, R., Céspedes-Sánchez, R., Serrano, I.: Temporal evolution of radionuclides in sludge from wastewater treatment plants. Journal of Radioanalytical and nuclear Chemistry 295, 297-306 (2013)
110. International Basic Safety Standards: Protection against ionizing radiation and for the safety of radiation sources. Safety Series n°115, IAEA, Viena (1996)
111. International Commission on Radiological Protection (ICRP): Recommendations of the ICRP. ICRP Publication 60, Oxford (1991)



*Experimental*



## 1. Punto de Muestreo

Nuestro laboratorio participa en la Red Densa de la REM, desde Julio de 1992, junto con los laboratorios de las universidades de Sevilla y Málaga, somos los responsables de la vigilancia radiológica del Sur de España y más concretamente nosotros nos encargamos del Sur-Este peninsular. El Laboratorio de Radioquímica y Radiología Ambiental, se ubica en Granada capital, en el departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada. Las coordenadas geográficas, con relación al meridiano de Greenwich son; Longitud: 3° 35' 44" W, Latitud: 37° 10' 50" N y Altitud: 687m.

Granada es una ciudad con cerca de trescientos mil habitantes, y con una población que aumenta sustancialmente durante el año escolar, por ser ciudad universitaria desde 1526, cuando el Emperador Carlos V reinstauró los estudios universitarios en la ciudad. Se asienta en el centro de una amplia vega establecida por los ríos Genil, Darro y Beiro, al pie de las colinas que albergan sus barrios más singulares Sacromonte, Albayzín, Alhambra y Generalife.

La ciudad, está rodeada de montañas de aproximadamente 1000 m de altitud; excepto por el este, que es el piedemonte de Sierra Nevada, el macizo montañoso con el pico más alto de la Península Ibérica, el Mulhacén de 3478.6 m. Además, está a 70 kilómetros del mar Mediterráneo y a 200 Km del continente africano. Se encuentra ampliamente abierta al oeste y, por tanto, sometida a los frentes nubosos atlánticos, que se caracterizan por la intensidad y duración de las precipitaciones en comparación con los que proceden de levante [1].

La Vega de Granada es una depresión aluvial de 200 km<sup>2</sup> de extensión, formada por los ríos anteriormente mencionados, que la convierten en un extraordinario espacio agrícola de gran fertilidad. Esta extensa llanura se encuentra encima del acuífero más importante de Andalucía, con unas reservas hídricas próximas a los 2000 Hm<sup>3</sup>, con recursos medios que oscilan entre 100 y 250 Hm<sup>3</sup>/año [2], lo que da idea de su importancia socioeconómica y su gran interés ecológico. Posee núcleos agrícolas importantes por la fertilidad de las tierras distribuidas en La Vega de Granada, que es productora de gran parte de los productos agrícolas que se consumen en la región.





## 1.1. Características Climatológicas

El clima de Granada viene condicionado por su posición geográfica, su orografía y su proximidad al mar. Sierra Nevada, crea una barrera que dificulta la influencia de las brisas marítimas, y por tanto, el clima que afecta a la depresión de Granada tiene un claro matiz mediterráneo-continental. Su ubicación geográfica, la sitúa entre las regiones climáticas atlántica y mediterránea, de ahí que se den situaciones caracterizadas por frío y humedad, frente a situaciones cálidas y secas. Con dos estaciones extremas verano e invierno.

El invierno se caracteriza por ser una estación larga, fría y con frecuentes heladas, que habitualmente transcurre desde Noviembre hasta Marzo. Por otra parte, el verano también posee una por su larga duración, Junio – Septiembre, con altas temperatura y baja humedad relativa. Sin embargo, las estaciones intermedias, otoño y primavera, son cortas y actúan solo de mera transición entre las dos estaciones predominantes [3]. La humedad relativa puede variar, a lo largo del año, entre un 32% en verano a un 87% en invierno y la temperatura media oscila entre unas máximas de 40 °C y mínimas de 5 °C aproximadamente, con una media anual de 15 °C [1,3]. Otras características típicas de la climatología de Granada son la escasez de fuertes vientos que se ven atenuados por la barrera montañosa de Sierra Nevada, sequía estival con baja humedad relativa, precipitaciones equilibrada el resto del año (oscilan entre 450 y 600 mm), muchas horas de sol, mucho tráfico, intrusiones Saharianas y aparición de frecuentes inversiones térmicas en invierno y primavera.

## 2. Procedimientos de Muestreo

### 2.1. Sistema de Captación de Aerosoles Atmosféricos

La toma de aerosoles se ha diseñado cumpliendo los criterios descritos por el CSN, en su procedimiento 1.7 [4], con el objetivo de evaluar la calidad radiológica del aire de la ciudad de Granada. La toma de muestra se ha hecho semanalmente de manera continua. En los muestreos realizados en esta Tesis Doctoral, se han usado dos sistemas de captación de la marca RADECO, modelos AVS-28A y AVS-60A.

En la Tabla II.1, se recogen las principales características técnicas de ambos equipos y los periodos de funcionamiento de cada una de ellas.



Tabla II.1. Principales características técnicas de las bombas de aspiración empleadas ([www.radecoinc.com](http://www.radecoinc.com)).

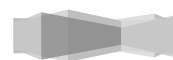
	AVS-28A	AVS-60A
<b>Periodo</b>	1993 – Nov 2006	Nov 2006 - Actualidad
<b>Flujo</b>	15 - 85 L/min	25 – 225 L/min
<b>Caudal promedio</b>	≈ 500 m <sup>3</sup>	≈ 800 m <sup>3</sup>
<b>Precisión Rotámetro</b>	5%	5%
<b>Contador tiempo</b>	Digital 0 - 9999.9 horas	Digital 0 - 9999.9 horas
<b>Totalizador</b>	0 - 99999.999 m <sup>3</sup>	0 - 99999.999 m <sup>3</sup>

La bomba está provista de una cabeza captora, de la marca SAIC-RADECO, modelo 2500-46 de 47 mm de diámetro, en la parte superior está ubicado el portamuestras donde se coloca el filtro para colectar las partículas de polvo y, en la parte inferior, se encuentra el portamuestras para los cartuchos de carbón activo, en los que se adsorben los gases, Figura II.1. Con esta disposición se evita que las partículas de polvo alcancen el cartucho de carbón activo [5]. Para la retención de las partículas de polvo se han utilizado filtros de celulosa de 47 mm de diámetro, marca MILLIPORE, con eficiencia de retención próxima al 100% para partículas de tamaño superior a 0.8 micras, Figura II.1. Los gases se han recogido en filtros de cartucho, de 5.8 cm de diámetro y 2.6 cm de espesor. Estos filtros de cartucho están provistos de carbón activo para la retención de los gases. En las condiciones de muestreo utilizadas, los fabricantes estiman que la eficiencia de retención es aproximadamente del 97% para la retención de los Radio-yodos en los filtros de cartucho utilizados.



Figura II.1. Filtros y componentes del sistema de captación de aerosoles.

La bomba modelo AVS-28A, durante su vida útil, se ubicó en el Laboratorio de Radioquímica y Radiología Ambiental, donde se le acopló un prolongador de unos 4 metros de longitud, colocándose en su extremo la cabeza captora provista de una cubierta protectora para evitar que se mojara con la lluvia (Figura II.2) [5]. En



cambio, la bomba modelo AVS-60A, se instaló en las inmediaciones del laboratorio, en el interior de una garita meteorológica, con objeto de protegerla de las inclemencias externas del tiempo y está situada a metro y medio del nivel del suelo para evitar problemas de resuspensión de partículas de polvo, Figura II.2.



*Figura II.2. Ubicación de los equipos de captación de aerosoles.  
Izquierda AVS-28A [5]; Derecha AVS-60A.*

## **2.2.Sistema de Captación de Agua de Lluvia**

El sistema de captación de agua de lluvia, utilizado en el Capítulo VI, para la determinación de los radionucleidos procedentes del accidente nuclear de Fukushima en agua de lluvia, se encuentra ubicado en la terraza de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada. Tal y como se muestra en la Figura II.3, el equipo consiste en una batea de acero inoxidable de un metro cuadrado de superficie (80 x 125 cm) y 10 cm de alto [6]. La batea está colocada sobre unos soportes de hierro a diferentes alturas con objeto de conseguir que la pendiente sea la misma en todos los sentidos, y así conseguir que el agua circule en el sentido de la salida hacia el sistema de almacenaje [6]. Además, toda la estructura se soporta sobre unos bloques de hormigón, garantizando la sujeción del sistema.

Una vez que alcanza la salida, el agua recolectada es conducida por una tubería de 10 m de longitud aguas abajo hasta un bidón de polietileno de 50 L, donde se almacena durante el periodo de muestreo en el propio laboratorio, protegiendo así



al bidón de las inclemencias climatológicas. El sistema de captación utilizado proporciona la deposición atmosférica total, tanto por el arrastre de la lluvia como el ocasionado por la deposición gravitatoria o seca, ya que la batea colectora está de manera ininterrumpida en contacto con la atmósfera.



*Figura II.3. Batea de recolección de muestra de agua de lluvia, tanto deposición seca como húmeda.*

Las muestras de agua de lluvia se recogieron semanalmente de manera continua, coincidiendo el periodo de recolección con el de captación de los aerosoles atmosféricos. De esta manera, se facilita la interpretación de los resultados, y la evaluación de la transferencia de radionucleidos de una matriz a otra, ya que ambos muestreos están sujetos a las mismas condiciones meteorológicas.

### **2.3.Sistema de Captación de las Aguas Residuales de los Hospitales**

El muestreo de las aguas residuales de los hospitales se describirá en el Capítulo VII, este se realizó con la ayuda y supervisión de Emasagra (Empresa de Aguas de Granada). Se llevó a cabo a la salida de dos hospitales públicos con servicio de medicina nuclear, concretamente, los Hospitales Ruiz de Alda y el Clínico. Las muestras fueron tomadas en el punto de control de ambos hospitales en las arquetas correspondientes a la evacuación de los hospitales al sistema municipal de alcantarillado. Ante la imposibilidad de utilizar sistemas automáticos de muestreo, debido al tamaño de las arquetas muestreadas, se optó por un sistema artesanal de recolección de las muestras, tal y como se muestra en la Figura II.4.





*Figura II.4. Muestreo de los vertidos de los Hospitales a la Red de Alcantarillado Municipal.*

### **3. Preparación de las Muestras**

#### **3.1. Radionucleidos Estudiados**

Una vez recolectadas las diferentes muestras utilizadas en esta memoria, a su llegada al laboratorio, se identificaron y se registraron cumpliendo las indicaciones del manual de calidad del laboratorio. Además, se almacenaron en las condiciones óptimas para garantizar en todo momento la estabilidad de las mismas. Como ya se desarrolló en la presentación, esta memoria recoge el estudio radiológico realizado en diferentes matrices con objeto de conocer su contenido en radionucleidos y determinar su posible impacto medioambiental. Por eso, a modo de resumen en la Tabla II.2 se muestra los principales radionucleidos que se han estudiado, su origen y sus características Radioquímicas más relevantes.

Dependiendo del tipo de matriz o del radionucleido objeto de estudio, ha sido o no necesario llevar a cabo pre-tratamientos o acondicionamiento de la muestra antes de su medida, e incluso en algunos casos como la determinación de  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  y  $^{90}\text{Sr}$ , ha sido necesario realizar separaciones radioquímicas para eliminar los interferentes. Puesto que uno de los problemas que podemos encontrarnos a la hora de determinar ciertos radionucleidos presentes en el medio ambiente, es precisamente que sus concentraciones se encuentran en niveles muy bajos, siendo en ocasiones,



extremadamente difícil discriminar entre las emisiones de la muestra y el fondo ambiental. Por lo que es necesario utilizar técnicas dotadas de eficientes sistemas de reducción del fondo que unidas a metodologías radioquímicas adecuadas permitan poder hacer un seguimiento de los radionucleidos estudiados.

Tabla II.2. Principales características radioquímica de los radionucleidos estudiados en la presente Tesis Doctoral.

Isótopo	Z	Vida media	Emisión	Energía (KeV)	Yield (%)	Origen
$^3\text{H}$	1	12.3 años	$\beta^-$	18.6	100	Medicina Investigación
$^7\text{Be}$	4	53.3 días	C.E. ( $\gamma$ )	477.6	10.4	Cosmogénico Cosmogénico
$^{14}\text{C}$	6	5730 años	$\beta^-$	156.5	100	Medicina Investigación
				93.3	39.2	Cosmogénico
$^{67}\text{Ga}$	31	78.2 horas	C.E. ( $\gamma$ )	184.6	21.2	Medicina
				330.2	16.8	
$^{99\text{m}}\text{Tc}$	43	6.0 horas	T.I. $\beta^-$ ( $\gamma$ )	142.7	89.0	Medicina
				171.3	90.0	
$^{111}\text{In}$	49	67.9 horas	C.E. ( $\gamma$ )	245.4	94.0	Medicina
				284.3	6.1	Medicina
$^{131}\text{I}$	53	8.0 días	$\beta^-$ ( $\gamma$ )	364.5	81.7	Explosiones y Accidentes nucleares
				636.5	7.2	
				604.7	97.6	
$^{134}\text{Cs}$	55	2.0 años	C.E. $\beta^-$ ( $\gamma$ )	795.8	85.4	Explosiones y Accidentes nucleares
$^{137}\text{Cs}$	55	30.1 años	$\beta^-$ ( $\gamma$ )	661.6	85.2	Explosiones y Accidentes nucleares

T.I. (Transición Isomérica); C.E. (Captura Electrónica)

Fuente: [7], <http://ie.lbl.gov/toi/nucSearch.asp>.



A continuación se describirá brevemente los procedimientos utilizados para la separación radioquímica de  $^3\text{H}$  y  $^{14}\text{C}$ . Para la detección del  $^{90}\text{Sr}$  en las muestras de agua se ha seguido el procedimiento propuesto por el CSN y se ha determinado a través del equilibrio secular con su descendiente el  $^{90}\text{Y}$  en muestras de agua. Posteriormente se midió en un contador proporcional  $\alpha/\beta$  de bajo fondo.

### 3.2. Separación Radioquímica de $^3\text{H}$ en Agua

- 1) Se parten de  $250\text{ cm}^3$  de la muestra de agua previamente filtrada con fibra de vidrio. En un vaso de precipitado y con agitación magnética se le adiciona  $\text{MnO}_4^-$  para oxidar la materia orgánica disuelta. Tras 15 minutos de agitación, se filtra si se observa que hay precipitado. Repetir este paso hasta no observar precipitado
- 2) Se destila la disolución filtrada. Para ello, se coloca en un matraz aforado de forma esférica (500 mL), de acuerdo con el siguiente montaje para su destilación Figura II.5.

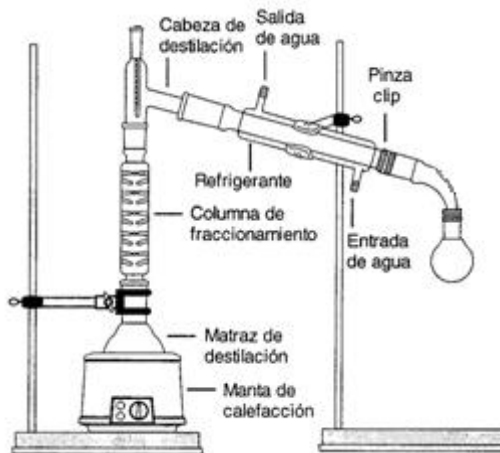


Figura II.5. Esquema de destilación.

- 3) Se rechaza el 25% del destilado inicial, y se recoge aproximadamente el 50% del volumen destilado. Si la alícuota destilada posee tonalidad lila, resultado del exceso del permanganato adicionado, será necesario volver al paso 2) para repetir la destilación con esta nueva alícuota. Así se evita tener problemas de extinción por color a la hora de medir la muestra por



centelleo líquido. Esta secuencia se repite hasta obtener una disolución incolora.

- 4) Se toman 10 mL de la muestra destilada e incolora y se mezcla con 10 mL de disolución centelleadora (Insta-gel) en un vial de centelleo líquido. A continuación, se agita el vial con objeto de que el cóctel de centelleo y la muestra formen una disolución homogénea.
- 5) Finalmente, se identifica la muestra y se deja el vial en oscuridad durante un tiempo mínimo de ocho horas antes de su medida.

### 3.3. Separación Radioquímica de $^{14}\text{C}$ en Aguas

- 1) Hay que determinar el volumen de agua de partida para realizar el análisis, teniendo en cuenta el contenido en carbonato y bicarbonato presentes en el agua a tratar y determinados previamente por métodos químicos convencionales. Como criterio de selección se usa la cantidad de agua necesaria para obtener una concentración de precipitado equivalente a 3 mM de  $\text{CO}_2$  (para que la auto absorción de las partículas beta de la muestra sea la misma en todas las muestras problemas). El volumen se calcula a partir de la ecuación;

$$V = \frac{3\text{mM}}{(\text{mmol/ml})_{\text{CO}_3^{2-}} + (\text{mmol/ml})_{\text{HCO}_3^-}}$$

Finalmente, es conveniente coger un volumen de muestra de agua que sea aproximadamente un 20% mayor de la calculada, ya que, en la muestra de agua, puede haber además otros aniones como: silicato, borato, hidróxido, y sulfatos, los cuales también precipitarán con el bario.

- 2) Se parte de la cantidad de agua calculada en el paso anterior, previamente filtrada con fibra de vidrio. Se le ajusta el pH con NaOH (1M), libre de carbonatos, hasta un  $\text{pH} > 12$ , para favorecer así la formación del carbonato de bario.
- 3) Se adiciona  $\text{BaCl}_2$  (200 gr/L), hasta que precipite todo el carbonato de la muestra, se agita unos 4 ó 5 min, para evitar que precipite el bario con el  $\text{CO}_2$  atmosférico. Se filtra para recoger en el filtrado el  $\text{BaCO}_3$ , que será la forma de precipitar el posible  $^{14}\text{C}$  que tuviera la muestra. Al filtrado se le





agrega unas gotas de disolución de  $\text{BaCl}_2$ , para verificar que han precipitado todos los carbonatos.

- 4) Se deja secar el precipitado y una vez seco se transfiere el precipitado de  $\text{BaCO}_3$  a un vial de centelleo líquido de 20 mL. A continuación, se adiciona 10 mL de agua bidestilada y otros 10 mL de disolución centelleadora (Insta-gel). Se agita el vial hasta obtener una disolución homogénea.
- 5) Finalmente, se identifica la muestra y se deja el vial en oscuridad durante un tiempo mínimo de ocho horas antes de su medida.

## 4. Espectrometría Gamma

### 4.1. Introducción

La principal técnica de análisis radiométrico empleada para la caracterización radiológica de las muestras analizadas en esta Tesis Doctoral ha sido la espectrometría gamma. Los rayos gamma son ondas electromagnéticas, emitidos por los núcleos como resultado del reajuste energético de éstos después de una emisión alfa y/o beta; aunque también pueden ser emitidos de forma directa, en una transición isomérica, sin que haya tenido lugar una emisión previa.

Las energías e intensidades de los rayos gamma emitidos por un determinado radionucleido son característicos de él, y determinan su esquema de desintegración. Esta propiedad junto con su período de semidesintegración se utiliza para identificar a cada radionucleido de forma unívoca. Sin embargo, la energía de los fotones no es única, ya que radionucleidos diferentes pueden emitir rayos gamma de la misma energía, por lo que únicamente el espectro completo de los fotones gamma emitidos por un isótopo radiactivo nos permitirá identificarlos [5].

La detección de los rayos gammas depende, por tanto, de la interacción que tenga lugar entre el fotón generado y el material del que está hecho el detector. Los mecanismos de transferencia de energía entre las radiaciones electromagnéticas (rayos gamma y Rayos X) y la materia, se presenta en la Figura II.6 y se deben a los diferentes procesos de interacción que pueden experimentar los fotones incidentes con los átomos del detector como son [8]:



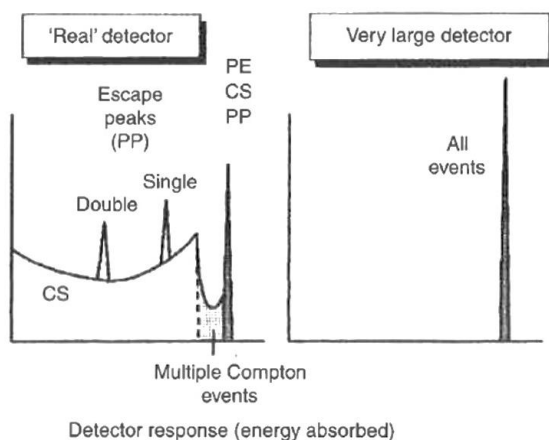


Figura II.6. Espectro característico de la altura de pulsos de la radiación gamma.

Fuente: [9].

- ✓ **Efecto fotoeléctrico;** se presenta por interacción de los fotones de baja energía con electrones internos de los átomos del detector. El fotón incidente cede toda su energía a un electrón ligado a un átomo, liberándolo con una energía igual a la del fotón incidente menos la energía de ligadura atómica del electrón. Es el proceso que interesa que ocurra en el detector y que identifica a la energía de emisión de los rayos gamma de la muestra, ya que, los fotones absorbidos por efecto fotoeléctrico depositan toda su energía en el detector, generando un fotopico correspondiente a dicha energía. El resto de procesos suponen un fondo de detección para energías menores o iguales que la del pico fotoeléctrico que hay que eliminar en la medida de lo posible para poder analizar el espectro.
  
- ✓ **Efecto Compton;** ocurre por interacción de los fotones con electrones externos de los átomos del detector. En este caso, el fotón que interacciona por este efecto Compton pierde sólo parte de su energía y es dispersado con un cierto ángulo, por tanto, sólo deja en el detector parte de su energía. Esto da lugar a la denominada zona Compton, que ocupa una amplia región del espectro, con energías inferiores a las del fotopico. Tras la dispersión, el fotón secundario puede escapar del detector sin más interacciones, o bien puede ser absorbido por efecto fotoeléctrico o sufrir una nueva dispersión Compton. Estos dos últimos casos, más probables cuanto mayor sea el detector, alteran el perfil del fondo correspondiente a una única interacción Compton y hacen que el



fotón incidente pierda más energía que la posible mediante un solo proceso Compton.

- ✓ **Creación de pares;** ocurre por interacción de los fotones con el campo nuclear de los átomos del detector. Para que se produzca este proceso es necesario que la energía del fotón incidente sea superior a  $2m_0c^2 = 1.022$  MeV ( $m_0$ , es la masa en reposo del electrón). La cual se materializa produciendo un par electrón-positrón ( $e^- , e^+$ ), que se reparten entre sí la energía inicial del fotón. Finalmente, se generan dos fotones de energía 0.511 MeV, por aniquilación del positrón.

Considerando, los procesos anteriormente descritos, el espectro de energía obtenido en el detector HPGe consistirá en un pico fotoeléctrico, centrado en su energía de desintegración, más un perfil Compton continuo a la izquierda del pico fotoeléctrico. Si la energía del fotón incidente es mayor que 1.022 MeV, los fotopicos corresponden a los fotones resultantes de las distintas aniquilaciones de los positrones con electrones de la muestra (0.511 MeV) y a los fotones emitidos en la desintegración de los radionucleido, que hayan depositado toda su energía en el detector. Los fotones que son dispersados y dejan una cantidad incompleta de energía en el detector constituyen la región Compton asociada a cada fotopico del espectro. A veces, se observa un pico en el espectro en la región de bajas energías. El cual corresponde a rayos X (energías de unos cientos keV), cuyo origen se puede encontrar en los materiales que rodean al detector que al recibir rayos gamma, se ionizan dejando vacantes en los niveles electrónicos de sus átomos. Tras este proceso, se producen transiciones de electrones de los niveles superiores a estos niveles, emitiendo rayos X con energía correspondiente a la diferencia de energía entre niveles.

El principio de funcionamiento del detector en un espectrómetro gamma puede asemejarse al de una cámara de ionización, donde el medio ionizable, en vez de un gas, consiste en un semiconductor (Ge o Si) de alta resistividad. La detección se basa en el mecanismo de transferencia par electrón-hueco, que se pueden originar de forma directa o indirecta. En la forma directa, los rayos gamma en su recorrido por el cristal de Germanio (detector), van cediendo parte de su energía a los electrones situados en la banda de valencia, los cuales pasan a la banda de conducción, creándose el correspondiente hueco en la banda de valencia. Estos pares electrón-hueco se seguirán produciendo hasta que el rayo gamma haya cedido toda su energía. Mientras que en la forma indirecta, el rayo gamma incidente produce electrones altamente energéticos que son los que depositan la energía en el



crystal y originan pares electrón-hueco [5]. En cualquier caso, los electrones fluyen en una dirección y los huecos en sentido contrario creando una corriente eléctrica. El número final de electrones colectados pueden crear un pulso electrónico, cuya amplitud es proporcional a la energía de la radiación cedida al cristal, y será esta la que determinará el número de pares electrón-hueco creado.

## 4.2. Espectrómetro Gamma

El sistema de detección usado, está formado por un detector gamma de germanio intrínseco coaxial, tipo reverse, marca CANBERRA, modelo GR-2020 7500SL, en configuración vertical, Figura II.7. Está ubicado sobre un Dewar lleno de nitrógeno líquido y en contacto con el nitrógeno mediante un dedo frío, para que el detector trabaje a la temperatura de  $-195.80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Justo debajo del detector, se ubica el preamplificador, garantizando que la temperatura de trabajo sea la misma que la del cristal de Germanio, Figura II.7.

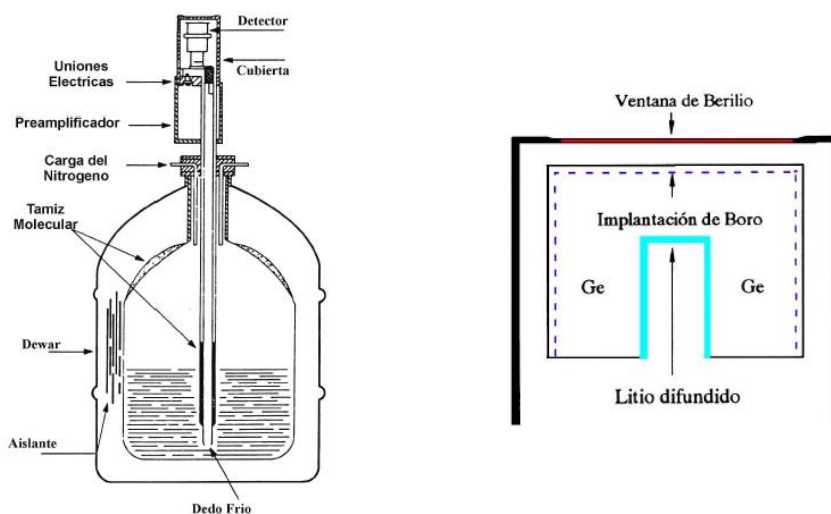


Figura II.7. Configuración del detector Gamma. Fuente: [5].

Gracias a que tanto el detector como el preamplificador trabajan a la temperatura del nitrógeno líquido, se reduce considerablemente el nivel de ruido asociado a los impulsos eléctricos generados en el detector y facilita la detección de los rayos gamma [5]. Además, así se evita la producción de pares electrón hueco por agitación térmica. El detector es un diodo de Ge con estructura P-I-N, es decir, que



posee una zona de germanio intrínseco entre una zona de tipo P y otra tipo N, Figura II.7, y que funciona como contactos de polarización. Este tipo de detectores se caracterizan por tener el electrodo de boro implantado (Tipo P) en el exterior, y el de litio difundido (Tipo N) en la zona interna [5]. Por tanto, los electrones libres de la región N se difundirán hacia la región P, sin embargo los electrones hueco lo harán en el sentido contrario.

Como consecuencia de esto, se establece una barrera de potencial entre ambas regiones que se opone al trasvase de unos y otros portadores a través de la zona de unión, originándose una región vacía de portadores, en la que se dan las condiciones apropiadas para la detección de la radiación gamma e identificación de su energía, siempre y cuando la energía haya sido totalmente absorbida en el volumen útil de detección [5]. De forma que, cuando la radiación gamma incide sobre esta región, puede crearse un par electrón-hueco, incidiendo el electrón en el ánodo y el hueco en el cátodo, de manera que los electrones y huecos colectados forman un impulso eléctrico, cuya amplitud es proporcional a la energía de la radiación incidente [10]. Para incrementar el tamaño de la barrera de potencial, en la zona de unión, se aplica exteriormente una diferencia de potencial con una polarización inversa. En nuestro caso el potencial de trabajo de la cadena electrónica es de 3950 V.

El detector posee en su parte superior una lámina de berilio, Figura II.7, de 50 mm de diámetro y espesor 0.5 mm, gracias a ella es posible medir los fotones de baja energía o Rayos X [5]. Las características del detector con el que se ha realizado las medidas de las muestras de la presente memoria son;

- ✓ **Resolución;** 1 KeV para una energía de 122.06 KeV y 2 KeV para una energía de 1332.5 KeV.
- ✓ **Eficiencia total;** 20% de la que tendría un detector de NaI(Tl) de 3 Å~ 3 pulgadas, y referida al fotopico del  $^{60}\text{Co}$ , 1332.5 KeV, realizando la medida a una distancia de 2.5 cm.
- ✓ **Relación fotopico : Compton;** 50:1.
- ✓ **Linealidad;** entre 5 KeV y 10 MeV.

Además, el detector está protegido mediante un blindaje para evitar la radiación ambiental del fondo del laboratorio, Figura II.8. Este blindaje fue diseñado por la Dra. Antonia García Camacho y el Profesor Dr. Cecilio González Gómez en 1993, y



su descripción técnica se puede consultar en la tesis doctoral *Factores condicionantes de la radiactividad medioambiental en áreas del S.E. peninsular* [6].



Figura II.8. Blindaje del Detector.

### 4.3. Cadena Electrónica Asociada

La cadena electrónica asociada al detector del equipo de espectrometría gamma, está constituido por los siguientes componentes; Fuente de Alimentación de Alta Tensión (H.V.), Preamplificador (Preamp), Amplificador Lineal de Espectrometría (Amp), Convertidor Analógico Digital (ADC), Analizador Multicanal (MCA) conectado a un ordenador. Su esquema de funcionamiento se muestra en la Figura II.9.

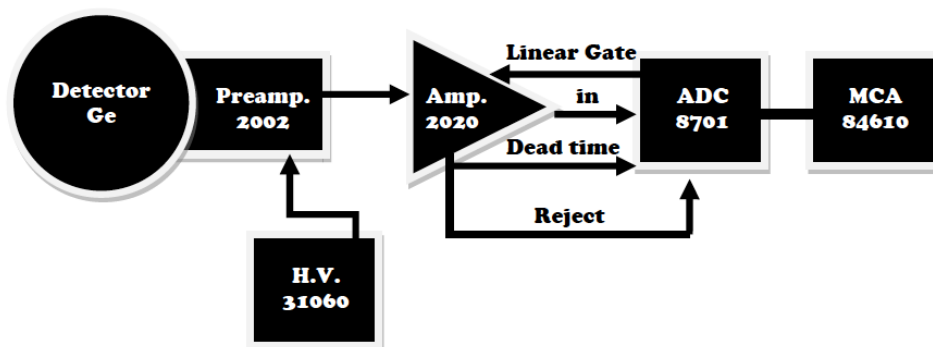


Figura II.9. Diagrama de bloques de la cadena electrónica del detector Gamma.



Cuando la radiación gamma interacciona con el detector, los pulsos de carga producidos llegan al preamplificador. Este se encuentra situado lo más cerca posible del detector, con el fin de que los impulsos eléctricos no se distorsionen y se encarga de entregar al amplificador una señal de tensión. A continuación, el amplificador modula y adecua el impulso eléctrico recibido, además de elevar el nivel de la señal entregada por el preamplificador. Una vez mejorada la señal, se envía al ADC para su tratamiento.

El ADC se encarga de clasificar los impulsos según su altura máxima, asignándoles una dirección de memoria específica en función de la amplitud, y por tanto, será el encargado de realizar la discriminación energética de los pulsos de tensión emitidos por el amplificador. A la salida del ADC se obtiene la amplitud de los impulsos codificada digitalmente, y se transfiere la información digital al analizador multicanal, MCA, que se encargará de obtener el espectro. Para ello, cada vez que le llega un impulso añade una cuenta a la dirección de memoria correspondiente a dicha amplitud. Además, el MCA controla la visualización del espectro en la pantalla, el envío de datos al disco duro, a la impresora, etc.

Finalmente, el sistema está equipado con un programa de análisis de espectros gamma Genie-2000, v.2.0, que permite la calibración de la cadena de espectrometría gamma para múltiples geometrías, además de obtener toda la información necesaria para la identificación y cuantificación de los emisores gamma presentes en la muestra analizada [11].

## **4.4. Calibración**

Como ya se comentó en la introducción de este apartado, el detector y analizador suministran una energía proporcional a la del rayo gamma detectado, pero para poder realizar la identificación de los radioisótopos responsables de la emisión, será necesario calibrar el detector en energía y eficiencia. A continuación, se explicará como se ha llevado a cabo estos procesos. Como ejemplo, para la calibración en eficiencias, se ha seleccionado la matriz de aerosoles atmosféricos, ya que ha sido la más usada en esta memoria, y la forma de trabajar es extrapolable al resto de matrices estudiadas, salvo la geometría que variará dependiendo de una u otra.

### ***4.4.1. Calibrado en Energía***

La calibración en energía tiene como objetivo establecer una relación entre la escala de canales del analizador multicanal y la energía asociada a los mismos. Los



impulsos detectados que suministra el multicanal se cuentan en canales atendiendo a su altura, previamente ajustada y amplificada por la cadena electrónica, que corresponde a la energía de emisión detectada. Para ello, se necesita utilizar una serie de fuentes patrón de diferentes energías gamma, distribuidas en un rango de energías de 0-2000 keV en 7680 canales correspondiendo a cada uno de ellos un intervalo de energías del orden de 0.2-0.3 keV por canal.

El patrón utilizado para la calibración en energías del espectrómetro gamma, se preparó en el laboratorio. En la Tabla II.3 se muestran las características del patrón, que está constituido por tres partes. Una primera plancheta de acero inoxidable de 47 mm de diámetro, a la que se le añadieron 0.11 mL de una disolución de  $^{137}\text{Cs}$  (2 mCi), 2.2 mL de una disolución de  $^{22}\text{Na}$  (2 mCi) y 4.6 mL de una disolución de  $^{60}\text{Co}$  (2 mCi) y se evaporó hasta sequedad [6]. Para cubrir la zona de bajas energías se preparó otra plancheta, a partir del residuo seco de 1 mL de una disolución patrón de  $^{241}\text{Am}$  (0.3 mCi). Además, para favorecer la formación del pico suma, 1785.5 KeV se ha usado una fuente puntual de  $^{22}\text{Na}$  (200  $\mu\text{Ci}$ ).

Tabla II.3. Características del Patrón de Calibración en Energía.

Radionucleido	Energía (KeV)	$t_{1/2}$ (años)
$^{241}\text{Am}$	59.54	$432.6 \pm 0.6$
$^{22}\text{Na}$	511.00	$2.60 \pm 0.01$
$^{137}\text{Cs}$	661.60	$30.05 \pm 0.08$
$^{60}\text{Co}$	1173.2	$5.27 \pm 0.01$
$^{22}\text{Na}$	1274.5	$2.60 \pm 0.01$
$^{60}\text{Co}$	1332.5	$5.21 \pm 0.01$
$^{22}\text{Na}$	1785.5	$2.60 \pm 0.01$

Los diferentes volúmenes de disolución añadida se calcularon para que la altura de cada uno de los picos fuera similar. Además, con el fin de conseguir que la altura entre los diferentes picos del espectro sea lo más parecida posible, la disposición geométrica de las fuentes es; Plancheta de  $^{241}\text{Am}$  - Plancheta de  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{22}\text{Na}$  y  $^{60}\text{Co}$  - Duquesa vacía - Fuente puntual de  $^{22}\text{Na}$  [6].

El tiempo de medida usado para la calibración en energía ha sido habitualmente de 240 minutos, una vez obtenido el espectro se almacena y se analiza con Genie-2000, v.2.0. De las calibraciones realizadas, a título de ejemplo, se muestra una de ellas en la Figura II.10. En el gráfico se presentan los parámetros que relacionan la energía





con; el canal máximo del fotopico, la anchura a la mitad de la altura del fotopico (FWHM) y el factor de asimetría.

Esta calibración se repite con cierta periodicidad, ya que se produce un cierto desplazamiento en la posición de los fotopicos con el tiempo. Para ello, se usa como criterio de referencia el fotopico del  $^{40}\text{K}$ , 1460.80 KeV, y se lleva a cabo el calibrado cada vez que este desplazado en  $\pm 0.8$  KeV.

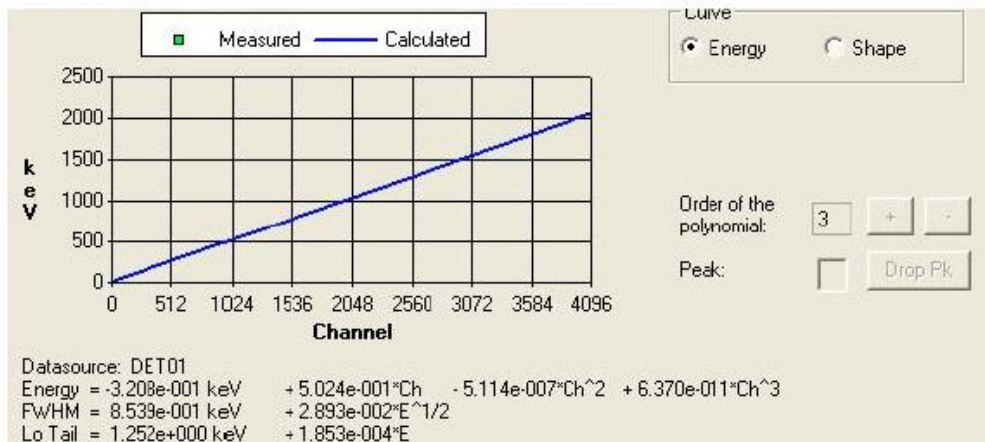


Figura II.10. Calibrado en energía.

#### 4.4.2. Calibrado en Eficiencias

Para obtener el valor de actividad de una muestra por espectrometría gamma, es necesario conocer previamente la eficiencia de detección que posee el detector de germanio, en el rango energético de trabajo. Por eso, es necesario llevar a cabo un calibrado en eficiencia que permita relacionar la actividad medida por el detector con la actividad real de la muestra. Para el calibrado en eficiencias del espectrómetro gamma multicanal, a título de ejemplo, en la Tabla II.4, se presenta las características de un filtro patrón de calibración en eficiencias utilizado durante este trabajo y que fue suministrado por el Centro de Investigación Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT).

Este patrón, tiene las mismas características y geometría que los filtros utilizados para la captación de los aerosoles atmosféricos. Está constituido por una mezcla de radionucleidos que poseen períodos de semidesintegración relativamente largos, y



en su desintegración originan emisiones gamma, que producen fotopicos bien diferenciados entre sí y repartidos en todo el rango de energías del espectro.

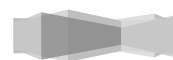
*Tabla II.4. Características del patrón de calibrado en eficiencia, geometría aerosoles.*

Radionucleido	KeV	dps	U (%) k=2	t <sub>1/2</sub>
<sup>241</sup> Am	59.54	19.20	5.0	432.6 ± 0.6 y
<sup>109</sup> Cd	88.03	6.95	5.5	461.4 ± 1.2 d
<sup>57</sup> Co	122.00	6.41	4.8	271.8 ± 0.1 d
<sup>57</sup> Co	136.50	0.803	4.5	271.8 ± 0.1 d
<sup>139</sup> Ce	165.9	3.52	4.5	137.6 ± 0.02 d
<sup>113</sup> Sn	391.70	16.80	4.2	115.09 ± 0.03 d
<sup>137</sup> Cs	661.6	72.20	4.0	30.05 ± 0.08 y
<sup>88</sup> Y	898.0	18.10	4.7	106.63 ± 0.02 d
<sup>60</sup> Co	1173.2	72.70	4.1	5.27 ± 0.01 y
<sup>60</sup> Co	1332.5	72.80	4.1	5.27 ± 0.01 y
<sup>88</sup> Y	1836.00	19.20	4.6	106.63 ± 0.02 d

Para realizar este calibrado se mide el patrón correspondiente durante 600 min para obtener su espectro. A continuación, ayudándonos por el programa Genie-2000 v.2.0, se lleva a cabo una calibración con certificado, donde el programa buscará la correlación entre los picos del espectro y las energías que aparecen en el fichero de certificado correspondiente. La eficiencia absoluta del fotopico  $\epsilon_f$ , para la energía  $E(\text{KeV})$ , se define como la probabilidad de que un fotón de esa energía, sea contabilizado en el fotopico correspondiente a dicha energía. Se ajusta mediante mínimos cuadrados ponderados a un polinomio en escala logarítmica, donde  $a_i$  representa a los coeficientes del polinomio ajustado:

$$\ln \epsilon_f = \sum a_i \cdot (\ln E)^i$$

Además, para conseguir una mayor aproximación a los puntos experimentales se divide el rango de energías en dos zonas, realizando dos curvas de calibración a partir del punto que se conoce como Crossover, que en el presente calibrado correspondió a la energía de 391.7 KeV, Figura II.11. Dicha eficiencia, o relación entre los fotones emitidos y detectados, dependen de la composición y dimensiones del detector, de la geometría, sustrato de la muestra y de la disposición fuente-detector.



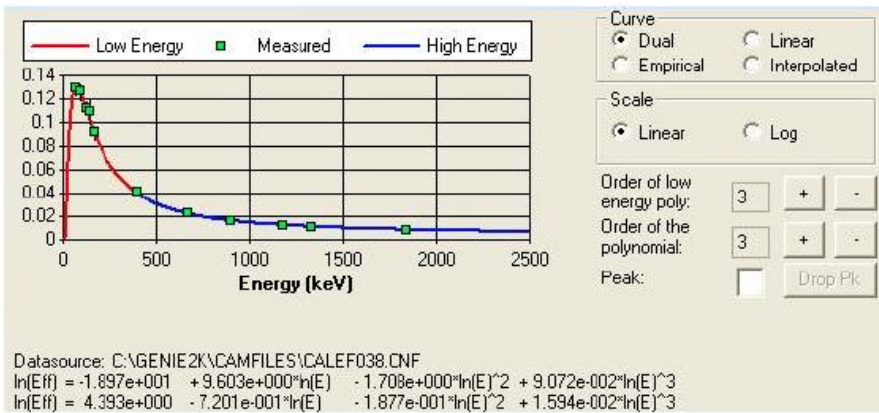


Figura II.11. Calibrado dual en eficiencias; geometría aerosoles.

## 4.5. Medida del Fondo del Equipo

Para llevar a cabo la cuantificación de la actividad de la muestra, hay que tener en cuenta la contribución de la actividad causada por los radioisótopos presentes en el ambiente, y restarla a la muestra, de esta forma se obtiene la actividad real de la misma. El tiempo empleado en las medidas de la radiación de fondo ha sido habitualmente de 4000 min, estos espectros se obtienen con una periodicidad trimestral, para casi todas las matrices estudiadas en esta memoria.

## 4.6. Medida de la Actividad de la Muestra

El análisis cualitativo y cuantitativo del contenido radiactivo se realizó mediante el espectrómetro gamma multicanal, descrito anteriormente, y el tiempo de medida para cada muestra ha sido de aproximadamente 1500 minutos. La actividad de cada radionucleido para cada energía se ha calculado en Bq/m<sup>3</sup> o Bq/Kg a partir del área neta del fotopico correspondiente a la energía tanto del espectro de la muestra como al espectro correspondiente del fondo;

$$A_{E_\gamma} = \frac{Area_{muestra} - Area_{fondo}}{t \cdot V \cdot Yield_{E_\gamma} \cdot \varepsilon_{E_\gamma} \cdot e^{-\left(\frac{\ln 2 \cdot \Delta T}{T_{1/2}}\right)}}$$

Donde; **t** representa el tiempo de medida en segundos, **V** el volumen de muestra en m<sup>3</sup> o Kg según la matriz estudiada, **Yield<sub>E<sub>γ</sub></sub>** la probabilidad de emisión del rayo gamma de esa energía en tanto por uno (Parámetro tabulado <http://ie.lbl.gov/toi/>),



$\epsilon_{E_\gamma}$  eficiencia de contaje del fotopico en función de la geometría y de la energía,  $\Delta T$  los días transcurrido desde el muestreo hasta la medida y  $t_{1/2}$  el periodo de semidesintegración del radioisótopo en días.

#### 4.7. Límite de Detección y Actividad Mínima Detectable

Estos parámetros sirven de referencia y proporcionan la información necesaria para poder discriminar si una actividad detectada se puede diferenciar del fondo, cumpliendo unos niveles de confianza predeterminado.

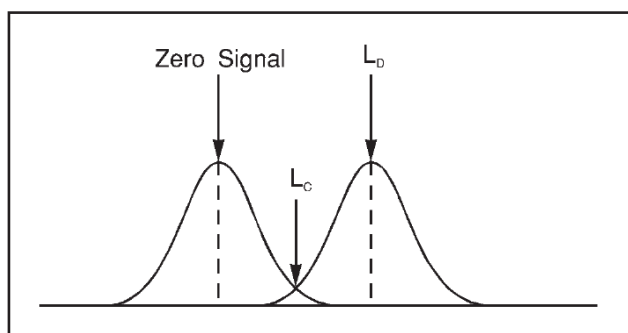
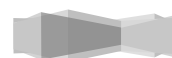


Figura II.12. Método de Currie. Fuente: [12].

El método empleado ha sido el propuesto por Currie en 1968, en la Figura II.12, se puede observar los dos límites en el que se basa el cálculo [12]. El Límite Crítico ( $L_C$ ), determina la señal mínima que se puede detectar, es decir, que por debajo de esa señal no puede ser detectada con fiabilidad, y establecería la sensibilidad de detección [12]. Mientras que el Límite de detección ( $L_D$ ), representa la señal mínima que se puede cuantificar cumpliendo unos niveles de confianza, en una medida real [12]. Por tanto, teniendo en cuenta esta hipótesis, el límite de detección según la ecuación Currie sería [13];

$$L_D = \frac{K^2 + 2K\sqrt{2(N_{TB} + N_C)}}{t_T}$$

Donde  $N_{TB}$  representa el área total del fotopico en la medida del fondo,  $N_C$  la contribución compton (área bajo el fotopico) presente en la medida de la muestra al tiempo de medida  $t_T$  y  $K$  el nivel de confianza.



Así teniendo en cuenta los diferentes factores de corrección que se pueden agrupar en el coeficiente  $C_i$  se puede calcular la actividad mínima detectable (AMD) a partir de la siguiente expresión [13];

$$AMD = \frac{L_D}{Yield_{E_\gamma} \cdot \varepsilon_{E_\gamma} \cdot \prod_{i=1}^n C_i}$$

## 5. Espectrómetro de Centelleo Líquido

En este apartado se describirá de forma general pero muy breve los fundamentos básicos de la técnica de Espectrometría de Centelleo Líquido SLC (liquid scintillation counting). El espectrómetro de centelleo líquido utilizado es un PACKARD - Tri-Carb 1500, y se muestra en la Figura II.13. Esta técnica radiométrica ha sido empleada en esta memoria de Tesis, en el Capítulo VII, para la determinación de  $^3\text{H}$  y  $^{14}\text{C}$  en aguas residuales procedentes de hospitales con servicio de MN, ambos isótopos son emisores beta de muy baja energía.



Figura II.13. Espectrómetro de Centello PACKARD TRi-Carb-1500. Fuente: [5].

El sistema de detección del centelleo líquido se basa en la capacidad que tienen ciertos materiales de emitir luz cuando son atravesados por una radiación ionizante. El mecanismo del proceso se fundamenta en la transformación de la energía de la radiación en energía luminosa, por una sustancia centelleadora en estado líquido (soluto, disolvente). De esta manera, se generan una serie de fotones luminosos que pueden ser detectados y medidos instrumentalmente tras su conversión en impulsos eléctricos, mediante los tubos fotomultiplicadores. Por tanto, la determinación de la



radioactividad de una muestra por centelleo líquido consta de dos etapas: a) transformación de la radiactividad-fotones de luz y b) detección y cuantificación de dichos fotones mediante un sistema electrónico.

El sistema de detección está formado por dos tubos fotomultiplicadores (TFM) enfrentados, que actúan en coincidencia; es decir, solamente se contabilizan los eventos que se producen al mismo tiempo en ambos TFM [6]. Entre ellos se sitúa el vial con la muestra que se va a analizar, tal como se aprecia en la Figura II.14. Los TFM se encuentran situados en una cámara opaca a la luz y están protegidos por una lámina de plomo de aproximadamente dos pulgadas de espesor con el fin de reducir en lo posible la radiación de fondo, fundamentalmente radiación cósmica [5]. Además, la cámara de detección está recubierta por una lámina reflectante, con objeto de aumentar la eficiencia en la recolección de fotones.

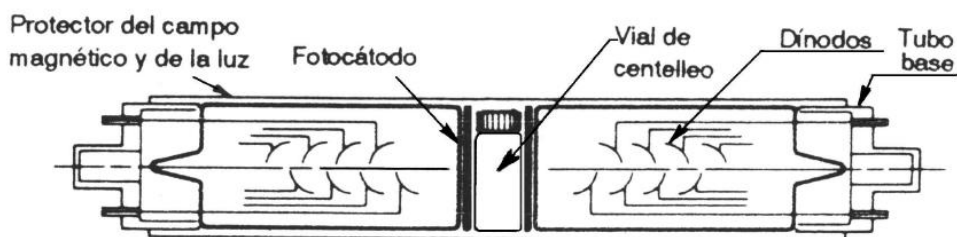


Figura II.14. Disposición del sistema de detección del Espectrómetro de Centelleo Líquido. Fuente [5].

El tubo fotomultiplicador (TFM) es un cilindro constituido por dos electrodos, ánodo y cátodo (denominado fotocátodo en estos dispositivos). Entre el ánodo y el fotocátodo existe una estructura multiplicadora de electrones, formada por una serie de electrodos auxiliares denominados dinodos, polarizados con tensiones progresivamente crecientes a medida que se acercan al ánodo. Su función es la de multiplicar el número de electrones que inicialmente fueron arrancados del fotocátodo. Con el sistema de dinodos lo que se consigue es amplificar en gran medida el impulso eléctrico originado por los fotones al incidir en el fotocátodo, de modo que, a la salida del TFM, podrán ser amplificados electrónicamente, originando pulsos cuya altura es proporcional al número de fotones que interaccionan con el cátodo, y por tanto, proporcional a la energía cedida por las partículas beta emitidas en el medio. La disposición enfrentada de los tubos fotomultiplicadores, junto con el circuito de coincidencia tiene por objeto



discriminar impulsos de fondo de los fotomultiplicadores debido al efecto termoiónico del fotocátodo (emisión espontánea de electrones a temperatura ambiente), al efecto Čerenkov, etc., y así determinar correctamente los pulsos originados por la emisión de los fotones de la muestra [5]. Los tubos fotomultiplicadores van unidos a un circuito de coincidencia y a un circuito suma de impulsos, con el fin de que las variaciones estadísticas de la relación altura de impulsos-energía sean mínimas, mejorando así las propiedades espectrométricas del equipo.

Una partícula beta va a originar numerosos fotones luminosos. El número de fotones que llegan al fotomultiplicador depende de la posición en la que se produce el evento y de la naturaleza y energía de la radiación incidente. Debido a esto, la altura de los impulsos generados en cada tubo fotomultiplicador será distinta. Se utiliza un circuito suma que es el encargado de sumar los dos impulsos generados por los fotomultiplicadores (los impulsos deben ser coincidentes en el tiempo) obteniendo un impulso final cuya altura será proporcional a la energía cedida por las partículas beta al centelleador en el vial. El pulso suma se compara con la señal procedente del circuito de coincidencia, si se trata de un pulso originado por una partícula beta, el pulso suma atraviesa la puerta analógica y se envía al convertidor analógico digital donde el pulso se transforma en una señal digital. Esta señal se almacena en el analizador de espectro en el canal correspondiente a su energía.

Para poder determinar la actividad en el espectrómetro de centelleo líquido será necesario optimizar las condiciones de medida de un radionucleido, es decir, hay que establecer previamente la ventana de medida. La ventana idónea sería aquella para la que se obtenga una máxima eficiencia de recuento y figura de mérito, y un valor mínimo de fondo y de la actividad mínima detectable (AMD). En nuestro caso, tanto para la medida del  $^3\text{H}$  y  $^{14}\text{C}$  por centelleo líquido, la ventana óptima de recuento que proporciona una mayor figura de mérito, viene fijada y programada por el fabricante del equipo.

## 5.1. Calibración en Eficiencias

Aunque las medidas de  $^3\text{H}$  y  $^{14}\text{C}$  descritas en esta memoria han sido realizadas de manera individual para cada caso, sus cálculos son análogos. Por esta razón, se ha decidido explicarlos conjuntamente en este apartado realizando las especificaciones necesarias en cada caso. En la medida de muestras ambientales por centelleo líquido, es necesario corregir los fenómenos de extinción o quenching de la muestra a analizar con objeto de mejorar la eficiencia de recuento. Ya que, en aquellos casos



en los que no se corrigen pueden hacer variar el resultado de una medida en más de un 50% [14].

Por ello, es importante conocer las causas que originan quenching, como podría ser la presencia de color en la muestra (extinción por color), o de sustancias químicas (oxígeno, cloruros, cetonas, etc.) que afecten al proceso de transferencia de energía (extinción química). Ambos tipos de extinción reducen la eficiencia de detección, al mismo tiempo que causan desplazamientos de los espectros a regiones de menor energía. Para cuantificar este fenómeno se suele utilizar una fuente o patrón externo emisor gamma, que ha sido el método utilizado por nosotros. El método de calibración externa utiliza una fuente gamma externa para inducir una distribución de electrones Compton en el interior del vial. En nuestro caso, el detector de centelleo líquido viene equipado con una fuente de  $^{133}\text{Ba}$ . El grado de extinción viene dado por el parámetro tSIE (en inglés Transformed Spectral Index of the External Standard) que señala el final del espectro Compton.

Para realizar el calibrado en eficiencias del espectrómetro de centelleo líquido se dispone de un set de patrones de  $^3\text{H}$  y  $^{14}\text{C}$  cuyas características se muestran en la Tabla II.5. Los patrones se han medido habitualmente durante 12 ciclos de 60 minutos cada vial, o hasta que el error de conteo fuera inferior al 0.5%, en cada ciclo. Las velocidades de recuento (cpm) obtenidas para los patrones con distinto grado de extinción, junto con el correspondiente valor de tSIE determinan la eficiencia de recuento del detector. En la Figura II.15, se muestran los resultados de la calibración del espectrómetro de centelleo líquido realizada tanto para el caso del  $^3\text{H}$  como del  $^{14}\text{C}$  y utilizada para obtener los resultados presentados en el Capítulo VII.

Tabla II.5. Patrones de Calibración del Espectrómetro de Centelleo Líquido.

	$^3\text{H}$	$^{14}\text{C}$
<b>Fecha</b>	26 - 4 - 1989	01 - 12 - 1969
<b>Volumen</b>	20 mL	20 mL
<b>Actividad (dpm)</b>	$260300 \pm 1.3 \%$	$22000 \pm 1.5 \%$
<b>Actividad Específica</b>	$216.92 \text{ Bq/cm}^3$	$183.33 \text{ Bq/cm}^3$
<b>Forma Química</b>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ( $^3\text{H}$ -Tolueno)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ( $^{14}\text{C}$ -Tolueno)
<b>Suministrador</b>	Packard	Philips
<b>n° de viales</b>	10	6





La obtención de las curvas de calibración de  $^{14}\text{C}$  y  $^3\text{H}$  se realizaron independientemente. Ambos calibrados se ajustan a un polinomio de segundo grado, de acuerdo con la siguiente ecuación;

$$E_f = P \cdot tsie^2 + Q \cdot tsie + R$$

Donde;  $E_f$  representa la eficiencia de la medida correspondiente al  $^3\text{H}$  o  $^{14}\text{C}$ ,  $tsie$  el índice espectral del estándar externo obtenido en la medida de calibración y  $P, Q, R$ ; los parámetros de ajuste.

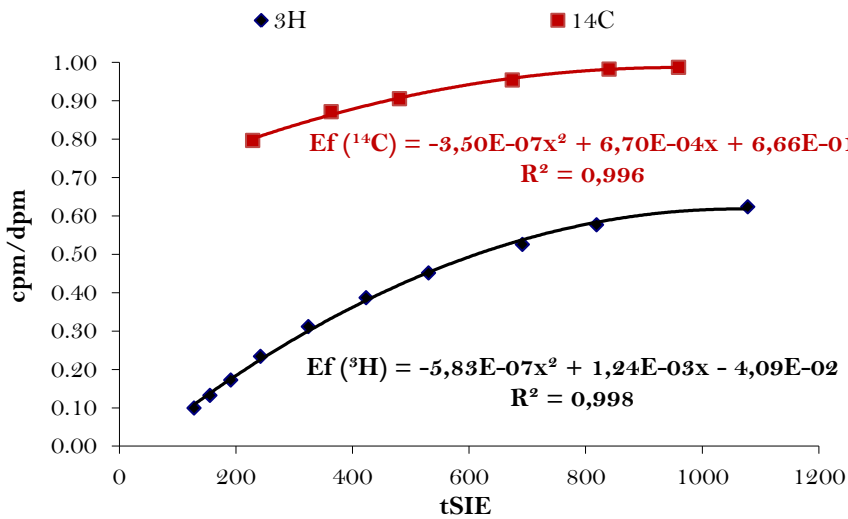


Figura II.15. Calibración en eficiencias del espectrómetro de centelleo líquido Packard Tri-Carb-1500.

## 5.2.Determinación de la Actividad

Para la determinación de la tasa de recuento de la muestra es necesario conocer la tasa de recuento del fondo. Por ello, se dispone de un vial de fondo que se prepara en las mismas condiciones que la muestra, a partir de agua desionizada. El tiempo de medida que habitualmente se usa tanto en las determinaciones de  $^3\text{H}$  como de  $^{14}\text{C}$  ha sido de 12 ciclos de 200 minutos, debido a la baja actividad que normalmente presentan las muestras ambientales. La actividad de la muestra  $A$  en  $\text{Bq}/\text{m}^3$  tanto para el  $^3\text{H}$  como  $^{14}\text{C}$ , se calcula mediante la ecuación:

$$A = \frac{cpm_m - cpm_b}{60 \cdot E_f \cdot V}$$

Donde;  $cpm_m$  son la tasa de recuento de la muestra y  $cpm_b$  la tasa de recuento del fondo correspondiente a la ventana de medida del radionucleido objeto del análisis ( $^3\text{H}$  o  $^{14}\text{C}$ );  $E_f$  la eficiencia en tanto por uno correspondiente a la determinación que se realice ( $^3\text{H}$  o  $^{14}\text{C}$ ) y  $V$  el volumen de muestra analizada en  $\text{m}^3$ .

La actividad de la muestra se aceptará como válida siempre y cuando su valor sea mayor que el límite fijado por la actividad mínima detectable de la medida. En esta memoria la AMD en  $\text{Bq}/\text{m}^3$  para el caso del  $^3\text{H}$  y del  $^{14}\text{C}$  se ha calculado para un intervalo de confianza del 95%, mediante la expresión:

$$AMD = \frac{3.29}{60 \cdot E_f \cdot V} \sqrt{\frac{cpm_b}{T_b} + \frac{cpm_m}{T_m}}$$

Donde;  $T_b$  y  $T_m$  representan el tiempo de medida en minuto de la medida del fondo y de la muestra respectivamente.

## 6. Contador Proporcional

La determinación de  $^{90}\text{Sr}$  de las muestras de agua residuales procedentes de los hospitales con servicio de MN, se ha realizado con un contador proporcional  $\alpha/\beta$  de bajo fondo LB-770-2/5 de la marca BERTHOLD. Los resultados se presentan en el Capítulo VII, como parte del artículo titulado; *Discharges of nuclear medicine radioisotopes in Spanish hospitals*.

Este equipo fue calibrado y puesto a punto por el Dr. Jesús López Peñalver bajo la dirección del Profesor Dr. Cecilio González Gómez. La descripción del equipo, su calibración, metodología de trabajo, patrones utilizados y demás características técnicas de optimización del mismo pueden ser consultadas en la tesis doctoral presentada en el año 2006, titulada "Optimización de los Métodos de Medida en un Contador Proporcional, Resultados y Análisis en un Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental" [5].



## 7. Técnicas Estadísticas

### 7.1. Correlación de Pearson

Los coeficiente de correlación, son parámetros que se usan para determinar el grado y el tipo de relación que existe entre variables. Uno de los coeficientes más usados y conocidos, es el Coeficiente de Correlación de Pearson ( $r$ ). Es un coeficiente que estudia la correlación lineal entre dos variables, covariancia (co = con, juntamente: variar a la vez), dando un paso más allá, para evitar que esté influenciado por las unidades de cada una de las variables estudiadas [15]. Para que este coeficiente no se vea alterado por los cambios de unidad de medida, se calcula dividiendo la covarianza por el producto de las desviaciones típicas de cada variable, dando lugar a un coeficiente adimensional.

Por tanto, a la hora de calcular el coeficiente de correlación de Pearson se tendrá en cuenta que las variables sean continuas, que estén expresada en escala de intervalo, que posean una distribución normal (si los grados de libertad son  $\leq 25$  ó  $32$ ) y que exista una relación lineal [16]. La fórmula de cálculo es [5];

$$r = \frac{S_{xy}^2}{S_x \cdot S_y}$$

$$r = \sum_{i=1}^h \sum_{j=1}^k (x_i - \bar{x}) \cdot (y_j - \bar{y}) \cdot n_{ij} \cdot \left( \sqrt{\sum_{i=1}^h (x_i - \bar{x})^2 \sum_{j=1}^k (y_j - \bar{y})^2} \right)^{-1}$$

El coeficiente correlación se caracterizará por ser adimensional, no variar a los cambios de escala y origen de las variables, estar comprendido entre +1 y -1, además de que su valor no variará ante ninguna transformación lineal de las variables, aunque sí podría hacerlo su signo [15].

#### 7.1.1. Significación del Coeficiente de Pearson

Este parámetro nos servirá para determinar si las variables están relacionadas en realidad o ha sido fruto del azar. Se podrá decir que el coeficiente es significativo, si se puede garantizar que es diferente de cero. Por tanto, será necesario determinar la probabilidad de que tal coeficiente proceda de una población cuyo valor sea de cero [17]. Para tal estudio se presentan dos hipótesis:



- ✓ El coeficiente de correlación obtenido procede de una población cuya correlación es cero ( $\rho = 0$ ).
- ✓ El coeficiente de correlación obtenido procede de una población cuyo coeficiente de correlación es distinto de cero ( $\rho \neq 0$ ).

Para determinar el cumplimiento de dichas hipótesis se emplea el contraste [5];

$$t_{cal} = \frac{|r| \cdot \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

El estadístico  $t_{cal}$  se caracteriza por seguir la Ley de Student para  $n-2$  grados de libertad y por tanto se podrá comparar con los valores tabulados para un cierto nivel de significación  $\alpha$ , es decir que [17];

- ✓  $t_{cal} > t_{tab}$ ; Se rechaza la hipótesis nula y las variables están relacionadas.
- ✓  $t_{cal} \leq t_{tab}$ ; Se acepta la hipótesis nula y las variables no están relacionadas.

### ***7.1.2. Interpretación del Coeficiente de Pearson***

Cuanto más próximo sea  $|r|$  a 1, mayor será la correlación lineal existente entre ambas variables. El signo del coeficiente nos dará información sobre la dirección de la relación. Si es positivo, será una relación directa, es decir, ambas variables varían en la misma dirección. Sin embargo, si es negativa, la relación es inversamente proporcional, y los máximos de una variable coincidirá con los mínimos de la otra, y viceversa.

Si se calcula,  $r^2$ , denominado coeficiente de determinación, se estará determinando en términos estadístico la proporción de variabilidad compartida o explicada; es decir indicará la proporción común de la varianza que es compartida por ambas variables [16,17].

Finalmente, en cuanto a la fortaleza o grado de significación de la correlación, se puede establecer en base a las clasificaciones encontradas en bibliografía en el campo estudiado, como la presentada en la Tabla II.6 [16].



Tabla II.6. Interpretación del grado de correlación en función del valor absoluto del coeficiente de Pearson.

Valoración Común		Valoración de Fox (1981)	
Intervalo Correlación	Valoración	Valores Correlación	Valoración
0.20 – 0.40	Correlación baja	0.30 - 0.50	Baja (25% varianza común)
0.41 – 0.60	Correlación media	0.51 - 0.70	Moderada (50% varianza)
0.61 – 0.80	Correlación alta	0.71 - 0.86	Alta ( 50 - 75% varianza)
0.81 – 0.99	Correlación altísima	> 0.86	Muy Alta (> 75% varianza)

Fuente: [16].

## 7.2. Análisis de Correlación Múltiple

El Análisis de Correlación o Regresión Múltiple, en inglés, Multiple Correlation Analysis, es una técnica estadística que nos va a permitir evaluar la relación lineal que existe entre una variable (Y) con un set de variables independientes (X<sub>0</sub>, X<sub>1</sub>...) [18,19,20]. Para poder interpretar este análisis utilizaremos los siguientes parámetros:

- ✓ **Coefficientes β**; es lo que se denomina coeficiente de regresión estandarizado [20]. Representa el grado de correlación (fuerza) que hay entre la variable dependiente y la independiente, es decir cuanto influye la variable X<sub>i</sub> en la Y, su formula es [18,19];

$$\beta = b \cdot \frac{\sigma_x}{\sigma_y}$$

Lo bueno que tiene este coeficientes es que al ser estandarizado, no está influenciado por las unidades de las variables y es por tanto comparable entre ellas.

- ✓ **Coefficiente de Correlación Múltiple (R)**; sirve para estimar la intensidad o el grado de correlación entre la variable (Y) y el set de variables independientes [19,20]. Su valor está comprendido entre -1 y 1, y cuanto más cerca de 0 esté, significa que no existe correlación



lineal entre las variables. Se calcula en función de los coeficientes  $\beta$  [18]:

$$R = \sqrt{\sum \beta_i \cdot r_{1i}}$$

- ✓ **Coefficiente de Determinación ( $R^2$ );** expresa la proporción de varianza explicada en la variable criterio (Y) por la correlación múltiple [18].
- ✓ **Coefficiente de Determinación Ajustado (Adjusted  $R^2$ );** la medida representa lo mismo que  $R^2$  pero sin estar influenciado por el número de variables que se han utilizado [52,53,54]. Se calcula a partir de la ecuación [18]:

$$R_{ajustada}^2 = 1 - (1 - R^2) \cdot \left( \frac{N - 1}{N - k - 1} \right)$$

A la hora de realizar la correlación múltiple, existen diferentes metodologías para introducir las variables, como por ejemplo, Paso a Paso, Hacia Delante, Hacia Atrás, etc. De todas ellas, la que se ha seleccionado para trabajar en esta memoria, ha sido el procedimiento Hacia Delante. En este método, aquellas variables que se han seleccionado como mejores predictores o explicativas, se van introduciendo una a una, eliminando aquellas que no mejoren  $R_{ajustada}^2$ . Con esto garantizamos que cada nueva variable no contribuye de manera redundante al modelo [18].

### 7.3. Test de Rangos Múltiples (LSD)

El test de rangos múltiples, en inglés, Least Significant Difference Test, LSD, es una prueba estadística no paramétrica para determinar por comparación múltiple de parejas si existen diferencias entre las medias, considerando un determinado grado de confianza. Esta técnica fue diseñada por Fisher en 1995. Para determinar si existe o no una diferencia significativa entre dos grupos a y a', se calculará el parámetro LSD. Considerando que se cumple la hipótesis nula, una distribución t de Student con N-A grados de libertad y un nivel de significación  $\alpha$ , el parámetro LSD será [21];

- ✓ Si existe diferencia en el número de observaciones:



$$LSD = t_{v,\alpha} \sqrt{MS_{S(A)} \left( \frac{1}{S_a} + \frac{1}{S_{a'}} \right)}$$

- ✓ Si no existe diferencia en el número de observaciones:

$$LSD = t_{v,\alpha} \sqrt{MS_{S(A)} \frac{2}{S}}$$

Este procedimiento se realizará para todas las  $A(A-1)/2$  comparaciones. No existirá diferencia significativa entre los grupos comparados, al nivel  $\alpha$  seleccionado (0.05 ó 0.01) si se cumple [21]:

$$|M_{i+} - M_{j+}| \leq LSD$$

### 7.4. Análisis de Agrupamientos (clustering)

El análisis de agrupamientos, en inglés, Hierarchical Cluster Analysis (HCA); es una técnica estadística no supervisada dentro del campo del análisis exploratorio, que tiene por objeto agrupar a un conjunto de casos o individuos en un número de clusters o grupos homogéneos, en función de la distancia o similitud entre las observaciones [22]. Esta técnica se encarga de agrupar los objetos en función de sus características de medida, para ello es necesario definir un criterio de similitud y en función de este criterio establecer el agrupamiento idóneo. Como criterio de similitud se usa la distancia entre los objetos, las formas más habituales y conocidas de cálculo son;

- ✓ **Distancia Euclídea;** la distancia  $d_{ij}$ , entre los objetos  $x_i$  y  $x_j$ .

$$d_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)(x_i - x_j)^T}$$

- ✓ **Distancia Mahalanobis;**

$$d_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)C^{-1}(x_i - x_j)^T}$$

donde **C**, corresponde a la matriz de covarianza de los datos.



A continuación, es necesario establecer el mecanismo de agrupamiento. Los diferentes métodos de clasificación, que habitualmente se usan, se pueden dividir en dos grandes grupos [22,23,24];

- ✓ **Aglomerativos;** comienzan considerando a cada objeto o individuo como un cluster independiente, por tanto, se parte de tantos grupos como objetos. Luego se van agrupando de modo que los primeros en hacerlo sean los más similares y al final, todos los subgrupos se unen en un único cluster.
- ✓ **Divisivos;** se parte de un solo cluster que lo componen todos los objetos o individuos y a continuación se va dividiendo según los lejanos que estén.

A su vez estos dos grupos albergan diferentes mecanismos, como los que se presentan en la Figura II.16.

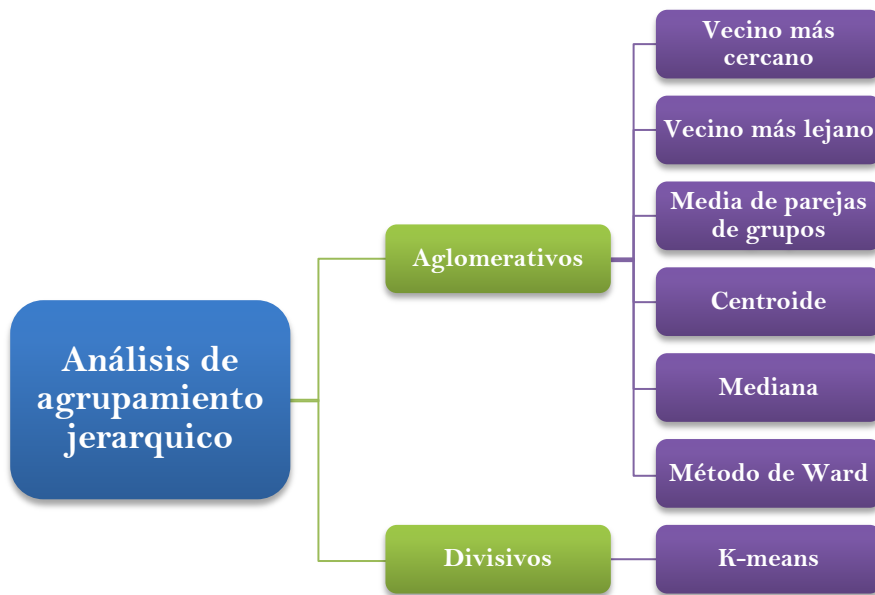


Figura II.16. Esquemas de análisis de cluster. Fuente modificada de [23,24].

Como métodos de agrupamientos que se han usado en esta memoria tenemos:





- ✓ **K-means** [22,24]; en cada observación se asigna el cluster más próximo al centroide. Para ello el método toma al azar  $k$  grupos iniciales y para el conjunto de observaciones recalcula la distancia a los centroides de los  $k$  cluster, así sucesivamente hasta que no se produzca ninguna reasignación.
- ✓ **Pair-group average** [24]; la distancia entre clusters se calcula como la distancia media de todas las posibles distancias por pares entre los objetos en los dos grupos. Se agrupan aquellos grupos que posean la mínima distancia entre ellos, así sucesivamente hasta agruparse todos los objetos o individuos en un solo grupo.

Como resultado final, se obtiene un dendograma, que consiste en una representación en forma de árbol del proceso de agrupación, y cuya distribución de los objetos en el gráfico es función de la similitud y el grado de asociación entre los objetos [23,25]. Para decidir el número óptimo de grupos o clusters, existen diferentes criterios, uno de los más habituales es seleccionar como distancia de unión un  $\approx 65\%$  de la distancia total.

## 7.5. Análisis de Componentes Principales

El análisis de componentes principales, en inglés, Principal Component Analysis (PCA), es una técnica estadística, que sirve para comprimir y extraer la información más importante de un set de datos. En ella se transforma el conjunto de datos en una combinación de variables o factores, denominados componentes, que describen las tendencias de los datos y reduce la dimensión de las variables [23,26]. PCA, parte de una matriz  $X$ , de  $i$  filas y  $j$  columnas, donde las filas identifican a las muestras y las columnas a las variables, y la transforma mediante la siguiente expresión [23,27];

$$X = TP + E$$

- ✓ El número de columnas de  $T$  coincide con el número de filas de  $P$  y corresponde al número de componentes significativas ( $A$ ).
- ✓  $T$  representa los scores, e identifica las relaciones existentes entre las muestras, su dimensión es  $i \times A$ .



- ✓ P es lo que se conoce como loadings, y muestra la relación entre las variables, su dimensión es  $A \times j$ .
- ✓ TP es el modelo que representa la síntesis de los datos, mientras que E, es una matriz residual, que agrupa los pequeños factores de varianza sobrantes.

Los Componentes Principales resultantes (PC), son por tanto una combinación lineal de las variables originales e independientes entre sí [26]. Para determinar el número óptimo de componentes principales que representa el dataset estudiado existen múltiples métodos, uno de los más usados es seleccionar sólo aquellos PC que tengan un eigenvalue mayor que la unidad. El parámetro eigenvalue, es la suma de los cuadrados de los scores, e indica la cantidad total de varianza explicada por la componente principal correspondiente. Por tanto, cuando un componente posee un eigenvalue menor que la unidad, significa que esa componente describe poca varianza y no debería ser tenida en cuenta.

### ***7.5.1. Rotación Varimax***

En ocasiones resulta difícil interpretar los resultados correspondientes al PCA, ya que no queda claro que variables tienen más peso dentro de cada componente principal. Una alternativa que puede facilitar y mejorar el resultado del PCA son las rotaciones. Consiste en hacer girar los ejes de coordenadas que representan a las componentes, hasta conseguir que se aproxime al máximo a las variables que las dominan. La matriz rotada es una combinación lineal de la primera y explica la misma cantidad de varianza inicial.

Un tipo de rotación muy común, cuando los componentes son independientes es la Rotación Ortogonal. Esta se caracteriza por generar una nueva matriz, R, donde el número de filas identifica a los componentes del PCA, y las columnas a las nuevas componentes giradas. En la intersección de la fila  $i$  y la columna  $j$  tenemos el coseno del ángulo entre el eje original y el nuevo [28]. La rotación ortogonal más común es la Varimax, fue desarrollada por Kaiser en 1958. Su objetivo es maximizar la varianza de los loadings, es decir, que los factores o componentes tengan correlaciones altas con pocas variables y nulas con el resto. Esto nos permitirá conocer las variables que controlan el factor y así interpretar el efecto que tiene sobre las muestras analizadas [28].



## 8. Análisis de Retro-trayectorias

Las trayectorias representan la evolución geográfica realizada por las masas de aire desde un punto (Trayectoria hacia delante) o hacia un punto (Retro-trayectoria) [29]. Las retro-trayectorias se han convertido en una herramienta muy útil para estudiar los episodios de contaminación ocurridos, y así poder determinar el origen de los contaminantes, y discernir si se trata de una fuente local o externa [30].

Para la realización del estudio de Retro-trayectorias, en la presente memoria, se ha utilizado el modelo HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrado Trayectoria), en su versión para ordenador descargado del sitio web [31]. HYSPLIT, es un sistema completo para el cálculo tanto de trayectorias de masas de aire y de partículas simples en el aire, como de dispersión y simulaciones complejas de deposición, mediante aproximaciones a una partícula o a un penacho [32].

Los datos meteorológicos usados como entrada a HYSPLIT han sido obtenidos a través de la página web de Hysplit [31], y se ha optado por el uso de GDAS-database. La base de dato GDAS (Global Data Assimilation System), es generada por National Weather Service's National Centers for Environmental Prediction (NCEP). Su elaboración se apoya en una gran variedad de datos convencionales (radiosonda, boya, barco, aire...) además de observaciones obtenidas por satélite. Posee una resolución temporal de 6 h, ejecutando cuatro análisis diarios a las 00, 06, 12, y 18 UTC, y pronosticando cada 3 h. La resolución espacial es de 1° x 1°, y proporciona hasta 23 niveles de presión a niveles superiores [33].

Una vez calculado las retro-trayectorias a los distintos niveles, se han determinado los orígenes o patrones de circulación mediante el análisis de cluster, esta técnica es bastante utilizada para tal fin [34,35,36]. Con esta herramienta conseguimos agrupar todas las trayectorias que sean similares y así es posible determinar patrones de comportamiento descritos por las masas de aire a los distintos niveles estudiados. Este análisis se ha hecho también en HYSPLIT, a través de la herramienta Clustering [32]. Una vez realizado el análisis será necesario determinar el número óptimo de cluster o grupos que representan las retro-trayectorias analizadas. Como criterio se ha fijado seleccionar como óptimo la primera etapa en la que se supere el valor umbral de 40% de la variación porcentual del índice TSV. Así, se evita que se pierda información por la unión de grupos muy dispares entre sí [30].



## Bibliografía

1. Diputación de Granada: ATLAS DE RIESGOS NATURALES EN LA PROVINCIA DE GRANADA., Instituto Geológico y Minero de España, Madrid (2007)
2. Castillo, A.: Estudio hidroquímico del acuífero de la Vega de Granada. Universidad de Granada, Granada (1986)
3. Ocaña Ocaña, C.: La vega de Granada. Síntesis Geográfica. Cuadernos de Geografía de Granada(2), 5-40 (1972)
4. Consejo de Seguridad Nuclear (CSN): Procedimiento de toma de muestras de aerosoles y radioyodos para la determinación de la radiactividad. Técnico, CSN, Madrid (2005)
5. López Peñalver, J. J.: Optimización de los Métodos de Medida en un Contador Proporcional Resultados y Análisis en un Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental. Universidad de Granada, Granada (2006)
6. García Camacho, A.: Factores condicionantes de la radiactividad medioambiental en áreas del S.E. peninsular. Universidad de Granada, Granada (2000)
7. Du, , Zhang, J., Baskaran, M.: Chapter 16 Applications of Short-Lived Radionuclides ( $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{234}\text{Th}$ ) to Trace the Sources, Transport Pathways and Deposition of Particles/Sediments in Rivers, Estuaries and Coasts. In : Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. SPRINGER (2011)
8. Instituto Balseiro : Informe nº3. Espectrometría gamma con detectores de Ge(Li) y NaI., Instituto Balseiro, Bariloche (2007)
9. Gordon, G.: Practical Gamma-ray Spectrometry 2nd edn. Wiley, Inglaterra (2008)
10. Krane, K. S.: Introductory Nuclear Physics. Wiley, USA (1988)
11. Canberra Nuclear: Genie 2000. Gamma acquisition and analysis v2.0. Canberra Industries Inc., USA (2000)
12. Canberra Industries: Genie™ 2000 Spectroscopy Software Customization Tools.
13. Manjón, G., Mantero, J.: Principales dificultades en el análisis gamma de espectros ambientales., Cáceres (2010)
14. Vaca, F.: Radionúclidos artificiales en la industria forestal. Universidad de Sevilla, Sevilla (1998)
15. Morales Vallejo, P.: Correlación y Covarianza. In : Estadística aplicada a las Ciencias Sociales. Universidad Pontificia Comillas, Madrid (2008)
16. Lopez Lopez, E.: Estadística Descriptiva Bivariada (I): La correlación de Pearson-rxy.



17. Coeficiente de correlación de Pearson:  
<http://kovachi.sel.inf.uc3m.es/@api/deki/files/141/=correlacion.pdf>
18. Morales Vallejo, P.: Correlación y regresión, simple y múltiple.
19. Brace, N., Kemp, R., Snelgar, R.: Chapter 8. Multiple Regression. In : SPSS for Psychologist. Palgrave MacMillan (2006)
20. Rodríguez Jaume, M. J., Mora Catalá, R.: Capítulo 4. Análisis de Regresión Múltiple. In : Estadística informática: casos y ejemplos con el SPSS. Universidad de Alicante (2002)
21. Williams, L. J., Abdi, H.: Fisher's Least Significant Difference (LSD) Test. In : Encyclopedia of Research Design. Neil Salkind, Thousand Oaks, CA (2010)
22. Análisis de Cluster y Multidimensional Scaling, T.: Análisis Multivariante. (2007):  
[halweb.uc3m.es/esp/Personal/personas/jmmarin/esp/AMult/tema5am.pdf](http://halweb.uc3m.es/esp/Personal/personas/jmmarin/esp/AMult/tema5am.pdf)
23. Ruiz Samblás, C.: Autenticación de aceites vegetales mediante el empleo de cromatografía de gases y espectrometría de masas. Cuantificación de aceite de oliva. Universidad de Granada, Granada (2012)
24. eigenvector: Eigenvector Documentation Wiki. (2011):  
<http://wiki.eigenvector.com/index.php?title=Cluster>
25. Vicente Villardón, J. L.: Introducción al análisis de cluster.
26. Rodríguez Rojas, O.: Análisis en Componentes Principales.
27. Breton, R. G.: Chemometrics for Pattern Recognition. John Wiley & Sons (2009)
28. Abdi, H.: Factor Rotations in Factor Analyses. In : Encyclopedia of Social Sciences Research Methods. Lewis-Beck M., Bryman, A., Futing T., Thousand Oaks (2003)
29. Guerrero Rascado, J. L.: Técnica LIDAR para la caracterización atmosférica mediante dispersión elástica y raman. Universidad de Granada, Granada (2008)
30. Hernandez Ceballos, M. Á.: La modelización meteorológica como herramienta necesaria para los estudios de calidad del aire: caso del valle del Guadalquivir. CONAMA10 (2010)
31. NOAA In: ARL Air Resources Laboratory.: <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>
32. Draxler, R. R., Stunder, , Rolph, G., Stein , , Taylor, A.: HYSPLIT4 USER's GUIDE. Air Resources Laboratory (2012)
33. Baeza, A. et. al.: Influence of the Fukushima Dai-ichi nuclear accident on Spanish environmental radioactivity levels. Journal of Environmental Radioactivity 114, 138-145 (2012)



34. Dueñas, C., Orza, J. A. G., Cabello, M., Fernández, M. C., Cañete, S., Pérez, M., Gordo, E.: Air mass origin and its influence on radionuclide activities ( $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$ ) in aerosol particles at a coastal site in the western Mediterranean. *Atmospheric Research* 101, 205-214 (2011)
35. Abdalmogith, S. S., Harrison, R. M.: The use of trajectory cluster analysis to examine the long-range transport of secondary inorganic aerosol in the UK. *Atmospheric Environment* 39, 6686-6695 (2005)
36. Borgea, , Lumbreras, , Vardoulak, S., Kassomenos, , Rodríguez, E.: Analysis of long-range transport influences on urban PM<sub>10</sub> using two-stage atmospheric trajectory clusters. *Atmospheric Environment* 41, 4434-4450 (2007)





*Artículo 1º*





## Artículo: “ $^7\text{Be}$ behaviour in the atmosphere of the city of Granada January 2005 to December 2009”

Atmospheric Environment 47 (2012) 84–91



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Atmospheric Environment

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/atmosenv](http://www.elsevier.com/locate/atmosenv)



### $^7\text{Be}$ behaviour in the atmosphere of the city of Granada January 2005 to December 2009

F. Piñero García<sup>a</sup>, M.A. Ferro García<sup>a,\*</sup>, M. Azahra<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Radiochemistry and Environmental Radiology Laboratory, Inorganic Chemical Department, Faculty of Sciences, University of Granada, Av. Fuentenueva, 18077 Granada, Spain

<sup>b</sup>Physics Department, Faculty of Sciences, Abdelmalek Essadi University, 93002 Tétouan, Morocco

---

### Abstract

This paper focuses on  $^7\text{Be}$  concentration in the atmospheric surface aerosols of the Spanish city of Granada, in the southern Iberian Peninsula. We analyze the effects of meteorological conditions in the geographical zone over the period 2005 - 2009. A prediction model is suggested to describe the behaviour of atmospheric aerosols containing  $^7\text{Be}$ . The model was applied from January to May 2010 and shows that temperature, relative humidity and precipitation are the meteorological factors responsible for the behaviour of atmospheric aerosols. The statistical significance of the results was 99%. This study helps understanding of the atmosphere of Granada as well as the climate variables responsible for transportation and deposition of atmospheric aerosols. Moreover, in case of a massive release of radionuclides into the atmosphere, the results of this study will help predict behaviour in this city and other continental areas with a similar climate.

**Keywords:**  $^7\text{Be}$ ; Ground-level air; Seasonal variations; Meteorological factors; Atmospheric deposition.



## Highlights

- ✓ Factors controlling  $^7\text{Be}$  in aerosol's Granada: temperature, humidity and rain.
- ✓ The trend shows a cyclical and seasonal behaviour.
- ✓ Scavenging of  $^7\text{Be}$  is affected by precipitation and humidity.
- ✓ The higher values of 60% of humidity produce a very marked decrease in the  $^7\text{Be}$ .
- ✓ Higher temperature interval increases the vertical transport in the troposphere.

## 1. Introduction

$^7\text{Be}$  is a natural cosmogenic radionuclide, approximately 70% of which is produced in the stratosphere (Kathren, 1984), with the remaining  $\sim 30\%$  being produced in the high troposphere (Lal and Peters, 1967). Concentration of  $^7\text{Be}$  reaches its highest at 15-20 km and decreases exponentially with altitude.  $^7\text{Be}$  concentration in the troposphere and the stratosphere depends on the flow of cosmic rays at altitude, whose density has an inverse relation with solar activity, undergoing cyclical changes every 11 years (Hötzl et al., 1991, Azahra et al., 2003, Papastefanou and Ioannidou, 2004 and Cannizzaro et al., 2004).

The cosmogenic radionuclide  $^7\text{Be}$  (half-life: 53.3 days) is produced by spallation reactions between the protons of the primary components and the secondary neutrons of cosmic rays with nuclei of light elements found in the atmosphere, such as carbon, oxygen and nitrogen (Papastefanou and Ioannidou, 1995). After production,  $^7\text{Be}$  reacts with air constituents and turns into atoms or  $^7\text{BeO}$  and/or  $^7\text{Be}(\text{OH})_2$  molecules, which diffuse in the atmosphere until becoming attached to available aerosol particles (0.07-2  $\mu\text{m}$  diameter) drifting in the atmosphere (Papastefanou and Ioannidou, 1995). These small particles and with attached  $^7\text{Be}$  are distributed over the earth's surface and inserted into different ecosystems through dry and/or wet deposition (Papastefanou and Ioannidou, 1995, Wallbrink and Murray, 1994 and Dibb, 1990). Therefore,  $^7\text{Be}$  has been proposed as a natural



atmospheric tracer (Lal and Peters, 1962, Brost et al., 1991 and Vecchi and Valli, 1997).

$^7\text{Be}$  is widely used as a natural radiotracer in many environmental processes due to its characteristics: it has high specific activity as a result of its short period of half-disintegration, it is easily detected by gamma emission, it is a radionuclide with low chemical reactivity and its concentration has not been altered by anthropogenic inputs. Moreover,  $^7\text{Be}$  and fission products ( $^{137}\text{Cs}$ ) usually behave in the same way despite having a different origin and distribution throughout the atmosphere, (Ioannidou and Papastefanou, 2006).

Furthermore, the connection between air mass transport and  $^7\text{Be}$  activity at ground level has also been identified, such as seasonal variations caused by: 1) air mass exchange between stratosphere and troposphere; 2) vertical transfer of aerosols in the troposphere coming from the tropopause at cloud level or below; 3) north-south mixing due to the important difference in production rates between higher and lower latitudes; 4) east-west circulation, where the differences between geographical and geomagnetic latitudes play a key role; 5) heavy shower frequency (Feely et al., 1989). Variations in  $^7\text{Be}$  concentration are therefore a complex function of all these factors, as each process has its own seasonal cycle and they do not happen in a controlled time or place. Furthermore, knowledge of the vertical distribution of natural and artificial radionuclides in the atmosphere is a key parameter for modelling studies of dry and wet deposition, which are important processes to be taken into account in the case of a nuclear accident. These features imply that  $^7\text{Be}$  activity at ground level contains mixed information on both production and transport (Leppänen et al., 2010).

For all these reasons, this excellent atmospheric radiotracer is measured in many countries around the world. Table 1 presents the concentrations of  $^7\text{Be}$  at different geographical points, as well as some experimental conditions of aerosol sampling. The different values may be attributed to the difference in geographical coordinates and the local climate conditions. Therefore,  $^7\text{Be}$  surface air activity shows a strong dependence on the specific circumstances of the sampling point.



**Table 1**  
 Atmospheric  $^{7}\text{Be}$  specific activity reported at different locations.

Location	Period	Range (med. $\pm$ $\sigma$ ) (mBq $\text{m}^{-3}$ )	Experimental conditions of aerosol sampling	References
Málaga (Spain) 36.73N; 4.47W	2000–2006	2.47–14.9 (4.8 $\pm$ 1.6)	Samples collected to 12 m a.g.l. Flow rate: 40 L $\text{min}^{-1}$ . Cellulose nitrate filters (15.90 $\text{cm}^2$ , $\phi_{\text{pore}} = 0.8 \mu\text{m}$ ). Samples collected weekly and measured monthly.	Dueñas et al., 2009
Granada (Spain) 670 m a.s.l. 37.18N; 3.59W	2005–2009	0.37–9.33 (4.51 $\pm$ 0.23)	Samples collected to 1.5 m a.g.l. Flow rate: 75 L $\text{min}^{-1}$ . Cellulose nitrate filters (15.90 $\text{cm}^2$ , $\phi_{\text{pore}} = 0.8 \mu\text{m}$ ). Samples collected weekly and measured monthly.	This work
Sevilla (Spain) 37.36N; 5.97W	2004–2005	3.1	Samples collected to 30 m a.s.l. Flow rate: 950 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ . Polypropylene filters $44 \times 44 \text{ cm}^2$ . Samples collected and measured weekly.	Gonzalez et al. (2004,2005)
Tracy (California) 392 m a.s.l. 37.65N; 121.53W	1977–1981	3.29–6.70 (5.14 $\pm$ 0.7)	Flow rate: 58.34 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ . Samples collected using Microsorban air filter medium 99/97-4200, of 20 cm.	Feely et al., 1989
Palermo (Italy) 38.12N; 13.35E	1982–2002	2.16–10.57 (5.06)	Samples collected to 20 m a.g.l. Flow rate: 900 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ . Cellulose filters $45 \times 45 \text{ cm}^2$ . Samples collected and measured daily.	Cannizzaro et al., 2004
Cáceres (Spain), 405 m a.s.l. 39.51N; 6.34W	1992–1994	11.3–0.88 (4.4 $\pm$ 1.8)	Samples collected to 1.5 m a.g.l. Flow rate: 60 L $\text{min}^{-1}$ . Cellulose nitrate filters (15.90 $\text{cm}^2$ , $\phi_{\text{pore}} = 0.8 \mu\text{m}$ ). Samples collected weekly and measured monthly.	Baeza et al., 1996
Barcelona (Spain) 41.38N; 2.12E	2001–2005	2.70–4.4 (3.5 $\pm$ 0.4)	Flow rate: 800 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ . Polypropylene filters ( $44 \times 44 \text{ cm}^2$ ). Samples collected and measured weekly.	Vallés et al., 2009
Bilbao (Spain) 43.27N; 2.94W	2000–2009	(3.06 $\pm$ 1.02)	Samples collected to 15 m a.g.l. Flow rate: 500 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ . Polypropylene filter ( $44 \times 44 \text{ cm}^2$ , $\phi_{\text{pore}} = 0.8 \mu\text{m}$ ). Samples collected and measured weekly.	Alegría et al., 2010
Dome (France) 1465 m a.s.l. 45.77N; 2.97E	2006–2008	3.64–10.7	Samples collected to 2 m a.g.l. Flow rate: 700 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ . Polypropylene fibres. Collection twice a week from 10-2005 to 06-2007 and once a week since 07-2007.	Bourcier et al., 2011
Dome (France) 660 m. a.s.l. 45.72N; 3.09E	2004–2008	1.73–7.73	Samples collected to 2 m a.g.l. Flow rate 300 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ . Polypropylene fibres. Collection twice a week from 10-2005 to 06-2007 and once a week since 07-2007.	Bourcier et al., 2011

The city of Granada is located in south-east Spain in a natural basin surrounded by mountains of around 1000 m, while the highest range (Sierra Nevada) is located towards the east of the basin and contains the highest peak in the Iberian Peninsula.

It is a non-industrialized medium-sized city, with a population of 300,000. The near-continental conditions prevailing at this site are responsible for large seasonal temperature differences, providing cold winters and hot summers. The area also experiences periods of very low relative humidity especially in summer. Moreover, the Sierra Nevada Mountains isolate the city from sea winds and there are few periods of strong wind, long hours of sunshine, and high traffic flow with frequent morning thermal inversions.

The aim of this paper is to study the temporal evolution of  ${}^7\text{Be}$  concentration in the surface atmosphere of the city of Granada. We also analyze the meteorological factors controlling the seasonal variations found in  ${}^7\text{Be}$  specific activity in the aerosol samples over the period 2005-2009 and propose a model to explain  ${}^7\text{Be}$  behaviour that can be extrapolated to describe other radionuclide behaviour in similar circumstances.

## 2. Material and Methods

Samples of atmospheric aerosols were collected weekly in the Faculty of Sciences in the city of Granada (Spain) over five consecutive years. The air sampler is located 1.5 m above ground level. The city of Granada lies 687 a.s.l., latitude  $37^\circ 10' 50''$  North and longitude  $3^\circ 35' 44''$  West. Aerosol particles were collected on 47 mm cellulose filter with 100% efficiency and 0.08  $\mu\text{m}$  pore size. An air sampling pump with a flow rate of approximately 75-100 L/min was used and the average volume ranged from 750-850  $\text{m}^3$  per week.

The corresponding filters for every month (4-5 filters) were placed inside a Petri box for measurement of the samples.  ${}^7\text{Be}$  estimation was carried out by gamma spectrometry using a coaxial reverse-type germanium detector with vertical configuration. Details of the low-background gamma-ray detection system used were previously described by Azahra et al. (2003). The detector's efficiency was determined by a calibrated gamma cocktail supplied by the CIEMAT ( ${}^{241}\text{Am}$ ,  ${}^{109}\text{Cd}$ ,  ${}^{57}\text{Co}$ ,  ${}^{139}\text{Ce}$ ,  ${}^{113}\text{Sn}$ ,  ${}^{137}\text{Cs}$ ,  ${}^{88}\text{Y}$  and  ${}^{60}\text{Co}$ ), placed on the same cellulose filter paper as that used for collection of the atmospheric aerosols.



Radioactivity in the filters was measured with a counting time of 90000 s and  ${}^7\text{Be}$  concentration was calculated by a photopeak generated in the spectrum measure at 477.6 KeV energy with  $3.17 \cdot 10^{-2}$  counting efficiency. Genie 2000 software by Canberra was used to control the data acquisition as well as sample analysis and calibration. Specific activity was modified by radioactive decay, as the half-life of  ${}^7\text{Be}$  is 53.3 days.

The meteorological measurements for the study were provided by the Armilla Military Air Academy, by way of the Spanish National Institute of Meteorology ( $37^\circ 08' 13''$  N,  $03^\circ 37' 53''$  W, and 687 m). Sunspot data were collected by the Sunspot Index Data Centre (SIDC) in Belgium, (<http://www.swpc.noaa.gov/>).

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Behaviour of ${}^7\text{Be}$ Concentrations over Time at Ground Level

A total of 60 samples of aerosols were analyzed over five consecutive years and specific clear activity was detected. Fig. 1 shows the monthly average values of  ${}^7\text{Be}$  specific activity over time. Depending on the moment of sample collection,  ${}^7\text{Be}$  can be seen to change regularly over one year periods so we find a cyclical and seasonal structure similar to the behaviour already observed during the 1993-2001 research period (Azahra et al., 2003). Every year, the highest values correspond to summer months and the lowest ones to the winter. This cyclical and seasonal variation is due to the cosmogenic origin of this radionuclide and to the fact that  ${}^7\text{Be}$  activity in surface air shows a high dependency on the sampling point (latitude and local climate). This kind of behaviour is typical of middle latitude areas such as Granada (Dutkiewicz and Husain, 1985, Baeza et al., 1996 and Dueñas et al., 1999). Fig. 1 also shows that this cyclical structure was suspended in 2007, as explained below.

The average specific activity was  $4.56 \pm 0.22$  mBq/m<sup>3</sup> what is comparable with the concentration of  ${}^7\text{Be}$  measured by different authors in their respective papers studied (see Table 1). The activity of  ${}^7\text{Be}$  in August, 9.334 mBq/m<sup>3</sup>, is the highest found in Granada (Spain) since 1993, whereas the lowest was in January 2007, 0.534 mBq/m<sup>3</sup>. The mean annual activity of  ${}^7\text{Be}$  (mBq/m<sup>3</sup>) during this period was in 2005 (4.06), in 2006 (4.31), in 2007 (3.26), in 2008 (5.37), and in 2009 (5.81). During the year 2009 the mean annual of  ${}^7\text{Be}$  was 29% higher than the typical mean value of 4.5 mBq/m<sup>3</sup> of Granada during 17 years of sampling. It was due to the



particular minimum of solar activity of that year and was also observed in the measurements in Thessaloniki, Greek (Ioannidou et al., 2011).

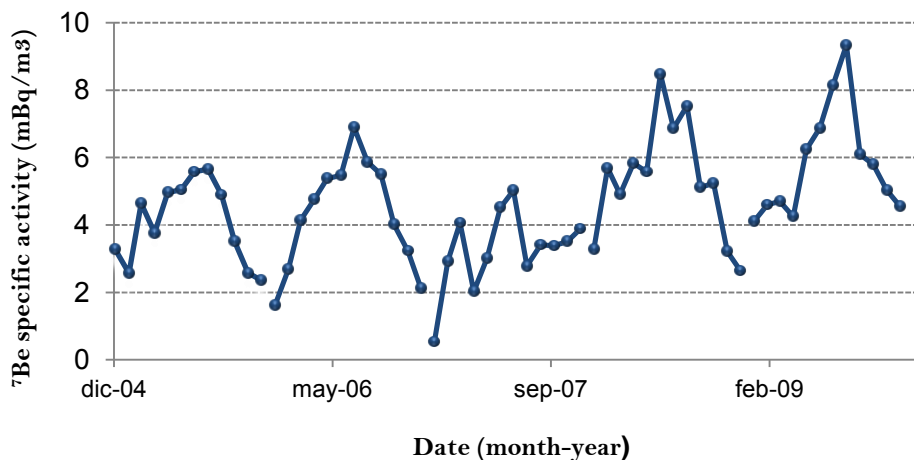


Fig. 1. Monthly evolution of <sup>7</sup>Be specific activity in the aerosols of Granada during the period January 2005 - December 2009.

### 3.2. Statistical Study

The overall results of <sup>7</sup>Be specific activity were examined statistically in order to determine fit as defined by average and typical deviation. The frequency histogram of <sup>7</sup>Be specific activity (Fig. 2) shows asymmetry on the right-hand side (Asymmetry coefficient  $A_s = 0.379 > 0$ ) and is higher than normal distribution (Curtosis coefficient  $G_2 = 0.395 > 0$ ).

The Kolmogorov–Smirnov test was applied to decide which theoretical distribution (Normal, Normal-log, Uniform and Exponential) fits best to our data. The test confirms that normal and normal-log distribution are statistically significant for a 95% confidence interval. The PP plot, Fig. 3, was used in order to decide which the best distribution was. The Fig. 3 shows that normal distribution is better than normal-log one, because points are closed to the diagonal line. Once fitted into a normal distribution, the values defining distribution were calculated (average value 4.56 mBq/m<sup>3</sup> and typical deviation 1.72 mBq/m<sup>3</sup>).



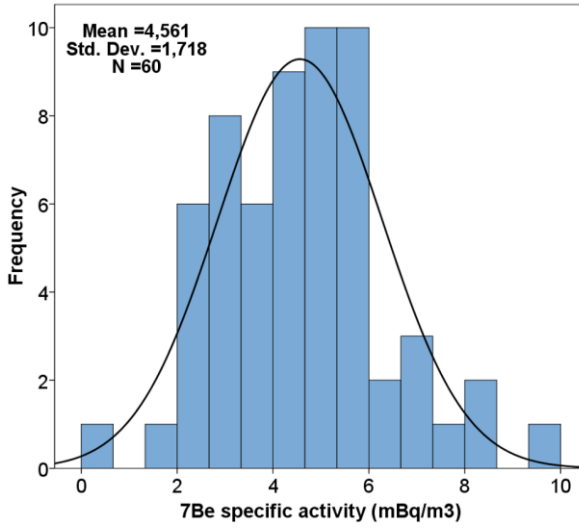


Fig. 2. Frequency histograms for  ${}^7\text{Be}$  specific activity and normal distribution, line.

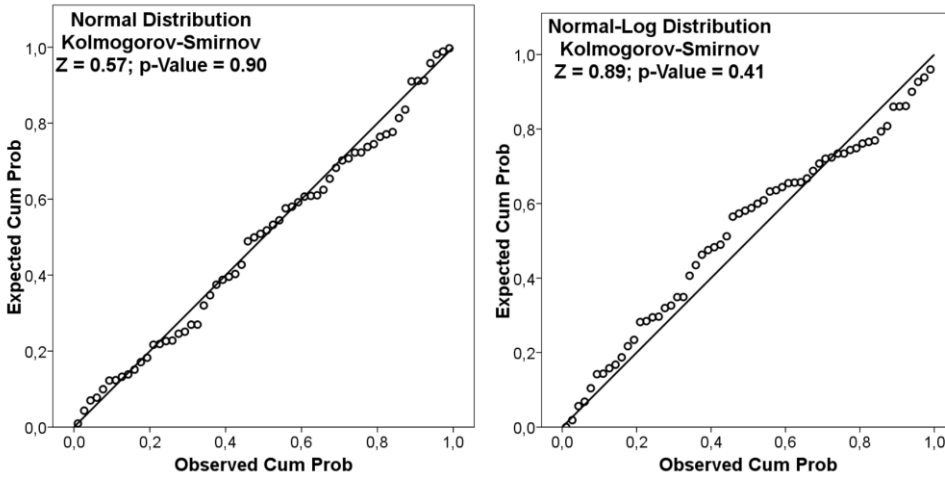
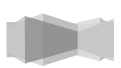


Fig. 3. PP-plot. Left: Normal Distribution. Right: Log-Normal Distribution.

### 3.3. Standardization of Data

The variables shown in this paper were normalized in order to compare the results obtained as they fluctuate constantly during the period of time studied. The standardization criteria were used to convert the data into their normal form  $N(0,1)$ :



$$Z = (X - \bar{X})/\sigma$$

where:  $Z$  is the resulting normalization value;  $X$  is the real value,  $\bar{X}$  is the arithmetic average and  $\sigma$  is the standard deviation.

### 3.4. Factors Controlling the Atmospheric Activity of ${}^7\text{Be}$

#### 3.4.1. Variables Studied

We examined the effects of sunspots, atmospheric pressure, precipitation, temperature, relative humidity on  ${}^7\text{Be}$  activity in the aerosol samples.  ${}^7\text{Be}$  specific activity was statistically correlated with the normalized monthly averages of the variables studied. There is 99% statistically significant correlation with temperature, precipitation and relative humidity, but  ${}^7\text{Be}$  behaviour is little affected by atmospheric pressure and sunspots.

Regarding atmospheric pressure, the correlation found is not statistically significant, ( $r = -0.193$ ,  $p$ -value = 0.139). On the one hand, this is due to the low influence 5%, of this parameter on the earth's cosmic radiation (Rankama, 1963), while, on the other several authors (Dueñas et al., 1999) consider that the influence of this variable is still unknown.

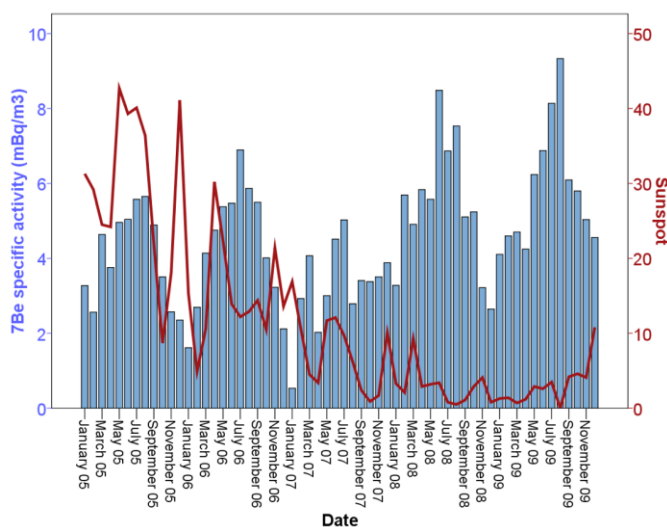


Fig. 4. Comparison of monthly average values of  ${}^7\text{Be}$  specific activity (Histograms) and sunspot (line) during the sampling period 2005 - 2009.

A statistically significant correlation between the solar activity and  $^7\text{Be}$  specific activity in aerosols over the sampling period (2005-2009) has not been found. The Pearson correlation coefficients obtained are very weak,  $r = -0.024$ ,  $p$ -value = 0.854. Throughout the investigation studied we cannot observe an evident relation between two variables as it is shown in Fig. 4. Although during some periods when solar activity is high, cosmic rays are deflected away from the solar system and  $^7\text{Be}$  production decreases. In this sense, many studies have found correlation between solar activity and  $^7\text{Be}$  concentration in near-surface air ( Hötzl et al., 1991, Azahra et al., 2003, Cannizzaro et al., 2004, Aldahan et al., 2008, Kikuchi et al., 2009 and Alegría et al., 2010).

This can be explained by the fact that the period described in this paper is not a complete solar cycle (11 years). In addition, a change in the solar cycle occurred between 23 and 24, with the end of the 23<sup>rd</sup> solar cycle being more extended than usual. As a result, there was no significant change in solar activity over the last two years (Fig. 4). For this reason, the flow density of cosmic rays reaching earth's atmosphere was approximately the same during these two years. Consequently, the amount of  $^7\text{Be}$  produced in the higher layers of the atmosphere varied only slightly. The variations detected in the surface atmosphere of the city of Granada were mainly due to local meteorological variables, which are the critical parameters responsible for the sampled aerosols' behaviour.

### 3.4.2. Air Temperature

Air temperature is one of the most influential variables in  $^7\text{Be}$  seasonal behaviour in the city of Granada. As shown by the results obtained, there is a strong positive correlation between air temperature and  $^7\text{Be}$  specific activity,  $r = 0.816$ ,  $p$ -value = 0. Fig. 5 shows distribution of monthly average values of radiotracer activity together with mean monthly air temperature. The highest values appear during summer months and lower values during winter months.

This seasonal pattern is reinforced by several hypotheses of authors such as Feely et al., 1989, Al-Azmi et al., 2001, Baeza et al., 1996, Gerasopoulos et al., 2001 and Leppänen et al., 2010 among many others, who believe the maximum  $^7\text{Be}$  values found in the hottest months are caused by the intrusion of stratospheric air richer in  $^7\text{Be}$  into the troposphere as a result of the upward movement of the tropopause level in these months and by an increased rate of vertical transport of  $^7\text{Be}$  from the upper troposphere to the middle and lower troposphere, especially important in mid-latitude zones (30° N-40° N).



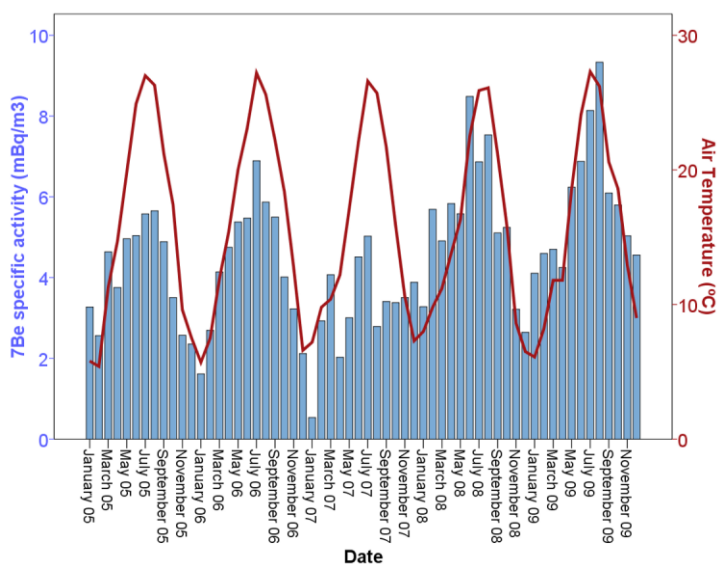


Fig. 5. Comparison of monthly average values of  ${}^7\text{Be}$  specific activity (Histograms) and air temperature (Line), during the period 2005-2009.

The usually high air temperatures during summer months accentuate the mixing of vertical air masses in the troposphere with subsequent transport of cosmogenic radionuclides from the high to the middle and lower troposphere. In the summer months, the troposphere is less stable and more turbulent, producing a higher mixing of air masses due to a convective circulation is produced, carrying surface air upward and bringing downward air from higher levels. This vertical transport carries down to the surface layer the  ${}^7\text{Be}$  that has been produced within the upper troposphere, as well as that which has entered the troposphere from the stratosphere, (Feely et al., 1989).

In this process, the increase of cosmogenic radionuclides assumes the importance in medium latitudes such as Granada, where the daily temperature variations are high throughout the year, often reaching up to 20 °C. In addition, this effect is amplified by the lower scavenging due to the lower precipitation in the summer months compared to the winter ones. This coincides with the results of Lee et al. (2002) and Cannizzaro et al. (2004) in their respective areas studied.

We think that vertical transport from the mid troposphere into the low troposphere is the mechanism responsible for the higher values of  ${}^7\text{Be}$  activity reported in the present study, and highlighted by previous studies such as Hernandez et al. (2008).

Following our observations, we conclude that in this period the vertical mixing of air masses at surface level is accentuated by the particular geographical location and climate conditions of the city of Granada, with low precipitation and wind during the above mentioned warmer months. On the other hand, during the winter months the activity concentrations of  ${}^7\text{Be}$  in surface air are low due to the lower air temperatures, the higher rainfall, and the lower height of the tropopause.

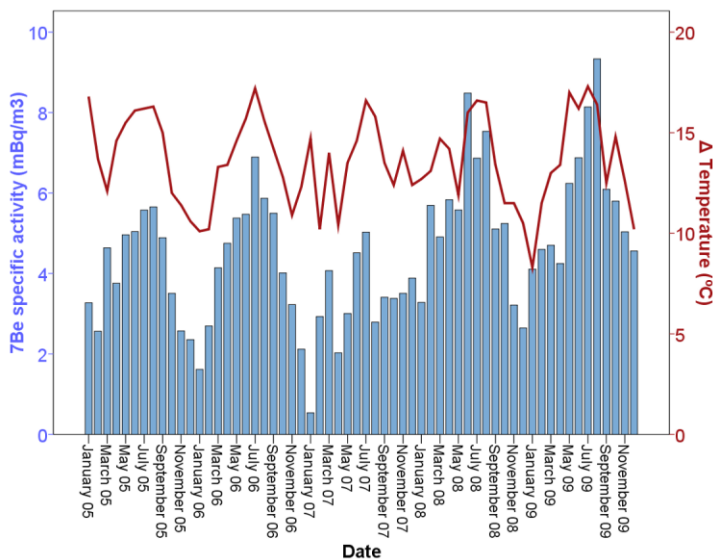


Fig. 6. Comparison of monthly average values of  ${}^7\text{Be}$  specific activity (Histograms) and the variation of mean monthly maximum and minimum temperatures, (Line), during the period 2005–2009.

With the aim of better understanding the influence of this parameter on the results, we studied the variation of mean monthly maximum and minimum temperatures ( $\Delta T = T_{\text{max}} - T_{\text{min}}$ , °C) with monthly average values of  ${}^7\text{Be}$  specific activity (see Fig. 6). On the one hand, we do strongly believe that high  $\Delta T$  makes vertical aerosol transport easier within the troposphere. This could explain high values of  ${}^7\text{Be}$  found during the summer months. Likewise, this variation could explain the higher concentration values of  ${}^7\text{Be}$  activity found in October, November and December 2007 during the study. It seems reasonable to think that, in light of the results, the influence of vertical transport of air within the troposphere increases with higher  $\Delta T$ . On the other hand, we consider that the lower  $\Delta T$  could be related to persistent heat inversions produced by the lack of strong winds in Granada,



making  $^7\text{Be}$  transport to surface levels of the atmosphere more difficult and explaining the low activity values found in April 2007 and May 2008.

### 3.4.3. Precipitation and Relative Humidity

Fig. 7 shows the evolution in time of monthly average  $^7\text{Be}$  activity values in the aerosol samples analyzed, as well as the amounts of precipitation during the sampling period. A negative correlation can be observed between both parameters, with  $^7\text{Be}$  in the aerosols collected being lower when precipitation volume rises. This inverse correlation is confirmed by the negative Pearson's coefficients between  $^7\text{Be}$  activity and rainfall,  $r = -0.59$ ,  $p\text{-value} = 0$  and relative humidity,  $r = -0.78$ ,  $p\text{-value} = 0$ . This means that both parameters produce a scavenging effect on atmospheric aerosols, reducing  $^7\text{Be}$  concentration in the surface atmosphere. The cause of this behavior is strong contrast between wet and dry seasons in Granada. Similar observations have been reported by numerous authors at different locations (Tremblay and Servranckx, 1993, Baeza et al., 1996 and Dueñas et al., 2009).

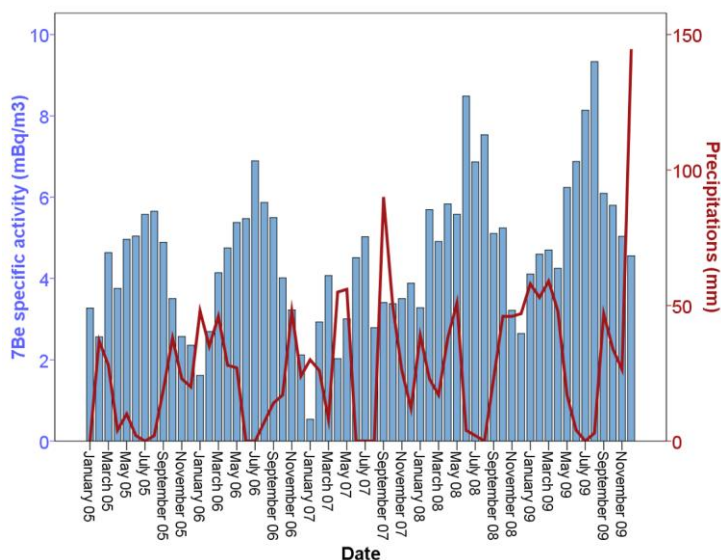


Fig. 7. Comparison of monthly average values of precipitation (Line) and  $^7\text{Be}$  specific activity (Histograms,) during the period 2005–2009.

An increase in precipitation was observed in April, May and September 2007, with September being the month of highest precipitation in the sampling period. The presence of  $^7\text{Be}$  fell during these months, due to the washing effect of the low

troposphere, which carried away the aerosols suspended in surface levels of the atmosphere. Another reason for the low  $^7\text{Be}$  activity levels found could also be the effect of the dust particles from the Sahara between 3<sup>rd</sup> and 7<sup>th</sup> September 2007.

This event was detected and analyzed by the Atmospheric Physics Group of the University of Granada (Guerrero-Rascado et al., 2009). The Sahara desert is the most important source of mineral dust (Liu et al., 2008) and these mineral dust particles may have acted as scavengers of  $^7\text{Be}$  at this time. This behaviour agrees with the observations by Hernandez et al. (2008), who pointed out that when these episodes occur in summer there is a decrease of  $^7\text{Be}$ -aerosol residence time in the surface atmosphere due to the presence of Saharan mineral dust particles. However, the opposite effect took place in November and December 2007 (Fig. 7). The facts explained above were the key to understanding what happened in 2007 and the reasons why the cyclical structure typical of middle latitudes was not fulfilled as in other years (Fig. 1).

The relative humidity is other influential factor in  $^7\text{Be}$  seasonal behaviour in the city of Granada. It is characterized by very low relative humidity periods, especially in the summer. Namely, the mean monthly values of relative humidity throughout the years varied from 32% (summer) to 87% (winter). Fig. 8 shows the monthly variation of  $^7\text{Be}$  concentration together with mean monthly relative humidity values.

This figure indicates that for the period studied high values of relative humidity facilitate the gravimetric deposition processes of the aerosols with a fall in radioactivity of the aerosols sampled. That coincides with the strong correlation found between the mean monthly concentration of  $^7\text{Be}$  and the relative humidity indicated previously (-0.783). The explanation for this behaviour is that the aerosols behave as nuclei for water vapour condensation in the atmosphere; that is an important growth mechanism for submicrometre aerosol particles. When humidity is higher, their size increases and their residence time in the atmosphere decreases under the influence of gravity, resulting in a lower  $^7\text{Be}$  content in the surface air.

Yu and Lee (2002) were also observed strong negative correlation between  $^7\text{Be}$  activity concentrations and the relative humidity. They had demonstrated that activity median aerodynamic diameter, AMAD, of  $^7\text{Be}$ -aerosols are high correlated with relative humidity, while temperature does not affect the AMADs of the  $^7\text{Be}$ -



aerosol. This has reflection in our results shown in Fig. 8. We indicate that relative humidity over 60% produces a sudden decrease in the specific activity values.

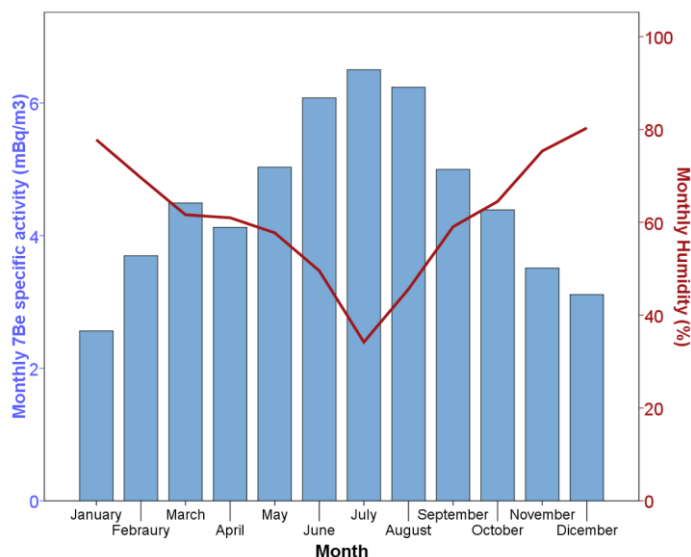


Fig. 8. Comparison of monthly mean variation of  ${}^7\text{Be}$  specific activity (Histograms) and relative humidity (Line), during the period 2005–2009.

### 3.5. Prediction Model

Having determined the climate parameters affecting  ${}^7\text{Be}$  behaviour in the atmosphere of Granada and by using the statistics program STATGRAPHICS-PLUS, we can draw up the most appropriate model for the standardized experimental data obtained. In view of the results, we can say that the best meteorological variables by which to explain the behaviour of  ${}^7\text{Be}$  bearing aerosols in the surface atmosphere of Granada city are air temperature ( $T$ ), relative humidity ( $H$ ) and precipitation ( $P$ ).

$$A_{7\text{Be}} = 1.125 \cdot 10^{-5} - 0.284 \cdot H_r - 0.179 \cdot P + 0.476 \cdot T$$

The Pearson coefficient was 0.849. This means that our model explains 72.16% of the variation observed in  ${}^7\text{Be}$  results obtained in this study. In order to validate the model, the standardized experimental values of  ${}^7\text{Be}$  from January 2010 to May 2010 have been compared statistically with the results obtained by the model (Fig. 9).



The result of this comparison is highly significant (99%) which confirms the validity of the model.

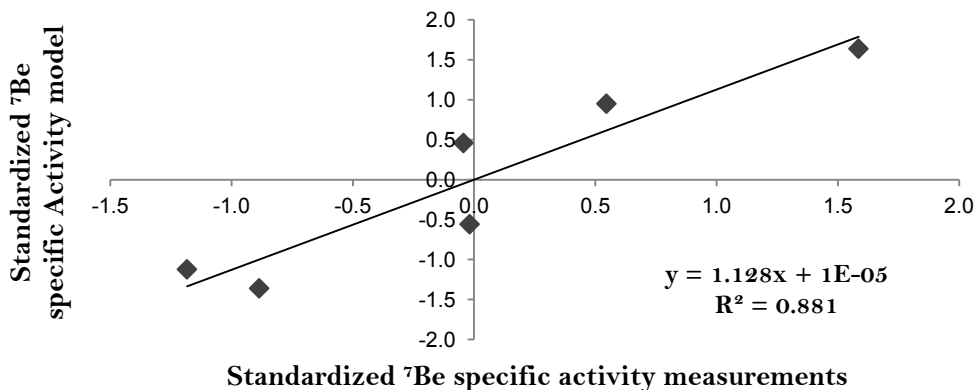


Fig. 9. Comparison of the standardized activity of  $^7\text{Be}$  during the period January 2010-May 2010: Model vs. Measurements.

## 4. Conclusions

- 1) The values of  $^7\text{Be}$  activity in air are fitted to the normal distribution.
- 2) The trend over time shows a cyclical and seasonal behavior, with a maximum in the summer and a minimum in the winter. The annual average of  $^7\text{Be}$  concentration was  $4.56 \pm 0.22 \text{ mBq m}^3$ .
- 3) The mean monthly of  $^7\text{Be}$  in August-09,  $9.334 \text{ mBq m}^3$ , is the highest value in Granada since 1993, due to the lowest solar activity.
- 4) The combined effects of the elevation of the tropopause, the vertical transport of air mass in troposphere and the low humidity explain the high  $^7\text{Be}$  activity values found in summer months.
- 5) In summer and spring months, when  $\Delta T$  rises and rainfall is very low, there is significant vertical air mass mixing with the subsequent transport of cosmogenic radionuclides to ground level from upper troposphere.



- 6) The higher  $\Delta T$ , the greater is the influence of vertical transport of air mass within the troposphere, especially the downward transport of  $^7\text{Be}$  from the middle troposphere to a ground level.
- 7) The frequent thermal inversions produced in the surface air of Granada during the winter and autumn months, scarcity of strong winds and low  $\Delta T$  explain the fall in the concentration of  $^7\text{Be}$  during those months.
- 8) Scavenging of  $^7\text{Be}$  in the surface atmosphere is affected by wet deposition, precipitation, and/or by gravimetric deposition, relative humidity and exogenous particles from the Sahara.
- 9) Relative humidity over 60% produces a sudden decrease in the specific activity values.
- 10) The prediction model proposed and described explains the 72.16% of the behavior of  $^7\text{Be}$  in the city of Granada considering meteorological variables such as: air temperature, precipitation and relative humidity. Moreover, the model has been validated with the results found in the period January–May 2010.

In summary, this paper demonstrates that in periods of low solar activity, the sun doesn't modulate the cosmic ray flux and the concentration of  $^7\text{Be}$ . For this reason, we conclude that the behavior of this radiotracer is strongly affected by seasonal variation of local meteorological variables, given the special characteristics of this city's geographical location as indicated. These results suggest that the  $^7\text{Be}$  concentrations in surface air have unique behavior at each individual site that must be determined, because the factors controlling  $^7\text{Be}$  variations in the surface atmosphere can be applicable to the behavior that other radionuclides of anthropogenic origin might present in the case of a nuclear accident.

## Acknowledgements

We wish to thank the Spanish Nuclear Safety Council (CSN) for the kind support given to the Radiochemistry and Environmental Radiology Laboratory of the University of Granada since 1993 as a member of the laboratories of the Spanish Sparse Network for Environmental Surveillance. This study was also supported by the Spanish Ministry of Education (CGL2010-19849).



## References

- D. Al-Azmi, A.M. Sayed, H.A. Yatim. Variations in  ${}^7\text{Be}$  concentrations in the atmosphere of Kuwait during period 1994 to 1998. *Applied Radiation and Isotopes*, 55 (2001), pp. 413–417.
- A. Aldahan, J. Hedfors, G. Possnert, A. Kulan, A. Berggren, C. Söderström. Atmospheric impact on beryllium isotopes as solar activity proxy. *Geophysical Research Letters*, 35 (2008), p. L21812
- N. Alegría, M. Herranz, R. Idoeta, F. Legarda. Study of  ${}^7\text{Be}$  activity concentration in the air of northern Spain. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 286 (2010), pp. 347–351.
- M. Azahra, A. Camacho García, C. González Gómez, J. López Peñalver, T. El Bardounid. Seasonal  ${}^7\text{Be}$  concentrations in near-surface air of Granada (Spain) in the period 1993–2001. *Applied Radiation and Isotopes*, 59 (2003), pp. 159–164.
- A. Baeza, L.M. Del Río, A. Jiménez, C. Miró, J.M. Paniagua, M. Rufo. Analysis of the temporal evolution of atmospheric  ${}^7\text{Be}$  as a vector of the behaviour of other radionuclides in the atmosphere. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 207 (2) (1996), pp. 331–344.
- L. Bourcier, O. Masson, P. Laj, J.M. Pichon, P. Paulat, E. Freney, K. Sellegri. Comparative trends and seasonal variation of  ${}^7\text{Be}$ ,  ${}^{210}\text{Pb}$  and  ${}^{137}\text{Cs}$  at two altitude sites in the central part of France. *Journal of Environmental Radioactivity*, 102 (2011), pp. 294–301.
- R.A. Brost, J. Feichter, M. Heimann. Three-dimensional simulation of  ${}^7\text{Be}$  in a global climate model. *Journal of Geophysical Research*, 96 (1991), pp. 22423–22445.
- F. Cannizzaro, G. Greco, M. Raneli, M.C. Spitale, E. Tomarchio. Concentration measurements of  ${}^7\text{Be}$  at ground level air at Palermo, Italy—comparison with solar activity over a period of 21 years. *Journal of Environmental Radioactivity*, 72 (2004), pp. 259–271.
- J.E. Dibb. Beryllium-7 and lead-210 in the atmosphere and surface snow over the Greenland ice sheet in the summer of 1989. *Journal of Geophysical Research*, 95 (1990), pp. 22407–22415.
- C. Dueñas, M.C. Fernandez, E. Liger, J. Carretero. Gross alpha, gross beta activities and  ${}^7\text{Be}$  concentrations in surface air: analysis of their variations and prediction model. *Journal of Atmospheric Environment*, 33 (1999), pp. 3705–3715.



C. Dueñas, M.C. Fernandez, S. Cañete, M. Pérez.  $^7\text{Be}$  to  $^{210}\text{Pb}$  concentration ratio in ground level air in Málaga (36.7°N, 4.5°W). *Atmospheric Research*, 92 (2009), pp. 49–57.

V.A. Dutkiewicz, L. Husain. Determination of stratospheric ozone at ground level using  $^7\text{Be}$ /ozone ratios. *Geophysical Research Letters*, 6 (3) (1985), pp. 171–174.

H.W. Feely, R.J. Larsen, C.G. Sanderson. Factors that cause seasonal variations in Beryllium-7 concentrations in surface air. *Journal of Environmental Radioactivity*, 9 (1989), pp. 223–249.

E. Gerasopoulos, P. Zanis, A. Stohl, C.S. Zerefos, C. Papastefanou, W. Ringer, L. Tobler, S. Hübener, H.W. Gäggeler, H.J. Kanter, L. Tositti, S. Sandrini. A climatology of  $^7\text{Be}$  at four high-altitude stations at the Alps and the Northern Apennines. *Atmospheric Environment*, 35 (2001), pp. 6347–6360.

A. Gonzalez, I. Marugán, C. Rey del Castillo, L. Ramos, A. Sterling. Environmental Radiological Monitoring Programs: Results 2002. Technical Reports Collection 12 Spanish Nuclear Safety Council, Madrid (2004).

A. Gonzalez, I. Marugán, C. Rey Del Castillo, L. Ramos, A. Sterling. Environmental Radiological Monitoring Programs: Results 2003. Technical Reports Collection 14 Spanish Nuclear Safety Council, Madrid (2005).

J.L. Guerrero-Rascado, F.J. Olmo, I. Avilés-Rodríguez, F. Navas-Guzmán, D. Pérez-Ramírez, H. Lyamani, L. Alados Arboledas. Extreme Saharan dust event over the southern Iberian Peninsula in September 2007: active and passive remote sensing from surface and satellite. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9 (2009), pp. 8453–8469.

F. Hernandez, S. Rodriguez, L. Karlsson, S. Alonso-Perez, M. Lopez-Perez, J. Hernandez-Armas, E. Cuevas. Origin of observed high  $^7\text{Be}$  and mineral dust concentrations in ambient air on the Island of Tenerife. *Atmospheric Environment*, 42 (2008), pp. 4247–4256.

H. Hötzl, G. Rosner, R. Winkler. Correlation of  $^7\text{Be}$  concentrations in surface air and precipitation with the solar cycle. *Naturwissenschaften*, 78 (1991), pp. 215–217.

A. Ioannidou, C. Papastefanou. Precipitation scavenging of  $^7\text{Be}$  and  $^{137}\text{Cs}$  radionuclides in air. *Journal of Environmental Radioactivity*, 85 (2006), pp. 121–136.

Ioannidou, E. Kotsopoulou, C. Papastefanou.  $^7\text{Be}$  in the lower atmosphere at a mid-latitude (40°N) during the year 2009 of a particular minimum of solar activity. *Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 289 (2011), pp. 395–400.



R.R. Kathren. Radioactivity in the Environment: Sources, Distribution and Surveillance. Harwood Academic Publise GmbH, Amsterdam (1984).

S. Kikuchi, H. Sakurai, S. Gunji, F. Tokanai. Temporal variation of  $^7\text{Be}$  concentrations in atmosphere for 8 y from 2000 at Yamagata, Japan: solar influence on the  $^7\text{Be}$  time series. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100 (2009), pp. 515–521.

D. Lal, B. Peters. Cosmic ray produced isotopes and their application to problems in geophysics. Amsterdam, in: J. Wilson, S. Wouthuysen (Eds.), *Progress in Elementary Particle and Cosmic Ray Physics*, vol. 6 (1962), pp. 77–243.

D. Lal, B. Peters. Cosmic Ray Produced radioactivity on the Earth. *Handbuch der Physik*, vol. XLVI/2Springer-Verlag, New York (1967) 551–612.

S.H. Lee, M.K. Pham, P.P. Povinec. Radionuclide variations in the air over Monaco. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 254 (3) (2002), pp. 445–453.

A.-P. Leppänen, A.A. Pacini, I.G. Usoskin, A. Aldahan, E. Echer, H. Evangelista, S. Klemola, G.A. Kovaltsov, K. Mursula, G. Possnert. Cosmogenic  $^7\text{Be}$  in air: a complex mixture of production and transport. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 72 (2010), pp. 1036–1043.

Z. Liu, A. Omar, M. Vaughan, J. Hair, C. Kittaka, Y. Hu, K. Powell, C. Trepte, D. Winker, C. Hostetler, R. Ferrare, R. Pierce. CALIPSO lidar observations of the optical properties of Saharan dust: a case study of long-range transport. *Journal of Geophysical Research*, 113 (2008) art. no. D07207.

C. Papastefanou, A. Ioannidou. Aerodynamic size association of  $^7\text{Be}$  in ambient aerosols. *Journal of Environmental Radioactivity*, 26 (1995), pp. 273–282

C. Papastefanou, A. Ioannidou. Beryllium-7 and solar activity. *Applied Radiation and Isotopes*, 61 (2004), pp. 1493–1495.

K. Rankama. Nuclear reaction in nature. *Progress isotope geology*, Interscience Publishers, California (1963), pp. 91–176

J. Tremblay, R. Servranckx. Beryllium-7 as a tracer of stratospheric ozone: a case study. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 172 (1993), pp. 49–56.

I. Vallés, A. Camacho, X. Ortega, I. Serrano, S. Blázquez, S. Pérez. Natural and anthropogenic radionuclides in airborne particulate samples collected in Barcelona (Spain). *Journal of Environmental Radioactivity*, 100 (2009), pp. 102–107.



R. Vecchi, G. Valli.  $^7\text{Be}$  in surface air: a natural atmospheric tracer. *Journal of Aerosol Science*, 28 (5) (1997), pp. 895–900.

P.J. Wallbrink, A.S. Murray. Fallout of  $^7\text{Be}$  in south eastern Australia. *Journal of Environmental Radioactivity*, 25 (1994), pp. 213–228

K.N. Yu, L.Y.L. Lee. Measurements of atmospheric  $^7\text{Be}$  properties using high-efficiency gamma spectroscopy. *Applied Radiation Isotopes*, 57 (2002), pp. 941–946.





*Artículo 2º*





## Artículo “Exploratory data analysis in the study of ${}^7\text{Be}$ present in atmospheric aerosols”

Environ Sci Pollut Res (2012) 19:3317–3326  
DOI 10.1007/s11356-012-0849-5

RESEARCH ARTICLE

### Exploratory data analysis in the study of ${}^7\text{Be}$ present in atmospheric aerosols

F. Piñero García · M. A. Ferro García · J. Drożdżak ·  
C. Ruiz-Samblás



Received: 20 December 2011 / Accepted: 27 February 2012 / Published online: 13 March 2012  
© Springer-Verlag 2012

### Abstract

#### *Purpose*

Exploratory data analysis (EDA) is applied in this research to study the behavior of radioactive aerosols present in the surface atmosphere of Granada, using  ${}^7\text{Be}$  as radiotracer. The reason for this study is to reduce the large number of parameters involved in understanding their behavior, given the complexity of the atmosphere.

#### *Methods*

Aerosol particles were collected weekly in Granada (Spain) over a 5-year period. Low-background gamma spectrometry was used to determine concentrations of  ${}^7\text{Be}$ -aerosol activity. The variables studied were:  ${}^7\text{Be}$  concentration, cosmic ray intensity, temperature, temperature interval, rainfall, relative humidity, and Saharan intrusions. Least significant difference test (LSD), hierarchical cluster analysis (HCA), and principal component analysis (PCA) with varimax rotation have been applied to study the datasets.

#### *Results and discussion*

The results of our study reveal that aerosol behavior is represented by two principal components, which explain 86.23% of total variance. Components PC1



and PC2 respectively explain 74.61 and 11.62% of total variance. PC1 explains the cyclical and seasonal pattern of the samples, while PC2 is related to the production of  ${}^7\text{Be}$ . In addition, PCA and HCA show good distribution of the samples by families with two groups, summer and winter, at the extremes and spring–autumn in the middle. This result corroborates that there are no differences between spring and autumn in the climate of Granada.

### **Conclusions**

EDA has been found to be quite useful in studying the behavior of radioactive aerosols in the surface atmosphere of a city with the climate and geographical characteristics of Granada.

**Keywords:** *Exploratory data analysis;  ${}^7\text{Be}$ ; Atmospheric aerosols; Granada.*

## **1. Introduction**

The aerosols play an important role on Earth's climate system by scattering and absorbing radiation and indirectly by serving as nuclei for cloud formation. Otherwise, the amount and nature of aerosols vary substantially in location yearly. One consequence of this heterogeneity is that the impact of aerosols on climate must be understood and quantified on a regional, rather than just a global-average basis.

Beryllium-7 is a natural radionuclide of cosmogenic origin continuously formed by spallation of light atmospheric nuclei when they absorb protons and even neutrons from the primary components of cosmic rays (Papastefanou 2009). This production varies considerably with altitude, with approximately 70% of  ${}^7\text{Be}$  produced in the stratosphere, where cosmic ray intensity is the highest, and the remaining 30% produced in the upper part of the troposphere.

Once  ${}^7\text{Be}$  is formed, it is rapidly adsorbed onto predominantly sub-micron-sized aerosols (Bondietti et al. 1987; Papastefanou 2009) and transported to ground level by vertical atmospheric mixing (Papastefanou and Ioannidou 1995; Winkler et al. 1998). Approximately 88% of  ${}^7\text{Be}$  is found on particles less than 1.1  $\mu\text{m}$  in diameter, and less than 1% was on particles over 7  $\mu\text{m}$  in diameter (Papastefanou 2008). As a



result,  $^7\text{Be}$  is mainly associated with the accumulation mode aerosols (from 0.1 to 1  $\mu\text{m}$  diameter). It participates in the formation and growth of the accumulation mode aerosols by adsorption or condensation of non-radioactive species present in the atmosphere. For these reasons, the radioactive aerosols of  $^7\text{Be}$  will be a good tracer for the characteristics of accumulation mode aerosols.

This class of aerosols is the major reservoir of pollutants in the atmosphere due to its large surface area and their greater residence time in the atmosphere and could serve as indicators of air pollution conditions (Papastefanou and Ioannidou 1995). Furthermore, they are efficient scatterers of solar radiation because their size is of the same order as the wavelength of radiation. Thus, the use of  $^7\text{Be}$  as atmospheric tracer provides us information about the process of transformation, transport, and deposition of aerosols from the stratosphere and upper troposphere to surface level.

For all those reasons,  $^7\text{Be}$  has even been proposed as a natural atmospheric tracer by several authors (Lal and Peters 1962; Brost et al. 1991; Vecchi and Valli 1997). Given the complexity of the atmosphere where all parameters could depend on each other and the large number of variables to be taken into account, an exploratory data analysis, EDA, was carried out in order to get the useful information of the variables and avoid redundancy (Miller and Miller 2005). These datasets are difficult to evaluate using simple univariate statistical methods, especially due to their multivariate nature. Multivariate methods have been widely applied to evaluate and interpret the large amounts of data generated by current analytical methods (Brereton 2003). Moreover, EDA searches for relationships among objects (samples), among variables, and among objects and variables.

The multivariate statistical method most frequently used in EDA is principal component analysis, PCA (Brereton 2009). It is a technique for reducing the amount of data when correlation is present. The idea is to find principal components, PCs, which are linear combinations of the original variables describing each sample. These PCs explain the main point of the variance in the original data, (Hanrahan 2008; Hair et al. 2006). PCA allows the transformation and visualization of complex data sets into a new perspective in which the most relevant information is made more obvious. Furthermore, PCA is also frequently employed for analysis and interpretation of the data sets obtained in monitoring programs. An important aspect of PCA is the interpretation of the factors, as it is not given a priori, but is deduced by observation of the relation of the factors to the initial variables. Therefore, it is necessary to examine both the sign and the size of the correlations for a correct interpretation of the results.



EDA, such as PCA or hierarchical cluster analysis, HCA, have shown to be quite useful in studying the environmental radioactivity, for example: (1) to characterize spa water according their radioactivity (Tanasković et al. 2012); (2) to reduce the dimensionality in the study of sand samples and their radioactivity (Seddeek et al. 2009); (3) To analyze, identify, and clarify the effects of physico-chemical properties on natural radioactivity levels of soils (Tsai et al. 2011); (4) to classify the geographic origin of different soils according to their natural radioactivity (Dragovic' and Onjia 2006); (5) to develop a methodology for predicting the spatial variability of radon in groundwater (Skeppström and Olofsson 2006); and (6) to study the variations in the depositional fluxes (rainwater) of cosmogenic beryllium on short time scales (Mann et al. 2011). However in the study of  $^7\text{Be}$ -aerosols, it has rarely been considered (Talpos et al. 2005).

This research attempts to explain the behavior of aerosols, associated with  $^7\text{Be}$ , in the surface atmosphere using exploratory data analysis (PCA and HCA). The reason is the necessity for deeper understanding of the behavior, redistribution, and dispersal of atmospheric radioactive aerosols, in order to obtain information on their possible mechanisms of transport and deposition. This would be very useful in the hypothetical case of a massive release of radionuclides into the atmosphere (Ioannidou and Papastefanou 2006).

## 2. Material and Methods

### 2.1. Sampling

A total of 55 samples of aerosols were analyzed from March 2005 to November 2009, and specific activity was detected. The identification of samples is showed in Table 1. Aerosol particles were collected weekly with an air sampler (Model Radeco AVS-60A), having a flow rate approximately 75-100 L/min, the average volume ranged from 750 to 850 m<sup>3</sup> per week, the mean effective collection time was about 166 h per week and mean wind velocity ranged from 0.5 to 17.2 m/s. The sampler is located 1.5 m above ground level, in a restricted area of the Faculty of Sciences at the University of Granada, Spain, (37°10'50" N, 3°35'44" W, 687 a.s.l).

Aerosol particles were collected in an AAWP04700 cellulose filter with 4.7 10<sup>-2</sup> m diameter and 0.8 μm pore size. The effective diameter of the filter was 4.1 10<sup>-2</sup> m and the collection efficiency was 100% for particles larger than 0.8 μm. The corresponding filters for every month, four or five filters, were placed in a Petri



dish for measurement of the samples, in order to attain a more accurate in  ${}^7\text{Be}$  activity. The samples were stored in desiccators to prevent contamination and possible alteration of the mass collected.

*Table 1. Identification of samples: year, month, and the ID used to track the samples in the exploratory data analysis, EDA.*

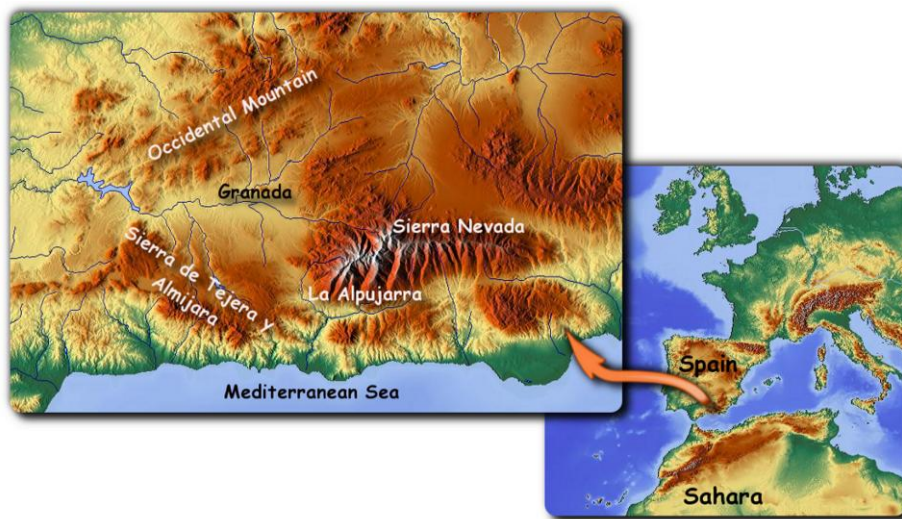
2005		2006		2007		2008		2009	
Month	ID	Month	ID	Month	ID	Month	ID	Month	ID
March	3	January	13	February	26	January	37	January	49
April	4	February	14	March	27	February	38	February	50
May	5	March	15	April	28	March	39	March	51
June	6	April	16	May	29	April	40	April	52
July	7	May	17	June	30	May	41	May	53
August	8	June	18	July	31	June	42	June	54
September	9	July	19	August	32	July	43	July	55
October	10	August	20	October	34	August	44	August	56
November	11	September	21	November	35	September	45	September	57
December	12	October	22	December	36	October	46	October	58
		November	23			November	47	November	59
		December	24			December	48		

## 2.2. Study Area

The city of Granada, Spain (Fig. 1), is located in southeast Iberian Peninsula in a natural basin surrounded by mountains of approximately 1,000 m, while the highest range, Sierra Nevada, is located towards the east of the basin and contains the highest peak in the Iberian Peninsula, Mulhacén 3,478.6 m. In addition, it is around 200 km away from the African continent and 70 km away from the Mediterranean Sea.

Granada is a non-industrialized medium-sized city, with a population of 300,000. It has an almost continental climatology with two long extreme seasons characterized by cold winters and hot summers. Mean monthly temperature varies between  $-2^{\circ}\text{C}$  (271 K) in January and  $36^{\circ}\text{C}$  (309 K) in July and August. The daily temperature variations are quite high throughout the year, often reaching up to  $20^{\circ}\text{C}$  (293 K). It is also characteristic of low relative humidity periods especially in the summer. The mean relative humidity throughout the year varied from 32 %, summer, to 87 %, winter. The Sierra Nevada Mountains isolate the city from sea winds and there are few periods of strong wind, long hours of sunshine, high traffic flow, with frequent morning thermal inversions and Saharan intrusions.





*Fig. 1 Location and relief map of the study area, Granada, Spain.*

### **2.3. Concentration of $^7\text{Be}$**

$^7\text{Be}$  activity estimation was carried out by  $\gamma$ -spectrometry using a coaxial reverse-type Ge detector with vertical configuration. Details of the low-background gamma ray detection system used were previously described by Azahra et al. (2003) and Piñero García et al. (2012). The detector's efficiency was determined by a calibrated cellulose filter supplied by the Spanish Research Centre for Energy Environment and Technology, CIEMAT, ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{139}\text{Ce}$ ,  $^{113}\text{Sn}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ , and  $^{88}\text{Y}$ ).

The energy of calibration was between 59.5 and 1,836 keV. It was placed on the same geometry as that used for collection of atmospheric aerosols. Furthermore, uncertainty of efficiency lower than 5 % was used as criterion of calibration. The counting time was 90,000 s and  $^7\text{Be}$  concentration was calculated by the photopeak generated in the spectrum at 477.6 KeV (yield 10.42 %) with counting efficiency of 3.2 %. Genie 2000 software by Canberra was used to control the data acquisition as well as sample analysis and calibration. Radioactivity in the filters was decay corrected to the mid-point of the collection period, as the half-life of  $^7\text{Be}$  is 53.3 days.



## 2.4. Atmospheric Parameters Study

The variables studied in the present work are:  $^7\text{Be}$  concentration ( $\text{mBq}/\text{m}^3$ ), cosmic ray intensity, temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ), temperature interval ( $\Delta T = T_{\text{max}} - T_{\text{min}}$ ,  $^{\circ}\text{C}$ ), Rainfall (millimeters), relative humidity (percent), and Saharan intrusions (day). Based on our investigation, these are the most important ones in the process of production, transport, concentration, and dilution of beryllium in the surface atmosphere in Granada, Spain.

The meteorological parameters studied during the sampling periods were provided by the Armilla Military Air Academy ( $03^{\circ}37'53''$  W,  $37^{\circ}08'13''$  N and 687 m), by way of the Spanish National Institute of Meteorology, AEMET. The weather station is located at a distance in a straight line about 4 km from the sampling point. On the other hand, the data of cosmic ray neutron flux to earth, available from the Kiel Neutron Monitor 18-NM-64, Russia have been used <http://helios.izmiran.rssi.ru/cosray/main.htm>.

Data for the number of days with high probability of episodes of Saharan intrusions that may affect levels of particulate matter collected on the surface air have been obtained from the CALIMA project. This project is the result of Commendation of Management Agreement between the Ministry of Environment and Rural and Marine Affairs, MARM and the State Agency National Research Council to carry out work related to the study and assessment of air pollution by particulate matter and metals in Spain.

## 2.5. Correlation Coefficient Analysis

Pearson's correlation coefficient ( $r$ ) is a measure of the strength and the direction of a linear relationship between two variables. Basically, a Pearson product moment correlation attempts to draw a line of best fit through the data of two variables, and the Pearson correlation coefficient, indicates how far away all these data points are to this line of best fit. The Pearson correlation coefficient,  $r$ , can take a range of values from +1 to -1. A value close to 0 indicates that there is no association between the two variables. The terms strong, moderate, and weak was applied to correlation coefficients,  $>0.7$ ;  $0.5-0.7$ , and  $0.3-0.5$ , respectively. Alpha level for testing significance of correlations was maintained at the 0.01 and 0.05 levels.





## **2.6.Exploratory Data Analysis**

### ***2.6.1. Least Significant Difference Test***

The least significant difference test, LSD, is a pairwise multiple comparison used to determine which means differ. Pairwise multiple comparisons test the difference between each pair of means and yield a matrix where letter **a** indicate significantly different group means at an alpha level of 0.05.

The main idea of the LSD is to compute the smallest significant difference between two means as if these means had been the only means to be compared and to declare significant any difference larger than the LSD. That contrast uses t tests to perform all pairwise comparisons between group means. Note that LSD has more power compared to other post hoc comparison methods, (honestly significant difference test, or Tukey test) because the alpha level for each comparison is not corrected for multiple comparisons (William and Abdi 2010). Therefore, LSD test was applied to find which months differed significantly so as to put our samples into homogenous groups.

### ***2.6.2. Hierarchical Cluster Analysis***

The hierarchical cluster analysis, HCA, is an unsupervised pattern recognition method to classify individuals or cases based on their similarities into relatively homogeneous groups called clusters and emphasize their genetic relations. Therefore, HCA can be used to discover structures in data without providing an explanation or interpretation.

In HCA, each sample is initially assumed to be a lone cluster. All of the distances between samples are then calculated, and the samples with the smallest distance are found and linked together. The procedure is repeated and the samples with the next closest distance are found and linked. There are many ways of defining distance between samples; the average paired distance was used in this research.

The distance between any two clusters is defined as the average distance of all possible pairwise distances between objects in the two clusters; the two clusters with the minimum distance are joined together. This method tends to perform equally well with both chain-type and round clusters. The result of such classification is visualized as a dendrogram in which the dissimilarity of the objects is represented by the height at which the branches are connected. Finally, the



linkage distance of about 66 % of the total distance was used to decide the number of cluster.

### ***2.6.3. Principal Component Analysis***

Principal components analysis, PCA, is a useful tool of chemometricians for data compression and information extraction (Ruiz-Samblás et al. 2011). PCA finds combinations of variables, or factors that describe major trends in the data. PCA is a multivariate statistical technique that allows transforming a series of correlated variables into a set of uncorrelated variables known as principal components. The PCA is a way of identifying patterns in variables, and expressing data in such a way as to highlight their similarities and differences. The main advantage of PCA is that once the patterns have been found, data can be compressed reducing the number of dimensions, without much loss of information.

The order of PCs denotes their importance to the dataset. PC1 describes the highest amount of variation, PC2 the second highest, and so on. Generally, the first three PCs represent the highest variance present in the datasets, giving the best visualization. Furthermore, the variance related to each PC is measured by the eigenvalue. The choice of the number of PCs must be made based upon the user's knowledge of the datasets and a few rules of thumb. The eigenvalues can be considered when choosing number of factors, provided that the data have been autoscaled.

In this case, the eigenvalues will sum to the number of variables, and eigenvalues can be interpreted as the number of original variables each PC is worth. A good rule of thumb is that any PC with an eigenvalue less than 1 is probably not describing any systematic variance in the system and should likely not be included in the model.

PCA were applied to the datasets in order to determine possible associations among the variables tested as well as to detect the possible presence of outliers between the samples and any redundancy. In order to improve the data into a form suitable for PCA, the dataset was pretreated. Normalize preprocessing method, was used to avoid that the variable with highest variance controlled the first component (Miller and Miller 2005). A common post-processing step is to rotate the component solution to aid in the interpretation of the results. That can be done using orthogonal rotation which maintains the independence of the components. The most common orthogonal rotation is the varimax (variance maximizing) rotation,

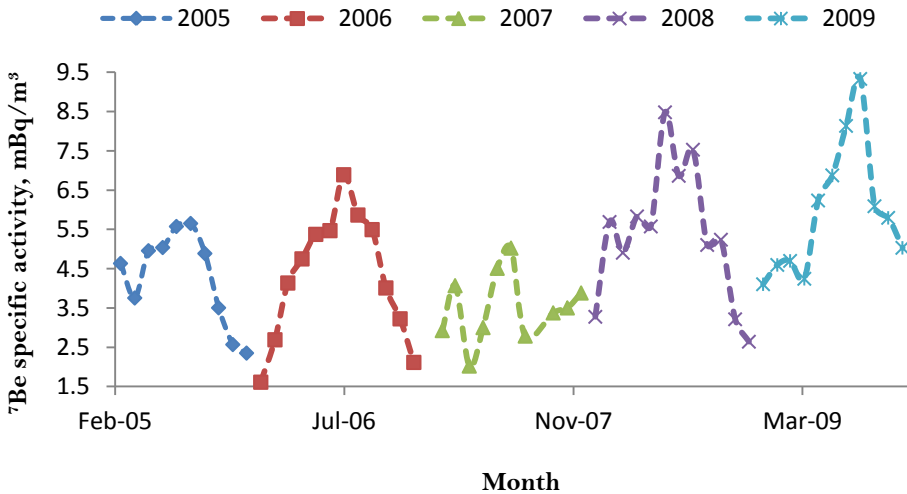


which rotates the components around the multivariate central mass or centroid of the data to maximize the importance of the smallest number of variables on the structure of the extracted principle components. Data processing was carried out using the PLS toolbox (Eigenvector Research Inc., West Eaglerock Drive, Wenatchee, WA) for Matlab® software (The Mathworks Inc., Natick, MA, USA).

### 3. Results

#### 3.1. Evolution in Time

In all the samples analyzed, specific activity of  $^7\text{Be}$  was detected. The mean specific activity was  $4.72 \pm 0.23 \text{ mBq/m}^3$ , with a minimum of  $1.62 \text{ mBq/m}^3$  in January 2006 and a maximum of  $9.33 \text{ mBq/m}^3$  in August 2009, coinciding with the maximum flow of cosmic rays due to the minimum solar activity observed over the last 100 years. Figure 2 shows the evolution of  $^7\text{Be}$ -specific activity from March 2005 to November 2009.



as latitude and local climate (Feely et al. 1989; Baeza et al. 1996; Dueñas et al. 1999).

### 3.2. Correlation Coefficient Analysis

Table 2 shows the Pearson's correlation matrix for  ${}^7\text{Be}$  and atmospheric variables studied. Strong and positive correlations was observed between  ${}^7\text{Be}$  concentration and variables of temperature ( $r = 0.70, 0.72$  respectively) and between precipitation and relative humidity ( $r = 0.77$ ). Higher relative humidity leads the formation of clouds and that fact increase the probability of precipitation. On the contrary, strong and negative correlation was found between variables of temperature and relative humidity and precipitation ( $r = -0.88, -0.90, -0.77$ , respectively). If temperature increases, the saturation vapor pressure increases, decreasing the relative humidity.

Furthermore, moderate and negative correlation was observed between  ${}^7\text{Be}$  and relative humidity, rainfall ( $r = -0.66, -0.50$ , respectively), while positive correlation was found with Saharan Intrusions ( $r = 0.56$ ). Therefore, higher temperature and Saharan Intrusions favors the presence of  ${}^7\text{Be}$  in the surface atmosphere and relative humidity and rainfall reduce it.

Table 2. Pearson's correlation matrix for  ${}^7\text{Be}$  and atmospheric variables studied in atmospheric aerosols and its significance in parenthesis.

	${}^7\text{Be}$	T	$\Delta\text{T}$	Pp	RH	SI	GCR
${}^7\text{Be}$	1						
T	0.70** <sub>(0)</sub>	1					
$\Delta\text{T}$	0.72** <sub>(0)</sub>	0.84** <sub>(0)</sub>	1				
Pp	-0.50** <sub>(0)</sub>	-0.66** <sub>(0)</sub>	-0.77** <sub>(0)</sub>	1			
RH	-0.66** <sub>(0)</sub>	-0.88** <sub>(0)</sub>	-0.90** <sub>(0)</sub>	0.77** <sub>(0)</sub>	1		
SI	0.56** <sub>(0)</sub>	-0.68** <sub>(0)</sub>	0.67** <sub>(0)</sub>	0.54** <sub>(0)</sub>	-0.68** <sub>(0)</sub>	1	
GCR	0.28* <sub>(0.04)</sub>	0.02 <sub>(0.9)</sub>	0.04 <sub>(0.77)</sub>	0.21 <sub>(0.13)</sub>	0.21 <sub>(0.12)</sub>	0.20 <sub>(0.15)</sub>	1

\*\* Correlation is significant at the 0.01 level. \*Correlation is significant at the 0.05 level.

### 3.3. Least Significant Difference Test

Samples were grouped by seasons in order to facilitate the interpretation of the EDA. First of all, using the LSD test (Table 3), it was determined which months differed significantly. Those months were not grouped together in order to choose homogeneous groups. In addition, taking into account the climate of Granada,



Spain, characterized by long winter and summer, the best seasonal grouping that represents the studied samples was as follows:

- ✓ **Summer:** June, July, and August.
- ✓ **Winter:** January, February, November, and December.
- ✓ **Spring–Autumn:** March, April, May, September & October.

Table 3. Matrix of the least significant difference test, LSD.

	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec
Jan	X	-0.9	-1.5	-1.1	<b>-2.0*</b>	<b>-3.1*</b>	<b>-3.5*</b>	<b>-3.2*</b>	<b>-2.4*</b>	-1.4	-0.5	0.2
Feb		X	-0.5	-0.1	-1.0	<b>-2.1*</b>	<b>-2.5*</b>	<b>-2.3*</b>	-1.4	-0.4	0.5	1.2
Mar			X	0.4	-0.5	1.6	<b>-2.0*</b>	<b>-1.7*</b>	-0.9	0.1	0.9	1.7
Apr				X	-0.9	<b>1.9*</b>	<b>-2.4*</b>	<b>-2.1*</b>	-1.3	-0.3	0.6	1.4
May					X	-1.0	-1.5	-1.2	-0.4	0.6	1.5	<b>2.3*</b>
Jun						X	-0.4	-0.2	0.7	<b>1.7*</b>	<b>2.6*</b>	<b>3.3*</b>
Jul							X	0.2	1.1	<b>2.1*</b>	<b>2.9*</b>	<b>3.7*</b>
Aug								X	0.8	<b>1.8*</b>	<b>2.7*</b>	<b>3.5*</b>
Sep									X	1.0	<b>1.9*</b>	<b>2.6*</b>
Oct										X	0.9	1.6
Nov											X	0.8
Dec												X

### 3.4. Hierarchical Cluster Analysis

Figure 3 shows the dendrogram of the HCA, the optimal number of cluster using the linkage distance (66 % of the total distance) was four clusters. Cluster 1 is formed by month of spring–autumn. Cluster 2 is mainly composed by months of winter and a few months of spring–autumn. Cluster 3 groups the summer months and 3 months of spring–autumn. Finally, cluster 4 is made up of months of spring–autumn and a few months of winter.

The cluster analysis shows that spring–autumn group was dispersed in the different clusters, winter had two dissimilar behaviors during the period studied and summer group was homogeneous. The statistically defined clusters of samples have less physical meaning than PCA, because HCA uses less information (distances only) than PCA.



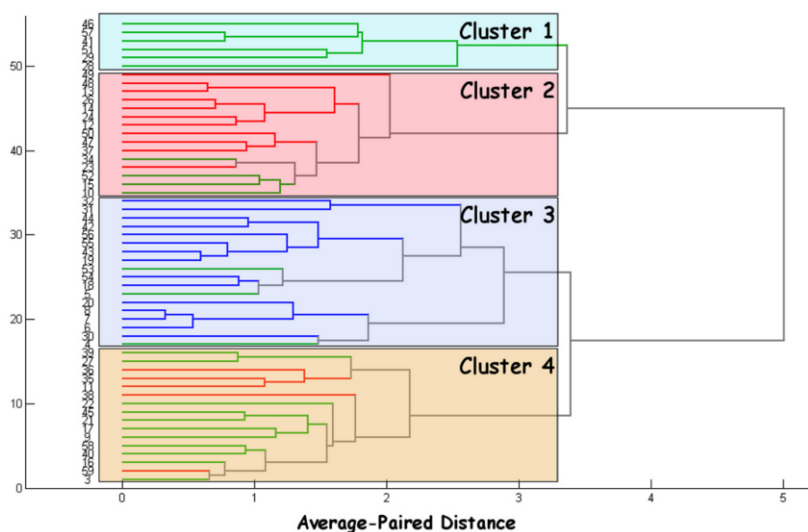


Fig. 3 Hierarchical dendrogram obtained by the clustering analysis, average paired distance used.

### 3.5. Principal Components Analysis

The next step was to attempt to find and identify the principal components explaining the matrix of the 55 samples and the variables studied. Therefore, these principal components must explain most of the total variance of the input matrix. The number of significant PCs was selected on the basis of eigenvalues. Only PCs with eigenvalues that exceed one were chosen (Fig. 4).

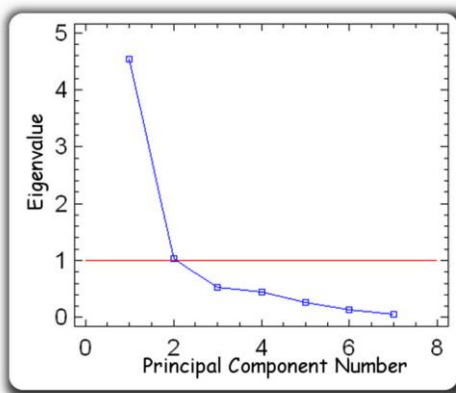


Fig. 4 Eigen analysis of the correlation matrix (scree plot).



Results showed that two PCs explain 86.23% of the total variance of the dataset. The remaining 13.77% variance present in the datasets is regarded as unexplained one and the components belonging to this variance can readily be omitted. In addition, the application of varimax (Table 4) enabled us to obtain a clear system as a result of the maximization of component loading variance and elimination of invalid components.

The rotated factor loadings for each variable are presented in Table 4. The factors comprise the data, in which loadings report how each variable is related to these factors. Loadings values represent the importance of the variables for the components, (correlation coefficients >0.7).

Table 4. Varimax rotated factor loadings of  $^7\text{Be}$  and atmospheric variables in atmospheric aerosols.

	Abbreviation	PC1	PC2	Communality
$^7\text{Be}$	$^7\text{Be}$	0.799	0.271	0.712
<b>Temperature</b>	T	0.806	0.447	0.849
<b><math>\Delta</math> Temperature</b>	$\Delta\text{T}$	0.663	0.666	0.884
<b>Precipitation</b>	Pp	-0.376	-0.896	0.944
<b>Relative humidity</b>	RH	-0.785	-0.565	0.936
<b>Saharan intrusions</b>	SI	0.831	0.186	0.725
<b>Cosmic rays</b>	CR	0.247	0.961	0.984
<b>Eigenvalue</b>		4.53	1.03	
<b>Proportion (%)</b>		74.61	11.62	

The first principal component, PC1, explained 74.61 % of the total variance of the dataset. It was positively correlated with  $^7\text{Be}$  (0.799), T (0.806), SI (0.831) and negatively with relative humidity (RH; -0.785). PC1 was useful to explain the cyclical and seasonal trend of  $^7\text{Be}$ . The second component, PC2, explains 11.62 % of total variance and is determined by high loading, negatively Pp (-0.896) and positively cosmic ray (0.961). The CR is closely related to the production of  $^7\text{Be}$  and so this component will show differences in the production of  $^7\text{Be}$  and its separation in the atmosphere by precipitation.

Figure 5 illustrates PC2 vs. PC1. It shows a good distribution of the samples, with two clearly opposite groups: summer and winter and the spring–autumn in the middle. This result validates our seasonal grouping, besides it corroborates there are not difference between spring and autumn in the climatology of Granada, Spain, because the month of both season are mixing in the spring–autumn group.



Furthermore, these conclusions were in concordance with the results obtained in the HCA.

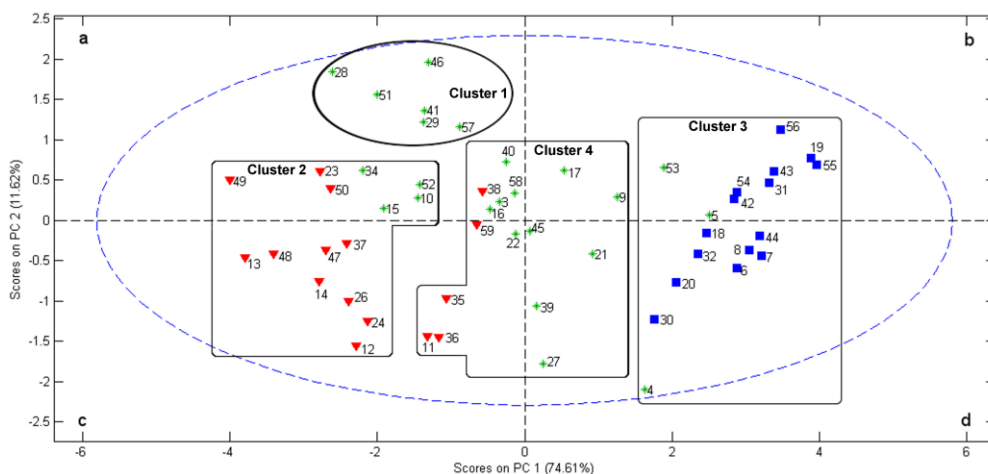


Fig. 5 PC2 vs. PC1, color blue corresponds to summer, red to winter, and green to spring-autumn.

## 4. Discussion

### 4.1. Summer

The summer group was located in the positive zone of PC1. It was related with cluster 3 in the HCA analysis (Fig. 3). It was influenced by the positive loadings of PC1, (Table 4, and Fig. 5). In general, it is characterized by high concentration of  $^7\text{Be}$  which is typical for middle latitude areas such as Granada, Spain. Furthermore, as the positive loadings of PC1 showed, this season is affected, on the one hand, by variables favoring  $^7\text{Be}$  production, such as a higher flow of cosmic rays. On the other hand, by those variables favoring exchange of  $^7\text{Be}$  air masses between the different layers of the atmosphere (Feely et al. 1989; Al-Azmi et al. 2001) caused by:

- ✓ Exchange of air masses rich in  $^7\text{Be}$  from the stratosphere to the troposphere through the tropopause, because of displacement of the tropopause to higher atmospheric levels during the summer.
- ✓ Increase in vertical transport of air masses within the troposphere by convection currents, due to the lower stability of the atmosphere during these months, related to variations in temperature in the troposphere.



In addition, we can observe how PC2 divided the summer family into two subgroups, Fig. 5, (group quadrant b: 56, 19, 55, 43, 31, 54, and 42; group quadrant d: 18, 44, 8, 32, 7, 6, 20, and 30). Considering the loadings of PC2 (Table 4), the variable with most weight in this component was the cosmic ray flow, which, as we know, is closely related to beryllium production. The summer months located on the negative side of PC2 were mainly the months with lower cosmic ray flow and vice versa. The months on the quadrant (d) were characterized by larger solar magnetic field that strengthen the screening effect on the earth, hindering the entry of cosmic radiation and reducing the production of beryllium in the stratosphere or upper troposphere (Azahra et al. 2003). That result confirms the importance of the solar modulation during the solar cycle in the production of cosmogenic isotopes.

## 4.2. Winter

The winter family was located to the left of PC1 in quadrants (a) and (c) (Fig. 5). In the HCA analysis, it was mainly split in cluster 2 and a few months in cluster 4 (Fig. 3). It is influenced by negative loadings, precipitation, and relative humidity, (Table 4). These are the variables which cause washing or scavenging of the atmosphere, reducing the presence of  $^7\text{Be}$ -associated aerosols in the samples analyzed. The effects of precipitation occur in the lower troposphere because of the scavenging of aerosols in suspension in the atmosphere, which is reflected in a fall in  $^7\text{Be}$  concentration (Betolli et al. 1995; Ishikawa et al. 1995). That effect is more significant under snowfall and in areas with abundant and regular precipitation.

However during months with high relative humidity, gravitational deposition is more prevalent because the aerosols increase in size by acting as condensation nuclei of the water vapor present in the atmosphere, reducing residence time. Thus a greater aerosol particle sizes means higher scavenging rate of aerosols and as a result a lower activity of  $^7\text{Be}$ . Moreover, this meteorological parameter is very important in this area due to the scarcity of rainfall over long periods of time. Our results are in a good agreement with the results obtained by Yu and Lee (2002) and Ioannidou et al. (2011). They also observed strong negative correlation between concentrations of  $^7\text{Be}$ -aerosols and relative humidity and found that the Activity Median Aerodynamic Diameter, AMAD, of  $^7\text{Be}$ -aerosols is highly correlation with relative humidity, due to that the AMAD values increase when relative humidity conditions becomes more intense.

The winter months in cluster number 4 (38, 59, 35, and 36; Fig. 5) were characterized by low precipitation and humidity compared to the others. It should



be pointed out that these are also the months with the highest values for  $\Delta T$ , cosmic ray flow, Saharan intrusions, and  ${}^7\text{Be}$  concentration in their season. Therefore, these months of the winter were atypical because the scavenging of the atmosphere was lower than usual. In addition, the higher  $\Delta T$  in these months caused the rupture of the thermal inversion layers typical for the winter in Granada, Spain. That fact increased the vertical transport of air masses from the upper layer of the troposphere to the surface levels. During these months, as a result, there was an unusual exchange of air mass at surface levels as evidenced by the increase of the  ${}^7\text{Be}$  concentration.

Otherwise, the high Saharan intrusions in winter could be able to slightly increase the concentration of  ${}^7\text{Be}$  such as noted by Hernandez et al. 2008. Normally, the Saharan dust behaved as scavenger of  ${}^7\text{Be}$  at high altitudes, decreasing the residence time of  ${}^7\text{Be}$ -aerosols in the atmosphere during this type of events. Although the authors argued that in winter Saharan events, the  ${}^7\text{Be}$ -accumulative aerosols can be mixed and probably attached to mineral dust particles in the ambient air during the downward transport from high altitudes and therefore act as a second source of  ${}^7\text{Be}$ . This idea is supported by the Pearson coefficient between  ${}^7\text{Be}$  and the number of winter Saharan Intrusion events in our results, 0.679.

Finally, it should be noted that the usual pattern of winter was mainly placed on the quadrant (c) (Fig. 5), even though the subgroup (49, 23, 50, 38, and 59), was located on the quadrant (a). The reason of that trend was the higher concentration of  ${}^7\text{Be}$ , as a result of the low solar magnetic field that allowed the increase of the ray cosmic flux and therefore a higher production of cosmogenic radionuclides.

### 4.3.Spring–autumn

The group spring–autumn had the most dispersed distribution pattern. It was distributed in all clusters, (Fig. 3). Figure 5 shows a displacement of data towards the regions of summer or winter. The reason of that behavior was dry and wet deposition. The higher bulk deposition the further to the left of PC1 month was placed and vice versa. Moreover, the spring–autumn samples were moved to the right of PC1 according to higher  $\Delta T$ .

Mean value of the months of spring–autumn placed on quadrant (a) (mainly cluster 1 and 2) were compared to months of winter on quadrant (c); (winter,  $A_{{}^7\text{Be}} = 2.8 \text{ mBq/m}^3$ ,  $T = 8 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 11.5 \text{ }^\circ\text{C}$ , rainfall = 32 mm, RH = 79% and cosmic ray flow = 9,209); (spring–autumn,  $A_{{}^7\text{Be}} = 4.5 \text{ mBq/m}^3$ ,  $T = 15 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 12.7 \text{ }^\circ\text{C}$ ,



rainfall = 45 mm, RH = 67 % and cosmic ray flow = 9,323). Due to the low solar modulation in these two subgroups, the ratio of cosmic ray flux was almost constant. Despite that, the  $^7\text{Be}$  activity was higher in the spring–autumn, as consequence of the upper temperature and the difference of rainfall and relative humidity.

That, on the one hand, highlighted the importance of the temperature of the convective transport. On the other hand, the greater precipitation and higher  $^7\text{Be}$  concentration of spring-autumn subgroup emphasized the role of the relative humidity in the scavenging of the atmosphere. The activity of beryllium measured in this paper was higher than in winter subgroup regardless of the high rainfall level as a result of the lower relative humidity. In other words; the relative humidity controls the scavenging of the atmosphere in Granada, Spain (Piñero García et al. 2012).

Finally, samples (40, 58, 3, 16, 45, 22, 39, 27), located in cluster 4 (Fig. 3) and around the zero score of PC1, were controlled by PC2, their distribution is due to precipitation. The rest of the variables were almost constant for these samples, and there were no difference in the  $^7\text{Be}$  concentration detected ( $\approx 4.6 \text{ mBq/m}^3$ ).

## 5. Conclusions

The use of least significant difference test, hierarchical cluster analysis, and the knowledge of the datasets have enabled us to group the samples in the seasons that better represent the climatology of Granada. Furthermore, principal component analysis has facilitated us the study of  $^7\text{Be}$  behavior in the surface atmosphere. This technique has been enhanced with varimax rotation method allowing us to find the variables which control the different principal components.

The results showed that the seasonal behavior of  $^7\text{Be}$ -aerosols in Granada (Spain) was represented by three groups: summer, spring–autumn and winter. Two PCs explained 86.23 % of the total variance of the dataset. PC1 was related positively to  $^7\text{Be}$  concentration, temperature and Saharan intrusions and negatively to relative humidity. In contrast, PC2 was related positively to cosmic ray and negatively to precipitation. PC1 give us an idea of the cyclical and seasonal trend of the sample while PC2 shows the importance of the cosmic ray flow.



The distribution of the results by PC2 (11.62 %), confirms the importance of the solar modulation, through the cosmic rays, during the solar cycle in the production of cosmogenic isotopes. In addition, PC1 (74.61 %) distributed the samples by seasons, on the one hand, summer was characterized by the vertical transport and the exchange of air masses from the upper layers of the atmosphere to the surface levels. On the other hand, winter was described by the scavenging of the atmosphere, as consequence of the dry and wet deposition. In contrast, the rupture of the thermal inversion layers in winter and spring–autumn, due to the increase of  $\Delta T$ , favored the vertical transport and the exchange of the air mass at surface levels.

Despite of the higher precipitations in spring–autumn,  $^7\text{Be}$  concentration was higher than winter. This result highlighted that the scavenging of the atmosphere was controlled by gravimetric deposition due to the increase of relative humidity, as shown spring–autumn measurements. Moreover, Saharan dust particles acted such scavenger of the atmosphere, in winter; it was from high level of troposphere, bringing downward particles enriched in  $^7\text{Be}$ , favoring the presence of  $^7\text{Be}$  at surface layers.

In short, exploratory data analysis, EDA, has shown to be quite useful in studying the behavior of radioactive aerosols in the surface atmosphere of Granada (Spain) according to its climate and geographical characteristics.

## Acknowledgments

We wish to thank the Spanish Nuclear Safety Council (CSN) for the kind support given to the Radiochemistry and Environmental Radiology Laboratory of the University of Granada since 1993. This study was also supported by the Spanish Ministry of Education (CGL2010-19849).



## References

- Azahra M, Camacho-García A, González-Gómez C, López-Peñalver JJ, El Bardounid T (2003) Seasonal  $^7\text{Be}$  concentrations in near-surface air of Granada (Spain) in the period 1993–2001. *Appl Radiat Isot* 59:159–164.
- Al-Azmi D, Sayed AM, Yatim HA (2001) Variations in  $^7\text{Be}$  concentrations in the atmosphere of Kuwait during period 1994 to 1998. *Appl Radiat Isot* 55:413–417.
- Baeza A, Delrio LM, Jiménez A, Miró C, Paniagua JM, Rufo M (1996) Analysis of the temporal evolution of atmospheric  $^7\text{Be}$  as a vector of the behaviour of other radionuclides in the atmosphere. *J Radioanal Nucl Chem* 207:331–344.
- Brereton RG (2003) Data analysis for the laboratory and chemical plant. John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex.
- Brereton RG (2009) Chemometrics for pattern recognition, 1st edn. John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex.
- Betolli M, Cantelli L, Degetto S, Tossitio L, Tubertini O, Valchers S (1995) Preliminary investigations on  $^7\text{Be}$  as a tracer in the study of environmental processes. *J Radioanal Nucl Chem* 190:137.
- Bondietti EA, Papastefanou C, Rangarajan C (1987) Radon and its decay products: occurrence, properties and health effects. In: Hopke PK (ed) Aerodynamic size association of natural radioactivity with ambient aerosols, ACS Symposium Series 331. American Chemical Society, Washington, DC, pp 377–397.
- Brost RA, Feichter J, Heimann M (1991) Three-dimensional simulation of  $^7\text{Be}$  in a global climate model. *J Geophys Res* 96:22423–22445.
- Dragovic' S, Onjia A (2006) Classification of soil samples according to their geographic origin using gamma-ray spectrometry and principal component analysis. *J Environ Radioact* 89:150–158.
- Dueñas C, Fernández MC, Liger E, Carretero J (1999) Gross alpha, gross beta activities and  $^7\text{Be}$  concentrations in surface air: analysis of their variations and prediction model. *J Atmos Environ* 33:3705–3715.
- Feely HW, Larsen RJ, Sanderson CG (1989) Factors that cause seasonal variations in beryllium-7 concentrations in surface air. *J Environ Radioact* 9:223–249.



Hair JF, Black WC, Babin BJ, Anderson RE, Tatham RL (2006) *Multivariate data analysis*, 1st edn. Prentice Hall, Englewood Cliffs.

Hanrahan G (2008) *Environmental chemometrics: principles and modern applications*. CRC Press, California.

Hernandez F, Rodriguez S, Karlsson L, Alonso-Perez S, Lopez-Perez M, Hernandez-Armas J, Cuevas E (2008) Origin of observed high  $^7\text{Be}$  and mineral dust concentrations in ambient air on the Island of Tenerife. *Atmos Environ* 42:4247–4256.

Ioannidou A, Papastefanou C (2006) Precipitation scavenging of  $^7\text{Be}$  and  $^{137}\text{Cs}$  radionuclides in air. *J Environ Radioact* 85:121–136.

Ioannidou A, Kotsopoulou E, Papastefanou C (2011)  $^7\text{Be}$  in the lower atmosphere at a mid-latitude (40°N) during the year 2009 of a particular minimum of solar activity. *J Radioanal Nucl Chem* 289:395–400.

Ishikawa Y, Murakami H, Skine T, Yoshihara K (1995) Precipitation scavenging studies of radionuclides in air using cosmogenic  $^7\text{Be}$ . *J Environ Radioact* 26:19–35.

Lal D, Peters B (1962) Cosmic ray produced isotopes and their application to problems in geophysics. *Progress in Elementary Particle and Cosmic Ray Physics* 6:77–243, In: Wilson J, Wouthuysen S (eds.); Amsterdam.

Mann M, Beer J, Steinhilber F, Abreu JA, Christl M, Kubik PW (2011) Variations in the depositional fluxes of cosmogenic beryllium on short time scales. *Atmos Environ* 45:2836–2841.

Miller NJ, Miller JC (2005) *Statistic and chemometrics for analytical chemistry*, 5th edn. Pearson Education Limited, Harlow.

Papastefanou C, Ioannidou A (1995) Aerodynamic size association of  $^7\text{Be}$  in ambient aerosols. *J Environ Radioact* 26:273–282.

Papastefanou C (2008) *Radioactive aerosols*, first edn. In: Baxter MS (ed) *Radioactivity in the environment*, vol. 12, Elsevier, Amsterdam. doi:10.1016/S1569-4860(07)12002-7.

Papastefanou C (2009) Beryllium-7 aerosols in ambient air. *Aerosol Air Qual Res* 9:187–197.

Piñero García F, Ferro García MA, Azahra M (2012)  $^7\text{Be}$  behaviour in the atmosphere of the city of Granada January 2005 to December 2009. *Atmos Environ* 47:84–91.



Ruiz-Samblás C et al (2011) Multivariate analysis of HT/GC-(IT)MS chromatographic profiles of triacylglycerol for classification of olive oil varieties. *Anal Bioanal Chem* 399:2093–2103.

Seddeek MK, Kozae AM, Sharsha T, Badran HM (2009) Reduction of the dimensionality and comparative analysis of multivariate radiological data. *Appl Radiat Isot* 67:1721–1728.

Skeppström K, Olofsson B (2006) A prediction method for radon in groundwater using GIS and multivariate statistics. *Sci Total Environ* 367:666–680.

Talpos S, Rimbu N, Borsan D (2005) Solar forcing on the  $^7\text{Be}$ -air concentration variability at ground level. *J Atmos Sol-Terrest Phys* 67:1626–1631.

Tanasković I, Golobocanin D, Miljević N (2012) Multivariate statistical analysis of hydrochemical and radiological data of Serbian spa waters. *J Geochem Explor* 112:226–234.

Tsai T-L, Liu C-C, Chuang C-Y, Wei H-J, Men L-C (2011) The effects of physico-chemical properties on natural radioactivity levels, associated dose rate and evaluation of radiation hazard in the soil of Taiwan using statistical analysis. *J Radioanal Nucl Chem* 288:927–936.

Vecchi R, Valli G (1997)  $^7\text{Be}$  in surface air a natural atmospheric tracer. *J Aerosol Sci* 28(5):895–900.

William LJ, Abdi H (2010) Encyclopedia of research design. In: Salkind N (ed) Thousand Oaks. Sage, CA

Winkler R, Dietl F, Franck G, Tschierch J (1998) Temporal variation of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  size distribution in ambient aerosol. *Atmos Environ* 32(6):983–991.

Yu KN, Lee LYL (2002) Measurements of atmospheric  $^7\text{Be}$  properties using high-efficiency gamma spectroscopy. *Appl Radiat Isot* 57:941–946.



*Artículo 3º*





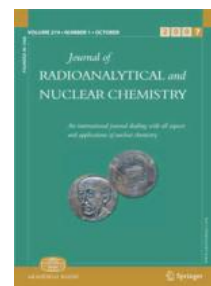
## Artículo “Evolution and solar modulation of $^7\text{Be}$ during the solar cycle 23”

J Radioanal Nucl Chem (2013) 296:1193–1204  
DOI 10.1007/s10967-012-2373-y

---

### Evolution and solar modulation of $^7\text{Be}$ during the solar cycle 23

F. Piñero-García · M. A. Ferro-García



Received: 18 July 2012 / Published online: 19 December 2012  
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2012

### Abstract

The modulation of  $^7\text{Be}$ -aerosols concentration due to solar activity during the cycle 23 is studied in the present research. For that purpose, was analyzed the differences in the long-term variation of geomagnetic and solar activity to assess the physical effects over the evolution of  $^7\text{Be}$  during the period 1996–2010. Furthermore, exploratory data analysis was applied to understand better the behavior of  $^7\text{Be}$ -aerosols in the surface atmosphere. This study shows that there is an inverse relationship among  $^7\text{Be}$  measured in the near ground air and solar activity. The modulation of  $^7\text{Be}$ -aerosols during the cycle 23 was divided in two steps. In the first stage, ascending phase, 1996–2002, the solar activity played an important role in the production rate of  $^7\text{Be}$ ,  $r = -0.75$ .

However, during the descending phase, 2002–2009, the role of the solar activity was secondary,  $r = -0.30$ , allowing that  $^7\text{Be}$ -aerosols reached the maximum concentration,  $9.33 \text{ mBq/m}^3$  in August-09 when the solar activity was zero. Moreover, the remaining solar activity after the end of the ascending phase and the last important solar storm (December-06) caused the slowdown of  $^7\text{Be}$  production rate from 2001 to 2004 and the rupture of the seasonal behavior of  $^7\text{Be}$  in 2007, respectively. Finally, this research highlight the necessity to take into account the solar cycle phase, ascending or descending, to model studies of atmospheric process

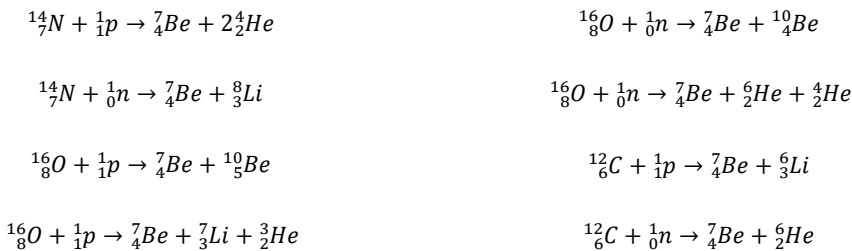


with  ${}^7\text{Be}$  as tracer since the contribution of the variables studied are so different in these stages.

**Keywords:**  ${}^7\text{Be}$ ; Solar activity; Solar cycle 23; Sunspot number; Cosmic rays; Geomagnetic index; Atmospheric aerosols.

## 1. Introduction

${}^7\text{Be}$  is a natural cosmogenic radionuclide, which is produced continuously in the atmosphere by spallation processes of the primary and secondary components of cosmic ray (protons and neutrons) with nuclei of light elements such as N, C and O atoms, according to the following reactions:



Its production rate varies considerably with altitude, with approximately 70% of  ${}^7\text{Be}$  produced in the stratosphere, where cosmic-ray intensity is highest, and the remaining, 30%, produced in the upper part of the troposphere. Soon after its production,  ${}^7\text{Be}$  become attached primarily to sub-micron sized aerosols and are transported to ground level and deposited with them. These submicron particles are composed mostly of sulfates that were either formed by gas-to-particle conversions by oxidation of sulfide species such as carbonyl sulfide or direct injection into the stratosphere by volcanic eruptions [1]. Afterward the particles settle out of the stratosphere and enter the troposphere depending on latitudinal and seasonal mixing patterns. Besides radioactive decay, half-life 53.3 days, the only drop for the radionuclides is wet and dry deposition.

The sun is a star in continuous activity, which provides the energy of the earth [2]. The changes that occur at the solar convection zone will play an important role in the variability of cosmogenic radionuclides production, as  ${}^7\text{Be}$ . The solar activity modulates Galactic Cosmic Rays (GCRs), which are main responsible for the



production of cosmogenic isotopes. GCRs are energetic charged particles, which are composed mostly of protons (90%), alpha particles (10%), and heavier nuclei [3] and are found in solar system and filter through Earth's atmosphere. They come from all directions in space, and the origin of many of these cosmic rays is unknown. Both the geomagnetic cutoff and the atmospheric cutoff are responsible of the GCRs flux that reaches the Earth's atmosphere [4]. In addition, the production rate of cosmogenic radionuclides in the upper layer of the atmosphere is directly proportional to the flux of cosmic ray protons with energy from 1 to 3 GeV, [2]. Concretely, the global mean production rate of  ${}^7\text{Be}$  in the atmosphere per unit area is about  $8.1 \times 10^{-2}$  atoms/( $\text{cm}^2 \text{ s}$ ) [5].

Solar modulation of GCRs flux shows a cyclical trend of approximately 11 year where GCRs' fluctuations (energy and intensity) are anti-correlated with the solar activity as a result of the shielding caused by magnetic activity of the Sun and geomagnetic field intensity [4, 6–11]. So, the drop of the flow and energy of GCRs, due to magnetic solar activity, reduces the production rate of cosmogenic isotopes such as  ${}^7\text{Be}$  [12]. Therefore, the ground level concentration of  ${}^7\text{Be}$  is influenced by changes in atmospheric production rates due to solar activity, strong stratosphere-troposphere exchange, the advection of  ${}^7\text{Be}$  along the latitude, climatic conditions and pollution in the area of study [13, 14]. For all these reasons, concentration of  ${}^7\text{Be}$  at surface layers is used as a useful natural atmospheric tracer [15–17] in the study of tropospheric dynamics, stratosphere-troposphere coupling and cosmic ray flux variations as consequence of the solar activity. Moreover, it is often used to constraint atmospheric circulation models [18–20].

The solar cycle 23 started in May 1996 (Sunspot Index Center, SIDC in Brussels, Belgium). It reached its two maximums during the years 2000 and 2002 and produced no sunspots in August 2009. The duration of 159 months, 151 months if smoothed sunspot numbers are used, makes cycle 23 the longest cycle since 1755, when recording of solar sunspot activity began. This solar cycle may be considered special or anomalous cycle for different reasons besides its length. It is particularly weak in sunspot and facular activity in comparison with the previous solar cycles 21 and 22 [21]. For this reason, cycle 23 breaks the empirical even–odd rule of solar cycles enunciated in 1948 by Gnevyshev and Ohl which states that an odd-numbered solar cycle is stronger in annual mean sunspot number than its preceding even-numbered cycle [21].

Earlier research of our laboratory [22], found a good correlation between  ${}^7\text{Be}$  activity concentration measured at surface level of the atmosphere of Granada and



solar activity in the period 1993-2001. However, in the last research of our laboratory, 2005-2009, the correlation determined was non-significant and poor [23]. The difference between both studies was the phases of the solar cycle. Therefore we decided to study a full solar cycle with the aim of describing the periodic variation of  $^7\text{Be}$  activity concentration in surface air related to the 23<sup>rd</sup> solar cycle, focusing on the solar modulation of GCRs. The differences in the long-term variation of geomagnetic and solar activity correlation are also studied in order to assess the physical effects over the evolution of  $^7\text{Be}$ -aerosols concentration during 1996-2010.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Sampling of $^7\text{Be}$ -aerosols

From January 1996 to December 2010, samples of atmospheric aerosols were collected continuously every week (about 166 h per week) in The Radiochemistry and Environmental Radiology Laboratory of the University of Granada, LABRADIQ (03°10'50" N, 37°35'44" W and 687 m). As consequence of the radiological monitoring program until January 2000, the samples were measured quarterly. After that, Spanish Nuclear Safety Council, CSN, modified the measurements to monthly in order to attain a more accurate in radionuclides activity. In Table 1, the identification of samples is showed.

Aerosol particles were collected on a cellulose filter of  $4.1 \times 10^{-2}$  m effective diameter and 0.8  $\mu\text{m}$  pore size. After the sampling, weekly filters were stored in desiccators to avoid contamination and/or alteration of the mass collected. Furthermore, the corresponding filters for quarter (before Jan-00) or month (after Jan-00) were measured together in a Petri dish to determine the concentration of  $^7\text{Be}$  of the aerosols collected. Until November-06 the flow rate of the air sampler was approximately 45-70 L/min and the mean volume of air was about 500  $\text{m}^3$  per week. Then, a new pump of air was purchased, allowing us increase the flow rate and the total volume of air sampled, 75-100 L/min and 800  $\text{m}^3$  per week, respectively.

### 2.2. Concentration of $^7\text{Be}$

$^7\text{Be}$  estimation was carried out by gamma spectrometry using a coaxial reverse-type germanium detector with vertical configuration. A total of 148 samples of



atmospheric aerosols were analyzed and specific activity was detected. The counting time was 90,000 s and  $^7\text{Be}$  concentration was calculated by the photopeak generated in the spectrum at 477.6 keV (Yield 10.42%) with counting efficiency of 3.2%. Genie 2000 software by Canberra was used to control the data acquisition as well as sample analysis and calibration. Radioactivity in the filters was decay corrected to the mid-point of the collection period, as the half-life of  $^7\text{Be}$  is 53.3 days.

*Table 1. Identification of activity concentration of measured  $^7\text{Be}$  during the solar cycle 23: date (quarter or month and year) and the ID used to track the samples in the exploratory data analysis (EDA).*

Date	ID	Date	ID	Date	ID	Date	ID	Date	ID	Date	ID
1 <sup>st</sup> qtr 96	1	oct-00	26	nov-02	51	dic-04	76	jan-07	101	feb-09	126
2 <sup>nd</sup> qtr 96	2	nov-00	27	dic-02	52	jan-05	77	feb-07	102	mar-09	127
3 <sup>rd</sup> qtr 96	3	dic-00	28	jan-03	53	feb-05	78	mar-07	103	apr-09	128
4 <sup>th</sup> qtr 96	4	jan-01	29	feb-03	54	mar-05	79	apr-07	104	may-09	129
1 <sup>st</sup> qtr 97	5	feb-01	30	mar-03	55	apr-05	80	may-07	105	jun-09	130
2 <sup>nd</sup> qtr 97	6	mar-01	31	apr-03	56	may-05	81	jun-07	106	jul-09	131
3 <sup>rd</sup> qtr 97	7	apr-01	32	may-03	57	jun-05	82	jul-07	107	aug-09	132
4 <sup>th</sup> qtr 97	8	may-01	33	jun-03	58	jul-05	83	aug-07	108	sep-09	133
1 <sup>st</sup> qtr 98	9	jun-01	34	jul-03	59	aug-05	84	sep-07	109	oct-09	134
2 <sup>nd</sup> qtr 98	10	jul-01	35	aug-03	60	sep-05	85	oct-07	110	nov-09	135
3 <sup>rd</sup> qtr 98	11	aug-01	36	sep-03	61	oct-05	86	nov-07	111	dic-09	136
4 <sup>th</sup> qtr 98	12	sep-01	37	oct-03	62	nov-05	87	dic-07	112	jan-10	137
1 <sup>st</sup> qtr 99	13	oct-01	38	nov-03	63	dic-05	88	jan-08	113	feb-10	138
2 <sup>nd</sup> qtr 99	14	nov-01	39	dic-03	64	jan-06	89	feb-08	114	mar-10	139
3 <sup>rd</sup> qtr 99	15	dic-01	40	jan-04	65	feb-06	90	mar-08	115	apr-10	140
4 <sup>th</sup> qtr 99	16	jan-02	41	feb-04	66	mar-06	91	apr-08	116	may-10	141
jan-00	17	feb-02	42	mar-04	67	apr-06	92	may-08	117	jun-10	142
feb-00	18	mar-02	43	apr-04	68	may-06	93	jun-08	118	jul-10	143
mar-00	19	apr-02	44	may-04	69	jun-06	94	jul-08	119	aug-10	144
apr-00	20	may-02	45	jun-04	70	jul-06	95	aug-08	120	sep-10	145
may-00	21	jun-02	46	jul-04	71	aug-06	96	sep-08	121	oct-10	146
jun-00	22	jul-02	47	aug-04	72	sep-06	97	oct-08	122	nov-10	147
jul-00	23	aug-02	48	sep-04	73	oct-06	98	nov-08	123	dic-10	148
aug-00	24	sep-02	49	oct-04	74	nov-06	99	dic-08	124		
sep-00	25	oct-02	50	nov-04	75	dic-06	100	jan-09	125		

## 2.3. Geomagnetic and Solar Parameters

### 2.3.1. Sunspot Number

Sunspot data were collected by the Sunspot Index Data Centre (SIDC) in Brussels, Belgium; (<http://www.swpc.noaa.gov/>). The monthly averages of sunspot number



and smoothed sunspot number, SSN, for the period 1996-2010 have been used in this work.

- ✓ Sunspot number is the parameter most used by the scientific community to study the magnetic activity of the Sun, which has a large impact to the magnetosphere of the Earth and is responsible for e.g. magnetic storms. Their lengths fluctuate from a few days to several weeks. In addition the magnetic strength of some solar areas is thousands of times stronger than the Earth's magnetic field [2].
- ✓ Smoothed Sunspot Number, is the average of 13 months, the month of interest and the previous and subsequent 6 months. The used of this parameter allows us to avoid the effects of the short-term variability of the solar activity.

### ***2.3.2. Geomagnetic aa-index***

Monthly values of geomagnetic aa-index were obtained from the National Geophysical Data Center website (SPIDER) of the National Oceanic and Atmospheric Agency (NOAA), USA, (<http://spidr.ngdc.noaa.gov/spidr/dataset.do>).

- ✓ aa-index reflects the disturbance of the geomagnetic field and shows the effects of the solar magnetic storm over the Earth [24]. It is calculated in France from the K indices, of two nearly antipodal magnetic observatories in England and Australia [25]. This index is useful to identify important magnetic storms which occur when the daily mean aa-index exceeds a value of 60 (NOAA).

### ***2.3.3. Cosmic rays***

Monthly mean values of the pressure corrected GCRs data were obtained from Jungfraujoeh18-IGYNeutron Monitor, Suisse, (Lat. 46.55° N, Long. 7.98° E and Altitude 3,570 m a.s.l., cutoff rigidity 4.5 GV), in continuous operation since 1958; (<http://cr0.izmiran.rssi.ru/jun1/main.htm>).

### ***2.3.4. Meteorological Variables***

The meteorological variables studied in the present work are: temperature (T, °C), precipitations (Pp), and relative humidity (RH, %). These are the most important



ones in the process of transport, concentration, and dilution of  ${}^7\text{Be}$  in the surface atmosphere in Granada, Spain, according to the results obtained in previous researches [22, 23, 26]. The meteorological measurements for the study were provided by the Armilla Military Air Academy, ( $03^{\circ}37'53''$  W,  $37^{\circ}08'13''$  N and 687 m), by way of the Spanish National Institute of Meteorology, AEMET. The weather station is located at a distance in a straight line about 4 km from the sampling point.

### ***2.3.5. Exploratory Data Analysis***

Exploratory data analysis was used to study and understand the behavior of  ${}^7\text{Be}$ -aerosols and the effects of different variables on their concentrations at surface layers of the atmosphere. The statistics analyses were carried out by Statgraphics Plus 5.0 (1994-2000 Statistical Graphics Corporation).

### ***2.3.6. Hierarchical Cluster Analysis***

Hierarchical cluster analysis (HCA), is an unsupervised pattern recognition method to group samples according to their similarities. HCA was applied to the datasets to obtain homogenous cluster without providing previous information of the samples. The distance between samples was calculated by Mahalanobis distance and clusters were grouped by k-means partitioning clustering method.

The result of such classification is visualized as a dendrogram in which dissimilarity of objects is represented by the height at which the branches are connected. Finally, linkage distance of about 60% of the total distance was used to decide the optimum number of cluster of our dataset.

### ***2.3.7. Principal Component Analysis and Varimax Rotation***

Principal components analysis (PCA), is a useful tool for data compression and information extraction [27]. It is a multivariate statistical technique that allows transforming a series of correlated variables into a set of uncorrelated variables known as principal components (PCs), without much loss of information. Furthermore, the total variance explained by each component is represented by its eigenvalue. So, the choice of the number of PCs was made based upon our knowledge of datasets and the Guttman-Kaiser criterion. This criterion rejects the PCs with an eigenvalue lower than 1 since the PC describe lower variance than a simple variable [28].





First the dataset was standardized to avoid that variables with highest variance controlled first component [29]. Then, PCA were applied to the datasets with the aim of reducing the complexity of the dataset and extract the useful information. Finally, PCA was improved with orthogonal rotation (Varimax) allowing us to detect the variables which control the principal components.

### ***2.3.8. Multiple Correlation Analysis***

Multiple correlation analysis is a useful statistic technique to assess the relationship between independent or predictor variables and dependent or criterion variable [30]. This analysis has been used with the aim of identifying the relative contribution of solar activity and meteorology variables to the concentration activity of  $^7\text{Be}$ . To understand the result, standardized regression coefficients ( $\beta$ ) and adjusted  $R^2$  have been analyzed [30].  $\beta$  represents the influence of each predictor variables on the dependent variable. Furthermore, adjusted  $R^2$ , which consider not only the number of predictors but also the number of samples, shows us the total variance explained by the correlation. Forward method was chosen to evaluate the best predictors' variables and their relative contribution.

## **3. Results and Discussion**

### **3.1. $^7\text{Be}$ -aerosols Evolution During Solar Cycle 23**

Figure 1 shows the quarterly (1996-2000) and monthly (2000-2010) evolution of activity concentration of  $^7\text{Be}$ -aerosols ( $\text{mBq}/\text{m}^3$ ) during the solar cycle 23. The pattern of  $^7\text{Be}$  was cyclical and seasonal. The maximum values were found in the summer and the minimum in winter. This behavior is representative of middle latitudes, such as Granada, due to their cosmogenic origin, and the characteristics of the sampling point; latitude, altitude and local climate [13, 31-34]. The average of  $^7\text{Be}$  activity concentration during solar cycle 23, was  $4.23 \text{ mBq}/\text{m}^3$ , the lowest concentration was  $0.53 \text{ mBq}/\text{m}^3$ , January-07, and the highest ones was  $9.33 \text{ mBq}/\text{m}^3$ , August-09, coinciding with the minimum solar activity of this cycle.



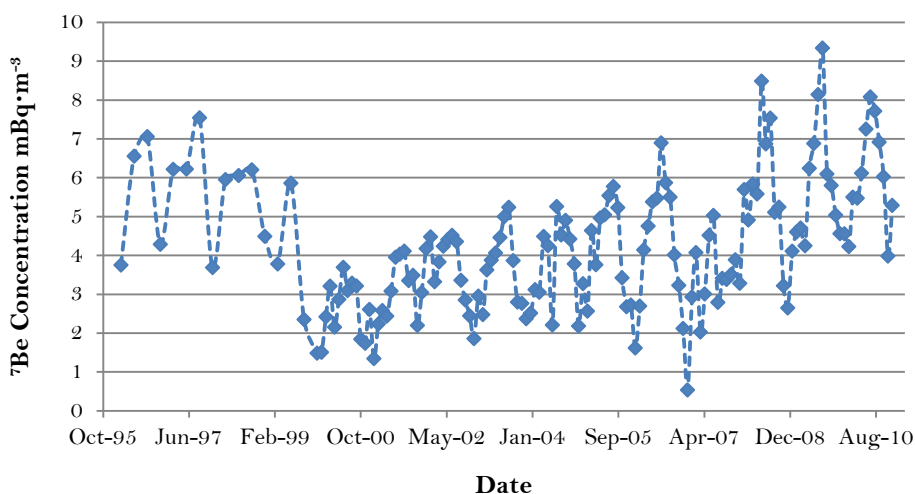


Fig. 1. Evolution of  ${}^7\text{Be}$  during 23<sup>rd</sup> solar cycle; quarterly evolution during 1996-1999 and monthly evolution during 2000-2010.

To understand the variation of  ${}^7\text{Be}$  with solar activity, annual average values were studied. Figure 2 illustrates the annual evolution of  ${}^7\text{Be}$  concentration and the sunspot number (SSN, indicator of solar activity). At the beginning and the end of the cycle 23, the annual concentration of  ${}^7\text{Be}$  was the highest, coinciding with the lower levels of solar activity. In contrast, the activity of  ${}^7\text{Be}$  decreased in the middle of the cycle as consequence of the solar activity increase, as shown in Fig. 2.

The maximum annual solar activity, year 2000, corresponded to the minimum presence of  ${}^7\text{Be}$  in the surface atmosphere of Granada, which was reached approximately 4 years after the beginning of the cycle 23, Fig. 2. Furthermore, Fig. 2 shows, on the one hand, the maximum annual concentration of  ${}^7\text{Be}$  matched to 1997 and 2010, with 5.91 and 5.93 mBq/m<sup>3</sup> respectively. In summary, the profile of  ${}^7\text{Be}$ -aerosols concentration during the solar cycle 23 showed the following steps, see Fig. 2: (i) a fast decrease from 1998 to 2000; (ii) a slow increase from 2000 to 2002; (iii) an intermediary level from 2002 to 2004; (iv) the rupture of the increase in 2007; and (v) the saturated top in the period 2009-2010.

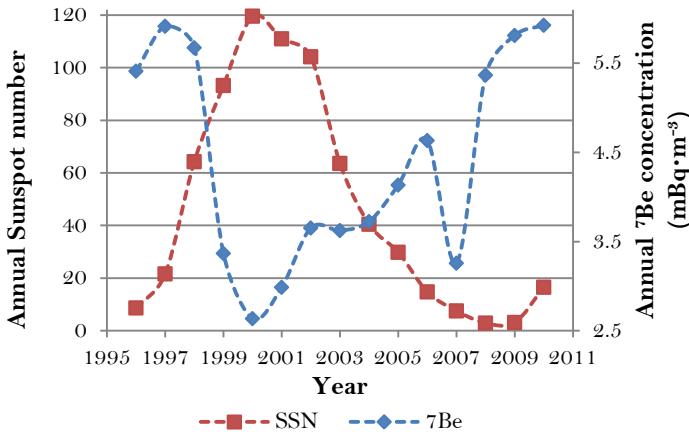


Fig. 2. Annual evolution of <sup>7</sup>Be and smoothed sunspot number (SSN) during 23rd solar cycle.

### 3.2. Pearson’s Correlation

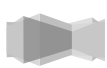
Once it was known the evolution of <sup>7</sup>Be concentration, the next step was to study different variables to identify their contribution in the behavior of <sup>7</sup>Be on ground level. The chosen variables were related to the production of <sup>7</sup>Be (Smoothed Sunspot Number SSN, GCRs, and Geomagnetic Index aa<sub>index</sub>) and meteorology (T, Pp and RH). First, Pearson's Correlation was analyzed in order to obtain the way and the weight of their individual contribution. In this case, the correlation between the concentration of <sup>7</sup>Be and the parameters were studied during the full solar cycle, ascending phase and descending period, as shown the Table 2.

Table 2. Pearson's coefficients for <sup>7</sup>Be and variables studied during the solar cycle 23, the ascending phase and the descending phase.

	Sp	CR	aa <sub>index</sub>	T	RH	Pp
<b>Solar cycle 23</b>	-0.44(0) <sup>a</sup>	0.46(0) <sup>a</sup>	-0.35(0) <sup>a</sup>	0.56(0) <sup>a</sup>	-0.48(0) <sup>a</sup>	-0.36(0) <sup>a</sup>
<b>Ascending</b>	-0.75(0) <sup>a</sup>	0.71(0) <sup>a</sup>	-0.54(0) <sup>a</sup>	0.37(0.02) <sup>b</sup>	-0.32(0.04) <sup>b</sup>	-0.13(0.43)
<b>Descending</b>	-0.27(0.009) <sup>a</sup>	0.34(0.001) <sup>a</sup>	-0.30(0.003) <sup>a</sup>	0.65(0) <sup>a</sup>	-0.55(0) <sup>a</sup>	-0.47(0) <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Correlation is significant at the 0.01 level. <sup>b</sup> Correlation is significant at the 0.05 level.

The full solar cycle results show significant and moderate correlation of <sup>7</sup>Be with SSN, GCRs, T and RH. However, if the ascending stage of cycle 23 is checked, a strong Pearson's correlation was found between <sup>7</sup>Be-aerosols, measured at surface layer of the atmosphere, sunspot and GCRs (-0.75, 0.71, respectively). But, if the descending phase is checked, the Pearson’s coefficient between <sup>7</sup>Be and sunspot and



GCRs were weak, -0.27 and 0.34, respectively, whereas the coefficients of T, RH and Pp (0.65, -0.55, -0.47, respectively) were higher than during the descending period (0.37, -0.32, -0.13 respectively).

### 3.3. Effects of Solar Modulation of $^7\text{Be}$ -aerosols

Sunspot number reflects the magnetic activity of the Sun and it is one of the most useful parameters to understand the solar activity [35, 36]. The negative sign of the Pearson's coefficient,  $r = -0.44$ , Table 2, corroborates the anti-correlation between concentration of  $^7\text{Be}$  and solar activity as shown Fig. 2.

As is known, the magnetic field of Sun modulates cosmogenic isotopes production such as  $^7\text{Be}$ , through the interaction between GCRs and low-energy solar particles. Major solar storms are responsible of the generation of solar wind particles, which go through the Earth's geomagnetic field and arrive at the thermosphere, mesosphere and sometimes the stratosphere [2]. These solar particles hinder the way of GCRs toward the Earth and reduce their entry due to particle precipitation and induced ionospheric currents. The Pearson coefficient between GCRs and SSN, -0.85 (statistically significant at the level 0.01), suggests that the 72.3% of the GCRs that reached Earth's atmosphere during the solar cycle 23 were explained by fluctuations of the Sun's magnetic field. Furthermore, this result is in concordance with the  $\approx 75\%$  described by Rouillard and Lockwood [37].

The modulation of  $^7\text{Be}$ -aerosols concentration measured during the cycle 23 was divided in two steps. In the first stage, ascending phase, 1996-2002, the solar activity played an important role in the nuclear processes modulation responsible of the production of beryllium, as noted by Pearson's coefficient  $r = -0.75$ , Table 2. However, during the descending phase, 2002-2009, the role of the solar activity was secondary or less important than during the ascending stage,  $r = -0.30$ , Table 2. In addition, as the cycle is nearing its end, solar activity does not modulate the production of cosmogenic isotopes since the sun does not have magnetic activity. Therefore, the end of the cycle provided more time for GCRs to stabilize and there were less fluctuation in the production rate. For that reasons, other factors such as climatology, had a major influence in the behavior of  $^7\text{Be}$ -aerosols in the surface atmosphere in this descending phase, as a result of the lack of the magnetic solar activity. Consequently, the large variations of the atmospheric parameters during the downward stage are the responsible of the  $^7\text{Be}$  concentration at surface layers. Similar opinion was also previously described by Jung-Soek Chae et al. [38].



Figure 3 shows the annual evolution of  ${}^7\text{Be}$  concentration and GCRs flux during the solar cycle 23. The GCRs flux had two minimum peaks, the first during sunspot cycle maximum, 2000, and the second in downward stage, 2003. This dual-peak structure is typical for example in aa-index series, [39–41]; see Fig. 4, evolution of smoothed sunspot number and aa-index during 23<sup>rd</sup> solar cycle.

Some authors [42, 43], suppose that solar coronal mass ejection produces the first peak, whereas the geomagnetic disturbances caused by coronal hole fast streams are responsible of the second peak [39, 44]. As result of this remaining solar activity, after the maximum in the 23<sup>rd</sup> solar cycle, it was slowed the increase of  ${}^7\text{Be}$  production rate from 2001 to 2004, see Fig. 2. In addition, this effect was enlarged since in odd cycles the recoveries of GCRs intensity are slower than even cycles, [4]. In contrast, the repercussion of the solar activity during the descending phase was lower accentuated in  ${}^7\text{Be}$  concentration than cosmic ray flux. This idea is in concordance with the results reported by Satoshi [45].

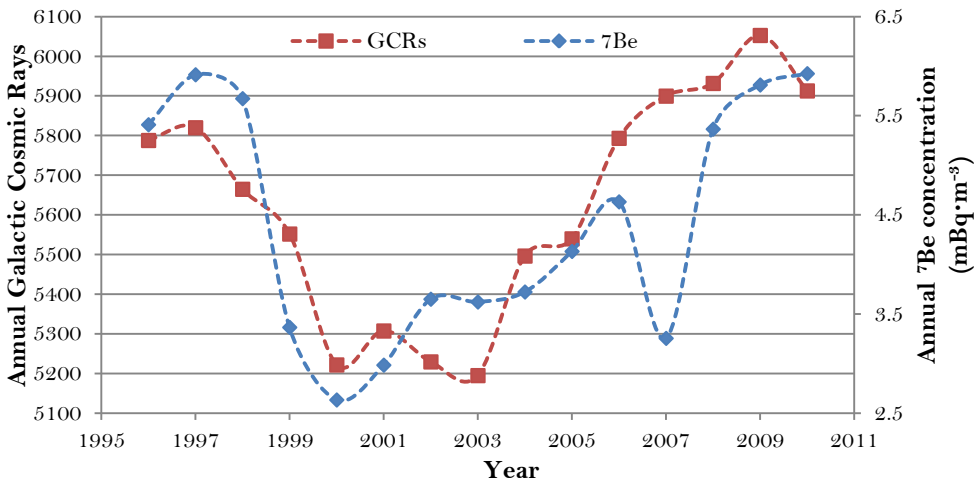
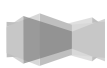
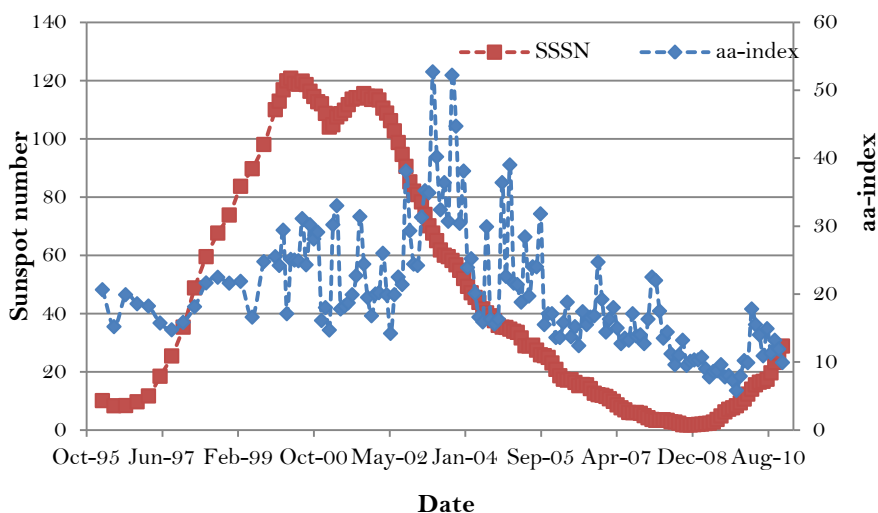


Fig. 3. Annual evolution of  ${}^7\text{Be}$  and GCRs during 23<sup>rd</sup> solar cycle.

Finally, it should be noted that one of the most important well-known features in the 23<sup>rd</sup> solar cycle was the extended solar minimum, which caused that the length of the cycle 23 was 159 months, (usually 132 months). This characteristic provides more time for GCRs to equilibrate than during earlier cycles. Moreover, in this period occurred an increase in cosmic ray mean free paths and GCR drift velocities, allowing cosmic rays to penetrate more easily into the inner heliosphere than during other recent minima [46]. As consequence, in August-09, our laboratory



recorded the highest monthly concentration of  ${}^7\text{Be}$ -aerosols,  $9.93 \text{ mBq/m}^3$ , in Granada since 1993.



*Fig. 4. Evolution of smoothed sunspot number (SSN) and aa-index during 23rd solar cycle; quarterly evolution during 1996-1999 and monthly evolution during 2000-2010.*

### 3.4. Effects of the Weather of Granada

Local weather is very important in the seasonal and yearly behavior of  ${}^7\text{Be}$ -aerosols at surface layers of the atmosphere, especially in the descending phase of the solar cycle, Table 2. Two extreme seasons; cold winters and hot summers characterize the Granada's climatology besides there are not high differences between spring and autumn, [26]. In Granada, ones of the most important atmospheric variables are T, RH and Pp as shown previous statistical analysis [22, 23, 26]. If the sign of the Correlation coefficient is considered, Table 2, it is obviously that the effect of temperature is opposite to the Pp and RH. The effects over  ${}^7\text{Be}$  concentrations of these parameters during the solar cycle 23 are reflected in Fig. 5 where it is represented  ${}^7\text{Be}$  versus T (circle),  ${}^7\text{Be}$  versus RH (square) and  ${}^7\text{Be}$  versus Pp (triangle).

On the one hand, the RH and precipitation remove  ${}^7\text{Be}$ -aerosols at surface layer of the atmosphere. RH is related to dry deposition whereas precipitation is associated to wet deposition. In general, higher RH in the troposphere favors gravitational



deposition. The increase of RH raise the quantity of condensed water molecules on the surface of aerosols which behaves as condensation nuclei of water vapor, then the aerosols size grow and as result their residence time is reduced due to the increase of their weight [47]. However, the effects of rainfalls over  $^7\text{Be}$ -aerosols are immediate. In fact, the beginning of the precipitation is the main responsible of the scavenging of  $^7\text{Be}$ -aerosols from the atmosphere [48]. The Pp wash the atmosphere sweeping out  $^7\text{Be}$ -aerosol toward the ground [49, 50].

On the other, the higher temperatures are related to higher concentration of  $^7\text{Be}$  at ground level. Authors note different reasons to explain this pattern [13, 22]. In general the months of higher temperatures, the troposphere is unstable and turbulent, this fact promote that the tropopause move an upper level of the troposphere which favor the exchange of air masses rich in  $^7\text{Be}$  from upper level to ground level. Furthermore, sometimes the displacement of the tropopause allows the intrusions of stratospheric air masses that further increase the concentration of  $^7\text{Be}$  [51]. Therefore the vertical transport of  $^7\text{Be}$  towards the middle and lower troposphere is the responsible of the higher concentrations in the warmest months.

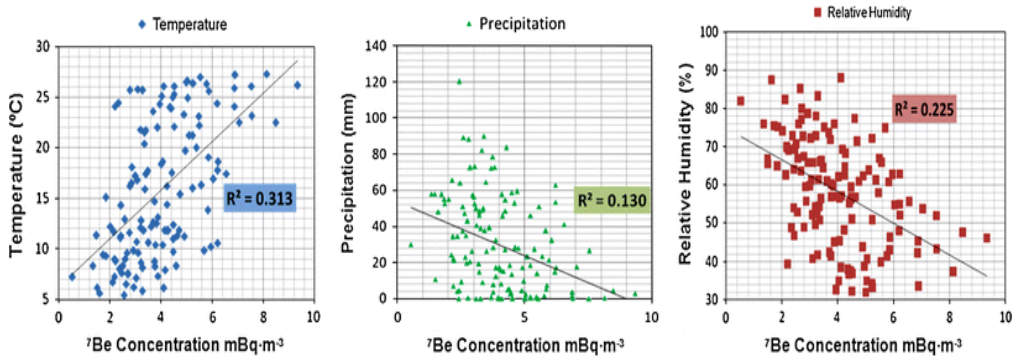


Fig. 5.  $^7\text{Be}$  versus  $T$  (circle),  $^7\text{Be}$  versus  $RH$  (square) and  $^7\text{Be}$  versus  $Precipitation$  (triangle), during 23<sup>rd</sup> solar cycle; quarterly evolution during 1996-1999 and monthly evolution during 2000-2010.

On the whole, the decreasing of beryllium during the winter was consequence of the scavenging of the atmosphere, dry and wet deposition, as well as the presence of thermal inversion layers typical of winter as a result of the lowest temperature. Whereas, in summer the  $^7\text{Be}$  concentrations on the ground level were higher due to vertical transport of  $^7\text{Be}$  air masses between the different layers of the atmosphere [13, 35]. However, the  $^7\text{Be}$  activities in spring and autumn were similar to hot or cold season according to the temperature or bulk deposition respectively.



### 3.5. Hierarchical Cluster Analysis and Principal Component Analysis

Exploratory data analysis (HCA and PCA-varimax rotation) was applied to understand better the behavior of  $^{10}\text{Be}$  concentration in the surface atmosphere (samples), in function of the variables related to their production rate, separation and transport. These multivariate methods have been used to evaluate and interpret the large amounts of data generated and to search for relationships among samples and variables. The dendrogram of the HCA (not shown) was used to cluster samples into objective groups. The evaluation was made choosing a linkage distance about 60% based on this criterion eight clusters were obtained. HCA results were used to study the natural grouping of the samples. According to these results, PCA with varimax rotation was applied with cluster suggesting by HCA in order to check if they were in concordance and to interpret the behavior of the samples during the solar cycle 23.

Only PCs with eigenvalues higher than one were chosen. Results showed that two PCs explain 81.77% of the total variance of the dataset. The remaining 18.23% variance present in the dataset is regarded as unexplained one and components belonging to this variance can readily be omitted. The rotated factor loadings for each variable are presented in Table 3. The factors comprise the dataset, in which loadings report how each variable is related to these factors. Loadings values represent the importance of the variables for the components, (correlation coefficients  $>0.7$ ).

Table 3. Loadings of principal component analyses with Varimax rotation.

Variable	Abbreviation	PC1	PC2	Communality
Smoothed Sunspot number	SSN	0.88	-0.03	0.78
Galactic Cosmic Rays	GCRs	-0.98	0.06	0.96
Geomagnetic Index	aa <sub>index</sub>	0.84	-0.02	0.70
Temperature	T	-0.05	-0.91	0.83
Relative humidity	RH	-0.20	0.94	0.92
Days of Precipitation	Pp	0.03	0.85	0.72
Eigenvalue		2.68	2.22	
Proportion (%)		44.73	37.04	

On the one hand, the first principal component, PC1, explained 44.73% of the total variance. It was positively correlated with SSN (0.88) and aa-index (0.84) and





negatively with GCRs (-0.98), variables related to the production of  ${}^7\text{Be}$ . Therefore, PC1 was useful to explain the modulation of the solar cycle. On the other hand, the second component, PC2, explains 37.04% of total variance and is determined by high loading, negatively T (-0.91) and positively RH (0.94) and Pp (0.85), which are related to transport and separation of  ${}^7\text{Be}$  from the atmosphere. For these reasons, this second component was useful to understand the effect of the local meteorology in the concentration and dilution of  ${}^7\text{Be}$ -aerosols.

Figure 6 illustrates the score plot on the PC2-PC1 plane and samples can be identified in the Table 1. It shows a good distribution of samples according to the clustering by HCA. On the one hand, samples with high values of precipitation and RH (Cluster VIII, VII, V and I) were located in the positive zone of PC2, in those months the effect of the precipitation and RH reduced the  ${}^7\text{Be}$  concentration in the aerosols at surface layers. In contrast, the samples in the negative zone of PC2, (Cluster VI, IV, II and III) were characterized by high concentration of  ${}^7\text{Be}$ , as consequence of the higher temperature in those months.

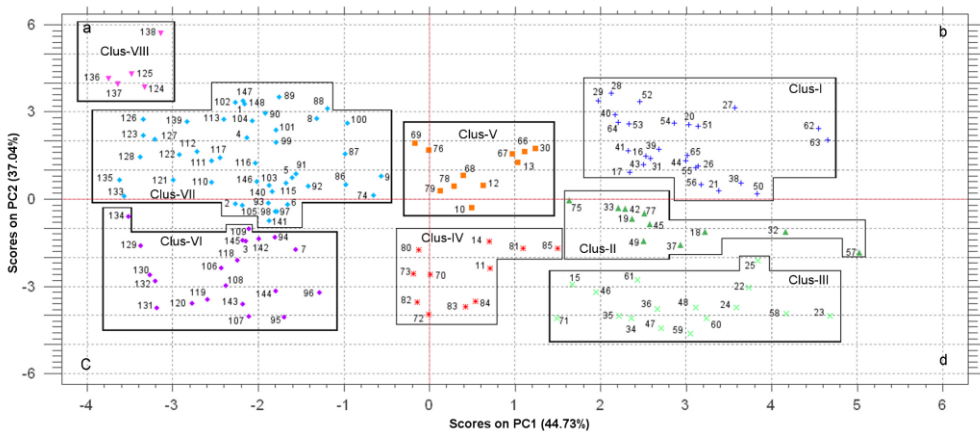
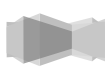


Fig. 6. Score plot on the PC2-PC1 plane obtained by PCA-varimax rotation; where the identification of clusters correspond: Cluster I (+), Cluster II (up-pointing triangle), Cluster III (cross), Cluster IV (asterisk), Cluster V (square), Cluster VI (circle), Cluster VII (diamond) and Cluster VIII (down-pointing triangle).

On the other hand, PC1 distributed the samples according to the solar modulation during the solar cycle 23. In the positive zone, (Cluster V, IV, III, II and I), were located the months with higher solar modulation and lower concentration of  ${}^7\text{Be}$ . Moreover, the distribution by PC1 shows the different stage argued in Fig. 6. For example, Cluster I, II and III corresponded to the ascending phase of the cycle



whereas Cluster IV and V were mainly related to the effect of the remaining solar activity as consequence of the second maximum peak of the cycle and the beginning of the descending phase.

In the negative zone of PC1, were located the samples of <sup>7</sup>Be-aerosols of the descending phase, (Cluster VI, VII, and VIII), those months were characterized by higher concentration of <sup>7</sup>Be due to the higher flow of GCRs, compare with the sample of quadrant (b) and (c). Furthermore, it can be observed that in those samples, the role of the solar activity was secondary and the local meteorology (explained by PC2) controlled the concentration of <sup>7</sup>Be-aerosols at surface layers, since samples of the same year are distributed by a vertical trend, (see Fig. 6).

### 3.6. Multiple Correlation Analysis

Finally, in order to obtain the relative contribution of the parameters studied to the concentration of <sup>7</sup>Be measured at ground level, multiple regression analysis (MRA) was carried out. The significant results (at level 0.05) corresponding to solar cycle 23, ascending stage and descending phase are showed in Table 4. The  $\beta$  coefficient of sunspot was -0.83 in the ascending phase and -0.33 in the descending phase. Therefore, these results confirm that during the ascending phase, the contribution of the solar activity, which is related with the production of <sup>7</sup>Be, was higher than during the descending phase. Furthermore, in the descending stage other variable such as meteorological increases their contribution to the model ( $T, \beta = 0.38$ ).

Table 4.  $\beta$  coefficient and  $R^2$  of the multiple regression analysis of the solar cycle 23, the ascending phase and the descending phase.

	$\beta$ coefficients			Adjusted- $R^2$
	Sunspot	Temperature	Relative humidity	
<b>Solar cycle 23</b>	-0.50(0)	0.27(0.02)	-0.35(0)	0.52
<b>Ascending</b>	-0.83(0)	excluded	-0.46(0)	0.75
<b>Descending</b>	-0.33(0)	0.38(0.01)	-0.31(0.04)	0.49

### 3.7. What Happened in Year 2007?

The year 2007 shows a special or anomalous pattern, Figs. 1, 2 and 3. This year is found in the descending phase of the cycle, near to the end of the 23<sup>rd</sup> solar cycle, where the solar activity is weak, Fig. 2. In this zone, the amount of <sup>7</sup>Be produced in the higher layers of the atmosphere varied only slightly. For this reasons we think



that the variations detected in the surface atmosphere of the city were mainly due to local meteorological variables. Taking into account all the explained statements during this research, we think that different unusual weather events happened. As a result the seasonal and cyclical behavior of  $^7\text{Be}$  in this year was suspended. This anomalous pattern was studied in previous research [23, 26] from the climatology point of view, and the most important conclusions were:

The lowest concentration during solar cycle 23 was in January-07. This month was colder than usual, with a high number of frozen days besides snow level at Granada altitude. All this factors favored the scavenging of  $^7\text{Be}$ -aerosol and avoided the exchange of air masses rich in  $^7\text{Be}$  at surface layer of the atmosphere. To understand this result must be taking into account that the scavenging of the atmosphere as a result of the snow is higher than clean-up due to the rain [22]. As a result the concentration of  $^7\text{Be}$  was  $0.53 \text{ mBq/m}^3$ . Furthermore, the combined effects of unusual climatology conditions together with the last major solar storms occurred in December-06 [52], see Fig. 4, could have intensified the rupture of the normal trend of  $^7\text{Be}$  in 2007.

In 2007, the higher concentrations of beryllium found in October, November and December could be explained by temperature, which were higher than usual. This fact increased the difference between the minimum and the maximum temperature of the day in those months. The result was the rupture of the persistent heat inversion layer typical in cold seasons. Therefore the vertical transport was easier which increased the intrusions of air masses rich in  $^7\text{Be}$  to ground level, as a result the measured concentration of  $^7\text{Be}$  was bigger than expected. Furthermore, the small amount of rain in these months, which is not common, improved this vertical transport. In April, May and September, the concentration of  $^7\text{Be}$  fell down more than expected. It is curious that this drop of concentration coincided with a high increase of Pp in those months. In fact, for example, September 07 was the second month of highest precipitation in the sampling period besides their quantity of rain was more than three times higher than the average of September in the solar cycle 23.

## 4. Conclusion

This research has shown that there are an anti-correlation between the solar activity and  $^7\text{Be}$ . The Sun modulates this cosmogenic radionuclide production through the interaction between GCRs and low-energy solar particles. On the one



hand, during ascending phase, 1996-2002, the solar activity played an important role in the production rate of  ${}^7\text{Be}$ . The GCRs fluxes were so exposed to the variability of the solar magnetic field, which was increasing and shielding the Earth from GCRs. As a consequence the  ${}^7\text{Be}$  activity concentration decreased until it reached the minimum concentration, 2000. On the other, in the descending phase, 2002-2009, the solar activity role became secondary or less important. During this stage the GCRs flux reaching the earth was increasing and in the last year was practically constant. As a consequence, there were less fluctuation in the production rate of  ${}^7\text{Be}$  and its activity concentration at surface layer was more controlled by the climatology.

During the descending phase, the  ${}^7\text{Be}$  production rate from 2001 to 2004 was slowed as a result of the remaining solar activity after the second maximum of the solar cycle, which was caused by geomagnetic disturbances due to coronal hole fast streams. In addition, the last important solar storm occurred in December-06 and its remaining could play an important role in the rupture of the seasonal behavior (typical of  ${}^7\text{Be}$  at middle latitudes) in 2007. Furthermore, the solar cycle 23 was characterized by its length (159 months), it was particularly weak in sunspot and facular activity in comparison with the previous solar cycles and the extended solar minimum. All these special features allowed that  ${}^7\text{Be}$  activity concentration reached the highest value recorded in Granada,  $9.33 \text{ mBq/m}^3$ , since 1993.

The use of Hierarchical Cluster Analysis and Principal Component Analysis with varimax rotation has shown to be quite useful to understand the effect of the solar activity and local climate during the solar cycle 23. Two PCs explained 81.77% of the total variance of the dataset. PC1, 44.73%, was useful to explain the modulation that the solar cycle exerted on the production of  ${}^7\text{Be}$  and PC2, 37.04%, was helpful to study the effect of the local climate in the concentration and dilution of  ${}^7\text{Be}$ -aerosols at surface layers of the atmosphere. Therefore, these analyses have allowed a better understanding of the results showing us the relationships among the  ${}^7\text{Be}$ -aerosols concentration, the solar activity and the local climate, during the solar cycle 23.

Finally, multiple regression analysis shows the contribution of each variable during the different phase of the solar cycle 23. This analysis reinforced the good results obtained by PCA to study the behavior of  ${}^7\text{Be}$ -aerosols in the urban atmosphere. At the same time highlight the necessity to take into account the solar cycle phase, ascending or descending, to model studies of atmospheric process since the contribution of the variables studied are so different in these stages.



## Acknowledgments

We are grateful to the providers of the data of solar activity (SIDC, Brussels), cosmic rays (Jungfrauoch 18-IGY neutron monitor, Swise) geomagnetic index (NOAA, USA) and meteorological data (AEMET, Spain) used in this study. Furthermore, we wish to thank the Spanish Nuclear Safety Council (CSN) for the kind support given to the Radiochemistry and Environmental Radiology Laboratory of the University of Granada since 1993. To finish, we are grateful to all the laboratory personnel that during these years have worked in the acquisition of the experimental data of  $^7\text{Be}$  used in this research.

## References

1. Colin B (1997) Environmental Chemistry. W.H. Freeman and Company, New York.
2. Gray LJ, Beer J, Geller M, Haigh JD, Lockwood M, Matthes K, Cubasch U, Fleitmann D, Harrison G, Hood L, Luterbacher J, Meehl GA, Shindell D, Van Geel B, White W (2010) Solar influences on climate. *Rev Geophys* 48:RG4001.
3. Ehmann WD, DE Vance (1991) Radiochemistry and nuclear methods of analysis. Wiley, New York.
4. Chowdhury P, Dwivedi BN, Ray PC (2011) Solar modulation of galactic cosmic rays during 19–23 solar cycles. *New Astron* 16:430–438.
5. United Nations Scientific Committee on the Effects of Ionizing Radiation, UNSCEAR (2000) Sources and effects of ionizing radiation. United Nations, New York
6. Van Allen JA (2000) On the modulation of galactic cosmic ray intensity during solar activity cycles 19, 20, 21, 22 and early 23. *Geophys Res Lett* 27(16):2453–2456.
7. Ozgüc A, Atac T (2003) Effects of hysteresis in solar cycle variations between flare index and cosmic rays. *New Astron* 8:745–750.
8. Usoskin IG, Alanko-Huotari K, Kovaltsov GA, Mursula K (2005) Heliospheric modulation of cosmic rays: monthly reconstruction for 1951–2004. *J Geophys Res* 110(A12): A12108.
9. Alanko-Huotari K, Mursula K, Usoskin IG, Kovaltsov GA (2006) Global heliospheric parameters and cosmic-ray modulation: an empirical relation for the last decades. *Sol Phys* 238(2):391–404.



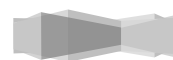
10. Mavromichalaki H, Paouris E, Karalidi T (2007) Cosmic-ray modulation: an empirical relation with solar and heliospheric parameters. *Sol Phys* 245(2):369–390.
11. Singh M, Singh YP, Badruddin (2008) Solar modulation of galactic cosmic rays during the last five solar cycles. *J Atmos Sol-TerrPhy* 70(1):169–183.
12. Masarik J, Beer J (1999) Simulation of particle fluxes and cosmogenic nuclide production in the Earth's atmosphere. *J Geophys Res* 104(D10):12099–12111.
13. Feely HW, Larsen RJ, Sanderson CG (1989) Factors that cause seasonal variations in Beryllium-7 concentrations in surface air. *J Environ Radioact* 9:223–249.
14. Aldahan A, Hedfors J, Possnert G, Kulan A, Berggren A, Söderström C (2008) Atmospheric impact on beryllium isotopes as solar activity proxy. *Geophys Res Lett* 35:L21812.
15. Lal D, Peters B (1962) Cosmic ray produced isotopes and their application to problems in geophysics. In: Wilson J, Wouthuysen S (eds) *Progress in Elementary Particle and Cosmic Ray Physics*, vol 6, Amsterdam, pp 77–243.
16. Brost RA, Feichter J, Heimann M (1991) Three-dimensional simulation of  $^7\text{Be}$  in a global climate model. *J Geophys Res* 96:22423–22445.
17. Vecchi R, Valli G (1997)  $^7\text{Be}$  in surface air a natural atmospheric tracer. *J Aerosol Sci* 28:895–900.
18. Koch DM, Jacob DJ, Graustein WC (1996) Vertical transport of tropospheric aerosols as indicated by  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in a chemical tracer model. *J Geophys Res* 101:18651–18666.
19. Liu H, Jacob DJ, Bey I, Yantosca RM (2001) Constraints from  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$  on wet deposition and transport in a global three-dimensional chemical tracer model driven by assimilated meteorological fields. *J Geophys Res* 106:12109–12128.
20. Jordan CE, Dibb JE, Finkel RC (2003)  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  tracer of atmospheric transport and stratosphere troposphere Exchange. *J Geophys Res* 108(D8):4234.
21. Giuliana T, Oran R (2004) White solar cycle 23: an anomalous cycle? *Astrophys J* 609:1140–1152.
22. Azahra M, Camacho-Garcia A, Gonzalez-Gomez C, Lopez-Penalver JJ, El Bardouni T (2003) Seasonal  $^7\text{Be}$  concentrations in near-surface air of Granada (Spain) in the period 1993–2001. *Appl Radiat Isot* 59:159–164.



23. Piñero García F, Ferro García MA, Azahra M (2012)  $^7\text{Be}$  behavior in the atmosphere of the city of Granada January 2005 to December 2009. *Atmos Environ* 47:84–91.
24. Falayi EO, Rabiú BA (2012) Dependence of time derivative of horizontal geomagnetic field on sunspot number and aa index. *Acta Geophys*. doi:10.2478/s11600-012-0048-2.
25. Menvielle M, Bethelier A (1991) The K-derived planetary indices: description and availability. *Rev Geophys* 29:415–432.
26. Piñero García F, Ferro García MA, Drozdak J, Ruiz-Samblás C (2012) Exploratory data analysis in the study of  $^7\text{Be}$  present in atmospheric aerosols. *Environ Sci Pollut Res* 19:3317–3326.
27. Ruiz-Samblás C, Cuadros-Rodríguez L, González-Casado A, De Paula Rodríguez García F, De La Mata-Espinosa P, Bosque-Sendra JM (2011) Multivariate analysis of HT/GC-(IT) MS chromatographic profiles of triacylglycerol for classification of olive oil varieties. *Anal Bioanal Chem* 399:2093–2103.
28. Yeomans KA, Golder PA (1982) The Guttman-Kaiser criterion as a predictor of the number of common factors. *J Royal Stat Soc* 31(3):221–229.
29. Miller NJ, Miller JC (2005) *Statistic and chemometrics for analytical chemistry*, 5th edn. Pearson Education Limited, Harlow.
30. Brace N, Kemp R, Snelgar R (2006) Multiple Regression. In: Palgrave MacMillan (ed) *SPSS for Psychologist*, 3rd edn., Chap 8. New York, pp 227–245.
31. Baeza A, Delrio LM, Jiménez A, Miró C, Paniagua JM, Rufo M (1996) Analysis of the temporal evolution of atmospheric  $^7\text{Be}$  as a vector of the behaviour of other radionuclides in the atmosphere. *J Radioanal Nucl Chem* 207(2):331–344.
32. Dueñas C, Fernández MC, Liger E, Carretero J (1999) Gross alpha, gross beta activities and  $^7\text{Be}$  concentrations in surface air: analysis of their variations and prediction model. *Atmos Environ* 33:3705–3715.
33. Doering C, Akber R (2008) Describing the annual cyclic behaviour of  $^7\text{Be}$  concentrations in surface air in Oceania. *J Environ Radioact* 99:1703–1707.
34. Valles I, Camacho A, Ortega X, Serrano I, Blázquez S, Pérez S (2009) Natural and anthropogenic radionuclides in airborne particulate samples collected in Barcelona (Spain). *J Environ Radioact* 100:102–107.



35. Al-Azmi D, Sayed AM, Yatim HA (2001) Variations in  $^7\text{Be}$  concentrations in the atmosphere of Kuwait during period 1994 to 1998. *Appl Radiat Isot* 55:413–417.
36. Kulan A, Aldahan A, Possnert G, Vintersved I (2006) Distribution of  $^7\text{Be}$  in surface air of Europe. *Atmos Environ* 40:3865–3868.
37. Rouillard A, Lockwood M (2004) Oscillations in the open solar magnetic flux with period 1.68 years: imprint on galactic cosmic rays and implications for heliospheric shielding. *Ann Geophys* 22:4381–4395.
38. Chae J-S, Byun J-I, Yim SA, Choi H-Y, Yun J-Y (2011)  $^7\text{Be}$  in ground level air in Daejeon, Korea. *Radiat Prot Dosim* 146:334–337.
39. Gonzalez WD, Gonzalez ALC, Tsurutani BT (1990) Dual peak cycle distribution of intense geomagnetic storms. *Planet Space Sci* 38:181–187.
40. Gorney DJ (1990) Solar cycle effects on the near-Earth space environment. *Rev Geophys* 28:315–336.
41. Schreiber H (1981) Correlation of geomagnetic activity indices  $A_p$  with the solar wind speed and the southward interplanetary magnetic field. *J Geophys* 49:169–175.
42. Prestes A, Rigozo NR, Echer E, Vieira LEA (2006) Spectral analysis of sunspot number and geomagnetic indices (1868–2001). *J Atmos Sol-Terr Phy* 68:182–190.
43. Echer E, Gonzalez ALC, Gonzalez A, Prestes LEA, Vieira A, Dal Lago FL, NJ Schuch Guarnieri (2004) Long-term correlation between solar and geomagnetic activity. *J Atmos Sol-Terr Phy* 66:1019–1025.
44. Richardson IG, Cliver EW, Cane HV (2000) Sources of geomagnetic activity over the solar cycle: relative importance of coronal mass ejections, high-speed streams, and slow solar wind. *J Geophys Res* 105:18203–18213.
45. Satoshi K, Hirohisa S, Shuichi G, Fuyuki T (2009) Temporal variation of  $^7\text{Be}$  concentrations in atmosphere for 8 y from 2000 at Yamagata, Japan: solar influence on the  $^7\text{Be}$  time series. *J Environ Radioact* 100:515–521.
46. Mewaldt RA, Davis AJ, Lave KA, Leske RA, Stone EC, Wiedenbeck ME, Binns WR, Christian ER, Cummings AC, Nolfo GA, Israel MH, Labrador AW, Von Rosenvinge TT (2010) Record-setting cosmic-ray intensities in 2009 and 2010. *Astrophys J Lett*. doi:10.1088/2041-8205/723/1/L1.





47. Yu KN, Lee LYL (2002) Measurements of atmospheric  $^7\text{Be}$  properties using high-efficiency gamma spectroscopy. *Appl Radiat Isot* 57:941–946.
48. Jiwen L, Starovoitova NV, Wells DP (2013) Long-term variations in the surface air  $^7\text{Be}$  concentration and climatic changes. *J Environ Radioact* 116:42–47.
49. Dueñas C, Fernandez MC, Cañete S, Pérez M (2009)  $^7\text{Be}$  to  $^{210}\text{Pb}$  concentration ratio in ground level air in Málaga (36.7°N, 4.5°W). *Atmos Environ* 92:49–57.
50. Ioannidou A, Kotsopoulou E, Papastefanou C (2011)  $^7\text{Be}$  in the lower atmosphere at a mid-latitude (40°N) during the year 2009 of a particular minimum of solar activity. *J Radioanal Nucl Chem* 289:395–400.
51. Cannizzaro F, Graco G, Raneli M, Spitale MC, Tomarchio E (2004) Concentration measurements of  $^7\text{Be}$  at ground level air at Palermo, Italy-comparison with solar activity over a period of 21 years. *J Environ Radioact* 72:259–271.
52. Maris G, Maris O (2011) Fast solar wind and geomagnetic variability during the descendant phase of the 11-yr solar cycle. *AIP conf proc* 1356:177–191.



*Artículo 4º*



## Artículo: “Traces of fission products in southeast Spain after the Fukushima nuclear accident”

Journal of Environmental Radioactivity 114 (2012) 146–151



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Environmental Radioactivity

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jenvrad](http://www.elsevier.com/locate/jenvrad)



### Traces of fission products in southeast Spain after the Fukushima nuclear accident

F. Piñero García, M.A. Ferro García\*

*Radiochemistry and Environmental Radiology Laboratory, LABRADIO, Inorganic Chemical Department, Faculty of Sciences, University of Granada, 18077 Granada, Spain*

### Abstract

Traces of  $^{131}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  were measured after the Fukushima nuclear accident between 23 March and 13 April 2011 in southeast Spain. The movement of the radioactive cloud toward southeast Spain was reconstructed based on the backward and forward trajectory cluster analyses. Polar maritime air masses which had originated over North America transported the radioactive plume toward the southeast Spain. Aerosols, rainwater, vegetables and cheese were analyzed to determine the radioactive risk. The highest concentrations of  $^{131}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in air samples were  $2.63 \pm 0.12$  mBq/m<sup>3</sup>;  $0.10 \pm 0.03$  mBq/m<sup>3</sup>;  $0.09 \pm 0.02$  mBq/m<sup>3</sup>, respectively. After precipitation on April 3<sup>rd</sup>, the maximum concentrations of  $^{131}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  were detected in rainwater samples,  $1.10 \pm 0.16$  mBq/L;  $0.022 \pm 0.003$  mBq/L;  $0.05 \pm 0.03$  mBq/L, respectively. As a consequence,  $^{131}\text{I}$  was transferred to the human food chain, and found in chard and goat cheese,  $0.97 \pm 0.20$  Bq/kg and  $0.52 \pm 0.08$  Bq/kg, respectively. The traces of  $^{131}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  detected in the different samples were so low, that there is no impact on human health or the environment in Spain after the Fukushima nuclear accident.

**Keywords:** *Fukushima; Fission product;  $^{131}\text{I}$ ;  $^{137}\text{Cs}$ ;  $^{134}\text{Cs}$ ; Backward trajectory.*



## Highlights

- ✓ Fission products were detected in southeast Spain after Fukushima nuclear accident.
- ✓ There is no radioactive risk for the Spanish population after the accident.
- ✓ The trajectory cluster analyses demonstrate the transport of the radioactive plume.
- ✓ Bulk deposition and air masses play an important role in the transport of nuclides.

## 1. Introduction

On March 11<sup>th</sup>, 2011, an earthquake of magnitude 9.0 occurred in the Pacific Ocean near the east coast of Japan (epicenter  $38.32^{\circ}\text{N} - 142.37^{\circ}\text{E}$ ), followed by a tsunami. The backup diesel generators of Fukushima Dai-ichi nuclear plant ( $37.42^{\circ}\text{N} - 141.03^{\circ}\text{E}$ ), were dangerously affected by this earthquake and the tsunami. The lack of electrical power subsequently caused extensive damage to the reactor cooling system. Subsequent explosions inside the reactors projected fission products such as  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{132}\text{Te}$ ,  $^{132}\text{I}$  and  $^{131}\text{I}$  into the atmosphere. The  $^{131}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{134}\text{Cs}$  were mainly released as gaseous and particle forms into the troposphere from reactors at very high temperature. Airborne fission product radionuclides interacted with the environment and a carrier was responsible for their long-range transport and atmospheric diffusion.

The Fukushima fallout moved north-east from Japan over the Pacific Ocean toward the Arctic Ocean, later crossing the Atlantic Ocean over Iceland and spreading over the European continent (IRSN, 2011). Activity levels after the Fukushima accident must therefore be studied at different sites in order to evaluate the environmental contamination caused. Between March 14<sup>th</sup> and March 22<sup>nd</sup> 2011, traces of short-lived fission products were recorded in Spain by the network stations controlled by the Spanish Nuclear Security Council (CSN). Cáceres,  $41.38^{\circ}\text{N} - 2.12^{\circ}\text{E}$ , was the first Spanish station to report  $^{131}\text{I}$  in the air (CSN, 2011). Fifteen days after the Fukushima incident, nuclear fission isotopes were measured at Granada,  $37.18^{\circ}\text{N} -$



3.60°W, in the Radiochemistry and Environmental Radiology Laboratory (LABRADIQ) at the University of Granada.

The aim of this paper is to study Fukushima fallout in different matrices in order to determine the effects of the radioactive cloud in southeast Spain.

## **2. Materials and Methods**

### **2.1. Study Zone**

The city of Granada is located in southeast Spain in a natural basin surrounded by reliefs of approximately 1000 m height, while the highest range, Sierra Nevada, lies to the east of the basin and includes the highest peak in the Iberian Peninsula (Mulhacén 3478.6 m above sea level (a.s.l.)). Granada is a non-industrialized medium-sized city, with a population of 300,000. The near-continental conditions prevailing at this site and the Sierra Nevada isolate the city from sea winds and there are few periods of strong wind.

### **2.2. Sampling**

Samples of aerosols, rainwater, vegetables and cheese were taken in Granada, during March and April 2011 after the Fukushima fallout.

#### ***2.2.1. Air***

Samples were collected weekly by an air pump with two filters, the air sampler flow rate ranged from 75 to 100 L/min and the total flow was approximately 800 m<sup>3</sup> per week. Aerosols were collected in an AAWP04700 type cellulose filter, with  $4.7 \times 10^{-2}$  m diameter and collection efficiency of 100% for particles larger than 0.8  $\mu$ m. The <sup>131</sup>I was collected in a CP-100 Radioiodine Sampler ( $5.8 \times 10^{-2}$  m diameter  $\times$   $2.6 \times 10^{-2}$  m thick) with activated charcoal traps for gaseous iodine. The retention efficiency was 97% in these conditions. Furthermore, this monitoring system set up is routine (Herránz et al., 2005 and Baeza et al., 2005).

The aerosol filters were placed individually in Petri dishes to achieve uniform geometry for gamma spectrometry. In addition, the radioiodine filters were placed inside a hermetic plastic bag to avoid any loss of iodine during measurement. Finally, after the initial analysis the filters for February, March, April and May



were analyzed together to obtain a monthly measurement of the samples, with a more accurate determination of radionuclides.

### ***2.2.2. Rainwater***

The sampling site was situated 12 m above the ground on the roof of the Science Faculty, University of Granada. Samples were collected weekly using a slightly tilted stainless steel tray (1 m<sup>2</sup> in area) connected to a 50 L polyethylene vessel for storing rainwater (Herránz et al., 2007). The tray was exposed to the atmosphere without interruption and the bulk deposition collected, consisting of the sum of dry and wet deposition. Rain samples were acidified with hydrochloric acid to a pH < 1 in order to minimize sorption of radionuclides on the container wall.

At the end of each week, if there had been no rainfall, the collector was rinsed with acidified water to a sample volume of 7 L. Samples were not filtered prior to evaporation and the measurements included the dust load and solids present in the rainwater. An additional 1 L of rainwater was taken immediately to perform preliminary rapid analysis using gamma-ray spectrometry. Then 5 L were concentrated by evaporation in a heat-resistant plastic bag to dry residue, in order to attain a more accurate determination of radionuclides. Finally the plastic bag, with rainwater sample, was placed inside a 47 mm diameter Petri dish for measurement of the sample.

### ***2.2.3. Vegetables***

Spinach and chard were taken from an ecological farm in La Vega in the Granada basin. We took the samples when they were ready to eat and the samples were cleaned with a dry brush. The samples were placed in Marinelli beakers and measured in fresh state by low-background gamma spectrometry.

### ***2.2.4. Goat Cheese***

The goat cheese was obtained from a green farm in Las Alpujarras (909 m a.s.l and 80 km from Granada). The goats were only fed with the pasture of The Alpujarras Mountains in Granada, a region known as one of the poorest iodine areas of Spain. The sample was placed in a Marinelli beaker and measured in fresh state by low-background gamma spectrometry.



### 2.3. Radiometric Analysis

The activity concentration of each radionuclide in different samples was determined by low-background gamma spectrometry, using a coaxial HPGe detector. The resolution was approximately 1.9 keV at 1.33 MeV of  $^{60}\text{Co}$  and the relative efficiency was 20% (Canberra Industries, Meriden, CA). Details of the low-background gamma-ray detection system used were previously described by Azahra et al. (2003) and Piñero García et al. (2011).

The gamma-ray spectra times ranged from 84,000 to 90,000 s. The spectra were analyzed using Genie 2000 software (Canberra Industries). The  $^{131}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  were identified and quantified by the following photon emissions: 364.48 keV (81.2% yield) for  $^{131}\text{I}$ , 604.7 keV and 795.84 keV (respectively 97.6% and 85.40% yield) for  $^{134}\text{Cs}$ , and 661.65 keV (85.2% yield) for  $^{137}\text{Cs}$ . Furthermore, the  $^{131}\text{I}$  ( $t_{1/2} = 8.04$  d),  $^{134}\text{Cs}$  ( $t_{1/2} = 2.06$  y) and  $^{137}\text{Cs}$  ( $t_{1/2} = 30.17$  y) activities were decay corrected to the sampling date. Efficiency calibration was performed using standards supplied by the CIEMAT ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{139}\text{Ce}$ ,  $^{113}\text{Sn}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{88}\text{Y}$  and  $^{60}\text{Co}$ ). In addition, the precision of the results was tested frequently through participation in laboratory inter-comparison tests.

### 2.4. Air-mass Trajectory Clusters

Backward-in-time trajectory analysis is traditionally used to identify synoptic-scale atmospheric transport patterns and determine potential source areas of air tracers. In fact, back-trajectories have frequently been utilized for the interpretation of individual pollution episodes (Cabello et al., 2008). We analyzed the origin of incoming air masses to the study site by computing 168-h kinematic 3D back-trajectories starting at 0, 6, 12 and 18 UTC each day from March 9 to April 19. They were evaluated at three different altitudes (500 m, 1000 m and 3000 m a.s.l) using the Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (Hysplit, version 4.9) model (Draxler and Rolph, 2003) with the GDAS database as developed by the NOAA's Air Resources Laboratory (ARL). We also carried out a k-means cluster analysis on the different sources of the air masses for the sample period.





### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Study of Fukushima Fallout

Background levels for fission isotopes such as  $^{131}\text{I}$  and  $^{134}\text{Cs}$  were invariably below the Minimum Detectable Activity in Granada before the Fukushima fallout. However,  $^{137}\text{Cs}$  was occasionally detected in air and rainwater samples due to resuspension of  $^{137}\text{Cs}$ -associated particles.

Table 1 summarizes the experimental values obtained. The highest concentration of  $^{131}\text{I}$  ( $2.63 \pm 0.12$  mBq/m<sup>3</sup>) in air samples was detected between March 23 and 30 and in rainwater samples ( $1.10 \pm 0.16$  mBq/L) between March 30 and April 6. In addition, the maximum concentrations of  $^{134}\text{Cs}$  ( $0.10 \pm 0.03$  mBq/m<sup>3</sup>) and  $^{137}\text{Cs}$  ( $0.09 \pm 0.02$  mBq/m<sup>3</sup>) in air, were measured between March 30 and April 6. During the three weeks when  $^{131}\text{I}$  was detected in Granada (see Table 1), activity levels for the gaseous  $^{131}\text{I}$  fraction ( $2.6\text{--}0.4$  mBq/m<sup>3</sup>) were always higher than those of the particulate  $^{131}\text{I}$  fraction ( $0.82\text{--}0.14$  mBq/m<sup>3</sup>). These results mean we can assume that  $^{131}\text{I}$  remains mainly in gaseous form during transport.

After 5 mm total rainfall on April 3<sup>rd</sup> in Granada,  $^{131}\text{I}$  concentrations in air samples fell by 33.5% as a result of aerosol scavenging of the atmosphere. As a consequence, nuclear fission isotopes were transferred to the human food chain through bulk deposition, as shown in Table 1. The  $^{131}\text{I}$  concentration in rainwater samples was similar to the  $^{131}\text{I}$  levels of activity determined in analogous measurements in Greece, up to 0.7 Bq/L (Manolopoulou et al., 2011).

Activity ratios can reveal additional information on radioisotope origin and movement of the radioactive plume. For example, the  $^{131}\text{I}/^{137}\text{Cs}$  activity ratios varied within the same range for the samples collected in Spain, Greece, Russia and Germany, suggesting a high-velocity movement of the radioactive cloud around the world (this issue; Bolsunovsky and Dementyev, 2011, Lozano et al., 2011, Manolopoulou et al., 2011 and Pittauerová et al., 2011). In addition, the high level  $^{131}\text{I}/^{137}\text{Cs}$  activity ratio showed that Fukushima fallout was rich in  $^{131}\text{I}$  because this element is more volatile than cesium and  $^{131}\text{I}$  specific activity is higher than  $^{137}\text{Cs}$  as a result of the shorter half-life.

Researchers reported that the  $^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$  in air samples in Japan was equal to 0.97, which is similar to our result obtained in the period of March 30 to April 6 (0.9, Table 1), and April 2011 (1.1, Table 1). These results agreed with the  $^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$  activity ratio measured in other Spanish laboratories, 0.7–1.3 (CSN, 2011). The



$^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$  activity ratio did not change during its transport, as a result of the similar chemical behavior of the both cesium isotopes. However, the high  $^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$  level in rainwater samples (2.3, Table 1) confirmed an old  $^{137}\text{Cs}$  presence in the atmosphere, due to resuspension across the Earth of previous fallouts such as nuclear weapons tests (1950s and 1960s) and Chernobyl (April 26, 1986).

Table 1. Concentration and uncertainty ( $\pm 1\sigma$ ) of fission products in Granada after the Fukushima fallout.

Radioiodine	$^{131}\text{I}$ (mBq/m <sup>3</sup> )	$^{134}\text{Cs}$ (mBq/m <sup>3</sup> )	$^{137}\text{Cs}$ (mBq/m <sup>3</sup> )	$^{131}\text{I}/^{137}\text{Cs}$	$^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$
09-03-11 – 16-03-11	< 0.12				
16-03-11 – 23-03-11	< 0.19				
23-03-11 – 30-03-11	2.63±0.12				
30-03-11 – 06-04-11	1.75±0.09				
06-04-11 – 13-04-11	0.39±0.06				
13-04-11 – 19-04-11	< 0.13				
Aerosols	$^{131}\text{I}$ (mBq/m <sup>3</sup> )	$^{134}\text{Cs}$ (mBq/m <sup>3</sup> )	$^{137}\text{Cs}$ (mBq/m <sup>3</sup> )	$^{131}\text{I}/^{137}\text{Cs}$	$^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$
09-03-11 – 16-03-11	< 0.09	< 0.08	0.0014±0.0011		
16-03-11 – 23-03-11	< 0.20	< 0.18	< 0.19		
23-03-11 – 30-03-11	0.82±0.08	< 0.19	< 0.15		
30-03-11 – 06-04-11	0.68±0.06	0.10±0.03	0.09±0.02	7.6±0.3	0.9±0.5
06-04-11 – 13-04-11	0.15±0.05	< 0.22	< 0.19		
13-04-11 – 19-04-11	< 0.35	< 0.22	< 0.16		
February	< 0.21	< 0.05	0.013±0.006		
March	0.34±0.05	< 0.05	0.017±0.007	20.0±0.6	
April	< 0.54	0.028±0.004	0.031±0.006		1.1±0.3
May	< 1.13	< 0.04	< 0.02		
Rainwater	$^{131}\text{I}$ (Bq/L)	$^{134}\text{Cs}$ (Bq/L)	$^{137}\text{Cs}$ (Bq/L)	$^{131}\text{I}/^{137}\text{Cs}$	$^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$
16-03-11 – 23-03-11	< 0.07	< 0.04	< 0.02		
23-03-11 – 30-03-11	0.09±0.02	< 0.04	0.013±0.004	6.9±0.5	
30-03-11 – 06-04-11	1.10±0.16	< 0.04	< 0.02		
06-04-11 – 13-04-11	< 0.65	0.022±0.003	0.05±0.03		2.3±0.7
13-04-11 – 19-04-11	< 0.20	< 0.04	< 0.02		
Food	$^{131}\text{I}$ (Bq/kg)	$^{134}\text{Cs}$ (Bq/kg)	$^{137}\text{Cs}$ (Bq/kg)	$^{131}\text{I}/^{137}\text{Cs}$	$^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$
Chard (08-04-11)	0.97±0.20	< 0.56	< 0.41		
Red Chard (08-04-11)	< 3.35	< 0.53	0.09±0.05		
Chard (13-04-11)	< 0.55	< 0.50	< 0.34		
Goat cheese (13-04-11)	0.52±0.08	< 0.39	< 0.40		



### 3.2. Rainout Deposition

Rainout was estimated in order to evaluate radionuclide transfer to the earth's surface through deposition. Rainout is the wet deposition caused by washout below a cloud base. Such pollutant scavenging processes are very important for modeling radioactive isotope transport and can be determined using simple environmental models such as SSK (2004):

$$D = C_{air} \cdot R \cdot t_{rain} \cdot h$$

where **D** is deposition in Bq/m<sup>2</sup>; **C<sub>air</sub>** isotope concentration in air Bq/m<sup>3</sup>; **R** standard rainout coefficient; **t<sub>rain</sub>** rainfall duration in seconds, and **h** height of the atmospheric mixing layer. **R** can be approximated according to Simon et al. (1989):

$$R = 5 \cdot 10^{-5} \cdot q^{0.8}$$

where **q** is the precipitation rate in mm/h. Finally deposition can be estimated:

$$D = C_{air} \cdot 5 \cdot 10^{-5} \cdot q^{0.8} \cdot t_{rain} \cdot h$$

On April 3<sup>rd</sup>, rain fell in Granada for 3.5 h with a mean intensity of 1.57 mm/h (AEMET, 2011). Considering a <sup>131</sup>I concentration in air of  $2.63 \times 10^{-3}$  Bq/m<sup>3</sup>, and 1000 m altitude, the theoretical deposition was 2.4 Bq/m<sup>2</sup>. In contrast, the <sup>131</sup>I deposition in rainwater was 5.5 Bq/m<sup>2</sup>, which was higher than the estimate as a result of the sum of dry and wet deposition collection. This result shows the importance of dry deposition in the removal of gaseous and particulate radionuclides from the atmosphere, excluding the noble gases (Baklanov, 1999).

### 3.3. Air Mass Origin

Fig. 1 illustrates the evolution of the air masses from Fukushima after the nuclear accident. The 216-h kinematic 3D forward-trajectories starting at 0, 6, 12 and 18 UTC each day from March 11 to March 23 at 1000 m of altitude were computed with HYSPLIT. Fig. 2 and Fig. 3 show the representative centroid of each sample cluster during Fukushima fallout exposure over Granada. 1000 m altitude was taken as an example to analyze the air mass origin.



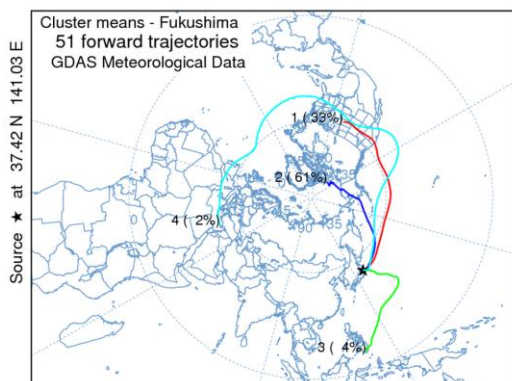


Fig. 1. Evolution of air masses from Fukushima after the nuclear accident, representative centroid 216-h kinematic 3D forward-trajectories.

Based on the forward (Fig. 1) and backward (Fig. 2 and Fig. 3) trajectory cluster analysis, we reconstructed the movement of the radioactive plume in the direction of southeast Spain (Fig. 4).

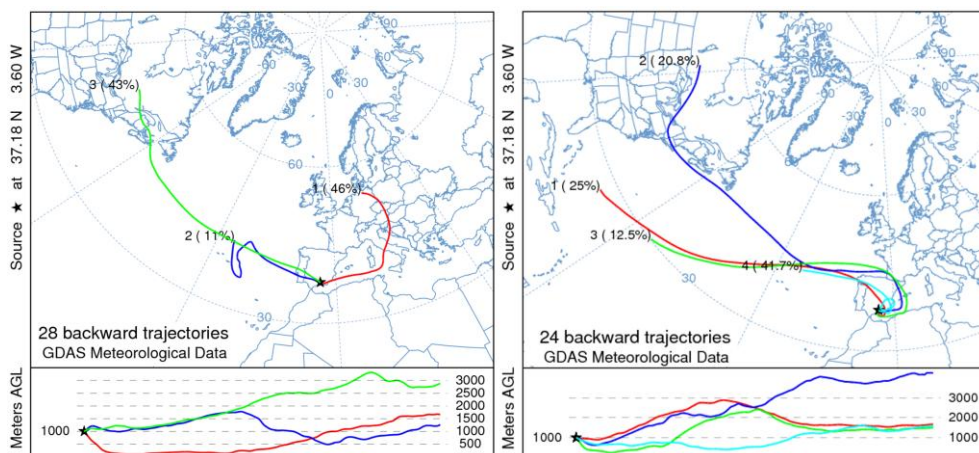


Fig. 2. Representative centroid during Fukushima fallout exposure over Granada; Left: March 23-30 and Right: March 30-April 6.

After the nuclear accident the air masses transported the radioactive cloud from Fukushima toward the Pacific Ocean and northern Japan in the direction of the Arctic Ocean, Canada and northern USA. Subsequently, polar maritime air masses, which had been originated as continental air masses over North America, moved the radioactive plume toward the Atlantic Ocean on the way to southeast Spain. This was previously described by Lozano et al. (2011).



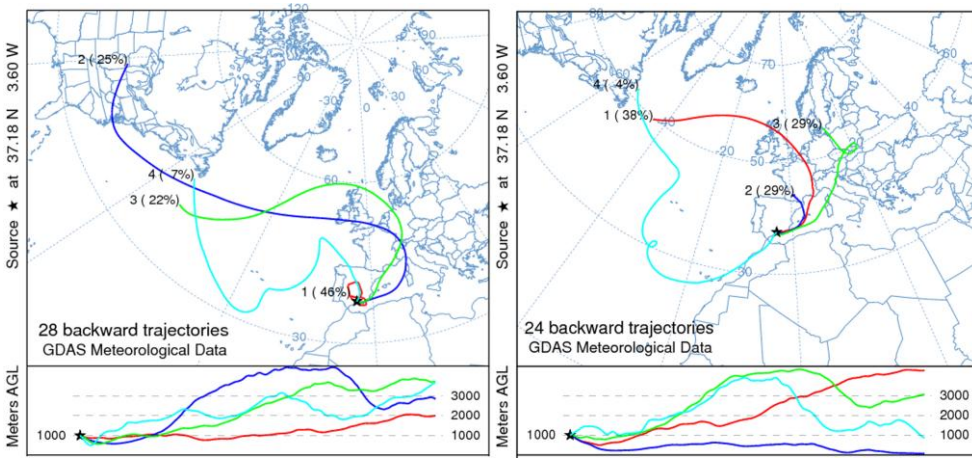


Fig. 3. The representative centroid during the Fukushima fallout exposure over Granada; Left: April 6-13 and Right: April 13-19.

However, from April 16 to April 19, radioactive fission product concentrations decreased to background levels, as a result of i) rainfall; ii) the arrival of slow polar and arctic air masses passing over the British Isles and Western Europe, and iii) Mediterranean and European Continental air masses (Fig. 3). In summary, Fig. 4 shows an approximate scheme of the movement of the radioactive plume from Fukushima toward southeast Spain, according to the cluster analyses, experimental results and bibliography.



Fig. 4. Scheme of the movement of the radioactive plume from Fukushima toward southeast Spain.

### 3.4. Radioactive Risk

The CSN has defined the activity concentrations of the effective annual dose limits as,  $^{131}\text{I}$  - 16000 mBq/m<sup>3</sup>;  $^{137}\text{Cs}$  - 3000 mBq/m<sup>3</sup>;  $^{134}\text{Cs}$  - 6100 mBq/m<sup>3</sup> (CSN, 2011), which, if maintained for one year, exceed the effective annual dose for members of the public. Taking these values as reference, the traces of radioactive fission product detected in southeast Spain (see Table 1) after the Fukushima nuclear accident are so low that there is no impact on human health or the environment in Spain.

The Annual Limits on Intake (ALI) value calculated for ingestion of food was  $130 \pm 30$  nSv/y. In this calculation some conservative hypotheses were taken into account. We have assumed the continued ingestion of food for an adult with the activity concentrations indicated in Table 1 during a year and the annual consumption per person of cheese and chard was 7.5 kg and 2.1 kg, respectively. The estimated ALI was well below the annual effective dose limit for members of the public, 1 mSv/y, Royal Decree 783/2001, Spain. This regulation is based on Council 96/29/EURATOM, 1996, International Basic Safety Standards, 1996 and ICRP, 1991 and other EU Directives. Therefore, this result shows that the ingestion of vegetable and cheese after the Fukushima nuclear accident does not represent any risk to human health.

## 4. Conclusions

The results showed that after the Fukushima Nuclear Accident, the radionuclides  $^{131}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  were detected in southeast Spain from March 23 to April 13, despite the large distance between source and deposition area. The highest concentration of  $^{131}\text{I}$  in air was  $2.63 \pm 0.12$  mBq/m<sup>3</sup>, from March 23 to 30, and in rainwater was  $1.10 \pm 0.16$  mBq/L, from March 30 to April 6.

Moreover, the maximum concentration of  $^{134}\text{Cs}$ ,  $0.10 \pm 0.03$  mBq/m<sup>3</sup> and  $^{137}\text{Cs}$ ,  $0.09 \pm 0.02$  mBq/m<sup>3</sup>, in air were determined between March 30 and April 6. We can conclude that only a minimum deposition of Fukushima fallout reached southeast Spain, which was detected thanks to high sensitivity radiometric techniques. Despite the same air mass origin, the  $^{131}\text{I}$  concentration fell by 33.5% from March 30 to April 6, due to precipitation. That fact highlighted the importance of the wet deposition in the transfer of those fission isotopes from the atmosphere to the human food chain.



The similar  $^{131}\text{I}/^{137}\text{Cs}$  ratios reported in different countries suggest a high-velocity movement of the radioactive plume. Furthermore, the high  $^{131}\text{I}/^{137}\text{Cs}$  of about 7 corroborated that the Fukushima fallout was rich in  $^{131}\text{I}$ . On the other hand, the value 2.3 of  $^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$  in rainwater, from April 6 to 13, confirmed the contribution of old  $^{137}\text{Cs}$  in the atmosphere due to resuspension of previous fallouts.

Finally, based on the backward and forward trajectory cluster analyses, and measurements, we reconstructed the movement of the radioactive cloud after the Fukushima nuclear accident. First the radioactive plume traveled from Fukushima toward the Pacific Ocean and northern Japan in the direction of the Arctic Ocean, Canada and northern USA. Later, polar maritime air masses, which had been originated over North America, transported the cloud toward the Atlantic Ocean and then passed over southeast Spain. Finally, as a consequence of rainfall and the change in air mass origin, the nuclear fission isotope concentrations decreased to levels below minimum detectable activity.

In summary, the low values measured show that there is no radioactive risk for the Spanish population after the Fukushima nuclear accident. Furthermore, this research shows the importance of climatic events in the evolution of fallout and, therefore, the importance of and need for environmental radiology laboratories for nuclear safety in the world.

## Acknowledgments

We wish to thank the Spanish Nuclear Safety Council (CSN) for the kind support given to the Radiochemistry and Environmental Radiology Laboratory of the University of Granada. This study was also supported by the Spanish Ministry of Education (CGL2010-19849). Furthermore, the authors would also like to express their gratitude to the NASA/Goddard Space Flight Center, NOAA Air Resources Laboratory, for providing the HYSPLIT transport and dispersion model and/or READY website (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>) used in this paper.



## References

Spanish Atmospheric Data Server. [http://www.aemet.es/es/servidor-datos/acceso-datos/listado-contenidos/detalles/series\\_climatologicas](http://www.aemet.es/es/servidor-datos/acceso-datos/listado-contenidos/detalles/series_climatologicas).

M. Azahra, A. Camacho-García, C. González-Gómez, J. López-Peñalver, T. El Bardounid. Seasonal  $^7\text{Be}$  concentrations in near-surface air of Granada (Spain) in the period 1993–2001. *Applied Radiation and Isotopes*, 59 (2003), pp. 159–164.

A. Baklanov. Parameterisation of the Deposition Processes and Radioactive Decay: A Review and Some Preliminary Result with the DERMA Model. Danish Meteorological Institute (1999) Scientific Report 99–4 (ISBN 87-7478-391-2).

A. Bolsunovsky, D. Dementyev. Evidence of the radioactive fallout in the center of Asia (Russia) following the Fukushima nuclear accident. *Journal of Environmental Radioactivity*, 102 (2011), pp. 1062–1064.

Baeza, A., Alonso, A., Heras, M.C., García-Tenorio, R., CSN, 2005. Procedimiento para la recepción, conservación y preparación de muestras de aerosoles en filtros y de radiyodos en carbón activo para la determinación de la radiactividad ambiental. Procedimiento 1.8. Serie de Vigilancia Radiológica Ambiental del Consejo de seguridad Nuclear, Colección Informes Técnicos 11.

M. Cabello, J.A.G. Orza, V. Galiano. Air mass origin and its influence over the aerosol size distribution: a study in SE Spain. *Advances in Science and Research*, 2 (2008), pp. 47–52.

Council 96/29/EURATOM laying down for the protection of the health of workers and general public against the dangers arising from ionizing radiation. May 13, 1996.

CSN. Seguimiento del Accidente nuclear en Fukushima. Vigilancia Radiológica Ambiental en España (2011).  
[https://www.csn.es/index.php?option=com\\_content&view=article&id=17270&Itemid=755&lang=es](https://www.csn.es/index.php?option=com_content&view=article&id=17270&Itemid=755&lang=es)

R.R. Draxler, G.D. Rolph. HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD (2003) <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>

Herránz, M., Navarro, E., Payeras, J., Pinilla, J.L., CSN, 2005. Procedimiento de toma de muestras de aerosoles y radiyodos para la determinación de la radiactividad. Procedimiento 1.7. Serie de Vigilancia Radiológica Ambiental del Consejo de seguridad Nuclear, Colección Informes Técnicos 11.





Herránz, M., Bolívar, J.P., Liger, E., Payeras, J., Pinilla, J.L., CSN, 2007. Procedimiento de toma de muestras de la deposición total para la determinación de la radiactividad. Procedimiento 1.12. Serie de Vigilancia Radiológica Ambiental del Consejo de seguridad Nuclear, Colección Informes Técnicos 11.

International Basic Safety Standards. Protection against Ionizing Radiation and for the Safety of Radiation Sources. IAEA Safety Series No.115 IAEA, Vienna (1996).

International Commission on Radiological Protection (ICRP). Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP Publication 60 Pergamon Press, Oxford (1991)

IRSN, 2011. [http://www.irsn.fr/FR/popup/Pages/irsn-meteo-france\\_19mars.aspx](http://www.irsn.fr/FR/popup/Pages/irsn-meteo-france_19mars.aspx).

R.L. Lozano, M.A. Hernández-Ceballos, J.A. Adame, M. Casas-Ruíz, M. Sorribas, E.G. San Miguel, J.P. Bolívar. Radioactive impact of Fukushima accident on the Iberian Peninsula: evolution and plume previous pathway. *Environment International*, 37 (2011), pp. 1259–1264.

M. Manolopoulou, E. Vagena, S. Stoulos, A. Ioannidou, C. Papastefanou. Radioiodine and radiocesium in Thessaloniki, Northern Greece due to the Fukushima nuclear accident. *Journal of Environmental Radioactivity*, 102 (2011), pp. 796–797.

F. Piñero García, M.A. Ferro García, M. Azhara. <sup>7</sup>Be behaviour in the atmosphere of the city of Granada January 2005 to December 2009. *Atmospheric Environment*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.11.034>.

D. Pittauerová, B. Hettwig, W. Helmut. Fukushima fallout in Northwest German environmental media. *Journal of Environmental Radioactivity*, 102 (2011), pp. 877–880.

Royal Decree 783/2001, Spain. Regulation on Sanitary Protection against Ionizing Radiations. Published in the Spanish Official State Gazette number 178, of the 26th of July 2001.

H. Simon, J.J.H. Wilson, K.L. Simms. *Proceedings of the Royal Society of London*, A425 (1989), pp. 365–405.

SSK. Leitfaden für den Fachberater Strahlenschutz der Katastrophenschutzleitung bei kerntechnischen Notfällen (2004) *Berichte der Strahlenschutzkommission Heft 37*, Bonn (In German).



*Artículo 5º*



## Artículo: “Discharges of nuclear medicine radioisotopes in Spanish hospitals”

Journal of Environmental Radioactivity 116 (2013) 93–98



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Environmental Radioactivity

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jenvrad](http://www.elsevier.com/locate/jenvrad)



### Discharges of nuclear medicine radioisotopes in Spanish hospitals

E. Krawczyk, F. Piñero-García, M.A. Ferro-García\*

Radiochemistry and Environmental Radiology Laboratory, LABRADIO, Inorganic Chemical Department, Faculty of Sciences, University of Granada, 18071 Granada, Spain

---

### Abstract

Given the increasing use of radiopharmaceuticals in medicine, the aim of this paper is to determine radioactivity levels in the effluents of hospitals with Nuclear Medicine Departments. The radiological study of hospital discharges was carried out by gamma spectrometry, and liquid scintillation spectrometry to determine  $^{14}\text{C}$  and  $^3\text{H}$  contents. On March 9<sup>th</sup> and April 19<sup>th</sup>, 2010, daily radioactivity levels were monitored from 8:30 a.m. to 7:30 p.m. Each sample was collected at a specific control point of two major public hospitals in Granada (Spain). The analytical results show the presence of radionuclides such as  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{67}\text{Ga}$ , and  $^{111}\text{In}$ . They are frequently used in nuclear medicine for diagnostic and/or therapeutic purposes. This study shows the differences between direct and after-storage discharges and also justifies the need of storage tanks in hospitals with nuclear medicine departments. Moreover, monitoring of  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  released at hospital control points can be a useful tool for optimizing the safety conditions of storage tanks and discharge of radionuclides.

**Keywords;** Radioecology; Waste water; Nuclear medicine; Radiopharmaceuticals;  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ;  $^{131}\text{I}$ ;  $^{111}\text{In}$ ;  $^{67}\text{Ga}$ .



## Highlights

- ✓ The hospital of Granada with nuclear medicine transfer radionuclides to the sewerage.
- ✓  $^{99m}\text{Tc}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{67}\text{Ga}$ , and  $^{111}\text{In}$  have been detected in the control point of the hospitals.
- ✓ The 78.51% of radioactivity discharged that day is due to  $^{99m}\text{Tc}$ .
- ✓ This study shows the differences between direct discharges and after-storage.
- ✓ Storage tanks in hospitals with nuclear medicine department must be obligatory.

## 1. Introduction

There has been a significant increase in the use of radio-pharmaceutical products for diagnosis and/or treatment of diseases in recent years. The wide use of these radioactive compounds as unsealed sources means they are liable to be expelled into the environment and, from a radiological viewpoint, the effluents from hospitals with nuclear medicine departments (NMH) are quite significant as they include waste with a steady, constant component of medium and low-level radioactivity.

The discharge of radioactive effluents into the environment can become a direct source of external exposure for hospital workers and the public, as well as the cause of indirect contamination through the food chain. The release of radioactive effluents from hospitals must therefore be controlled in order to prevent accumulation of artificial radionuclides in water by capturing such liquid effluents following the radiological protection systems proposed by the IAEA (2010). In Spain, Royal Decree 783/2001 established the regulation of health protection against ionizing radiation and the conditions and limits for radioactive emissions into the environment as established by the Spanish National Scientific Societies (radiation protection and medical physics) and the Regulatory Organization (Chapel et al., 2002). These regulations are based on Council Directive 96/29/EURATOM (1996), International Basic Safety Standards (1996), ICRP 60 (1991), IAEA (2002) and other European guidelines.



Given the high level of activity in the pertinent departments of NMH, strict control of radiological discharge into the sewerage system is very important for safety of the general population (Royal Decree, 1841/1997). Such discharge occurs during preparation of the radioactive dose and the first few hours after application as the patient's body releases the active components, mainly via urine, into the sewerage during hospital treatment and after returning home (Martin and Fenner, 1997; Cooper et al., 2003; Chapel et al., 2002). The amount of isotope discharged into the environment may vary significantly according to the type of radionuclide, the type of treatment, the kinetics of the radiopharmaceutical metabolism inside the body, and whether the treatment protocol is in-patient or out-patient.

The most widely used radio-isotope in diagnostic and therapeutic medicine is iodine-131, specifically for treatment of hyperthyroidism and thyroid cancer, accounting for approximately 90% of all nuclear medical therapies (UNSCEAR, 2000; ICRP 94, 2004). In Spain, the amounts of  $^{131}\text{I}$  administered to patients vary from 296 to 555 MBq (Barquero et al., 2008a,b). Approximately 70% of the active  $^{131}\text{I}$  used in such procedures passes directly via the patients' urine into the sewage system (Carolan et al., 2011), and so, with the increase in susceptible diseases and their treatment, there is growing concern about environmental  $^{131}\text{I}$  pollution. This particular isotope is also considered the most hazardous radionuclide to be released into the environment after nuclear accident, as ascertained after an increase the incidence in thyroid cancer around Chernobyl after the accident on 26 April 1986 (Kazakov et al., 1992; Jacob et al., 1998).

The interest and concern of the scientific community about the behaviour of this radionuclide in the environment can be clearly seen by the number of studies published on the evaluation of the amounts released from Spanish (Chapel et al., 2002; Barquero et al., 2008a and 2008b) and Swiss hospitals (Sundell-Bergman et al., 2008) and the estimate of the dose received by workers in processing plants (Willegaignon et al., 2006; Sundell-Bergman et al., 2008). Moreover,  $^{131}\text{I}$  has been frequently detected in municipal sludge, sewage and wastewater effluent, and even in the water resulting from treatment plants (Moss, 1973; Sodd et al., 1975; Prichard et al., 1981; Miller et al., 1996; Dalmaso et al., 1997; Martin and Fenner, 1997; Nakamura et al., 2005; Punt et al., 2007; Zhao et al., 2007; Smith et al., 2008; Helmut et al., 2009; Jiménez et al., 2011; Chang et al., 2011).

As a result of its relatively long half-life (8.04 days), the  $^{131}\text{I}$  excreted by patients passes into the marine environment through sewage treatment plants and subsequently concentrates in marine algae that accumulate iodine (Birks, 1975;



Palms et al., 2007; Carolan et al., 2011; Morita et al., 2010). Such algae are frequently used in a wide range of applications, e.g., food, cosmetics and medical products.

The levels of radioactive discharge from NMH must therefore be examined at a number of places in order to evaluate the degree of environmental contamination, prevent exposure of the population to radioactive effluents, and the pollution of aquatic systems from ionizing radiation by reducing discharge of these anthropogenic radionuclides to almost zero.

The main aim of this study is to determine levels of radioactivity in the effluents of storage tanks at NMH and to compare the storage efficacy at these facilities. To this end, we determined the concentration of radioactivity in direct discharge and storage at the checkpoints of two hospitals, which allows us to determine *a priori* the radiological impact on the environment.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Sampling

For the purposes of this study, we chose two public hospitals located in central Granada (Ruiz de Alda and Clínico) with a nuclear medicine service. Both hospitals use non-encapsulated radioactive isotopes (usually as liquid) for various purposes, and are representative of this type of medical facilities in many cities worldwide. The discharge systems into the sewerage network from the nuclear medicine departments at each hospital are different.

#### 2.1.1. Ruiz de Alda Hospital

This hospital has control tanks for collection of radioactive effluent before release into the sewerage network. Non-encapsulated radio-isotopes are used here for diagnosis and treatment of both in-patients and out-patients, and the radioactive waste is mainly located in the excreta of patients while at the hospital.

Patients undergoing cancer therapies with  $^{131}\text{I}$  spend 4–7 days in special rooms where urine excreta are collected in dedicated decay storage tanks, of which there are two at the Ruiz de Alda the second being used when the first is full. This practice ultimately leads to waste release approximately once every three months. The primary aim of this system is for the radioactivity of the isotopes to decay so



that the radioactive concentrations of effluents are below the established limits before release into public sewerage.

### ***2.1.2. Clínico Hospital***

The nuclear medicine department at this hospital is an out-patient service and effluents containing radioactive residue in excreta drain directly into the sewerage network. In both cases, part of the radioactive discharge into the sewerage network occurs outside hospital premises when the patients return home.

### ***2.1.3. Methodology***

Effluent samples for both hospitals were collected periodically from the same outlets into the sewerage network. At Ruiz de Alda, which has a single wastewater flow, a total of 13 samples were taken on 1<sup>st</sup> February 2010 at 13:30 and hourly on 9<sup>th</sup> March 2010 between 8:30 and 19:30. The Clínico hospital has two outlets: one flowing from the hospital proper (Clínico 2) and another from the research laboratories and wards in the Faculty of Medicine (Clínico 1). Sampling took place on three occasions: at both outlets at 13:30 on 9<sup>th</sup> November 2009 and 1<sup>st</sup> February 2010, and hourly between 8:30 and 19:30 on 19<sup>th</sup> April 2010 from Clínico 1. As in the case of Ruiz de Alda, this prolonged sampling allowed us to monitor the evolution of radioactivity throughout the day. The total number of samples collected from the Clínico hospital was 16, giving a total from both hospitals of 29 samples.

Sampling was carried out by Radiochemical and Radiology Environmental Laboratory of the University of Granada, with the permission of the Municipal Water and Sanitation Service of Granada (EMASAGRA). On arrival at the laboratory, 20 ml formaldehyde were added to each litre of sample to avoid loss of <sup>131</sup>I and possible microbiological problems.

## **2.2. Radiometric Analysis**

Radiological characterization of the samples was carried out using gamma spectrometry. The <sup>14</sup>C and <sup>3</sup>H contents were determined using a liquid scintillation spectrometer and <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y were measured by low background proportional counter. All equipment was previously calibrated concerning energy and efficiency and the background was assessed for the different measurement geometries.





Gamma emitting radionuclides present in water samples were measured using a vertically configured, reverse-type, coaxial, intrinsic germanium detector (Canberra Industries Inc., USA, 7500SL model GR-2020). Relative efficiency was 20% that of a 3 in  $\times$  3 in NaI (Tl) detector at 1332.5 keV for a  $^{60}\text{Co}$  photopeak. The details of the low-background gamma-ray detection system were previously described by Azahra et al. (2003), Piñero García et al. (2012a) and Piñero García et al. (2012b). The apparatus was calibrated using a gamma cocktail ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{139}\text{Ce}$ ,  $^{113}\text{Sn}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  and  $^{88}\text{Y}$ ) certified by the Spanish Centre for Energy, Environmental and Technological Research (CIEMAT). Calibration energy ranged from 59.5 keV to 1836 keV in the same geometry used for the geometry studies. We used commercial software (Genie 2000, Canberra Industries, USA) to evaluate the spectra. Radionuclide activity was corrected for decay from the sampling date.

Gamma spectrometry analysis consisted of two measurements, as recommended in the action protocols of the Spanish Nuclear Safety Council (CSN). The first was carried out immediately after receipt of the sample by placing 1 L of sample in a Marinelli beaker for 1 h, allowing detection of very short-lived radionuclides such as  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . The second measurement was made over 24 h on the dry residue remaining after evaporation of 1 L of sample, thus permitting detection of short and long-lived radionuclides. In some cases the measurement were carried out 3–10 days after sampling.

The concentrations of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  were determined in the samples by ion exchange (AG 50W-X8 Resin, BIO-RAD laboratories Inc.). Measurements were carried out using a Berthold LB 770-2/5 low background proportional counter after secular equilibrium of the isotopes had been achieved (approximately 18 days). Calibration was carried out using standards with certified activity (CIEMAT). Measurement time for each sample was 140,000 s. We used a Packard TRI-CARB 1500 liquid scintillation spectrometer to determine  $^{14}\text{C}$  and  $^3\text{H}$  concentrations in the effluent contained in glass vials with low  $^{40}\text{K}$  content. Measuring time for each sample was 140,000 s.

### 3. Results and Discussion

Table 1 summarizes the radiochemical properties of the artificial isotopes detected in the effluent discharged from the two hospitals in question. They are all commonly used in established doses in nuclear medicine, a trend which is gradually increasing in Spain. Table 1 specifies the disintegration type, half-life, energy of



emitted photons, emission probability and daughter products for each isotope. All the isotopes are short half-life gamma emitters that are easily detected by gamma spectrometry. However, the one with most environmental impact is  $^{131}\text{I}$ , with a relatively long half-life ( $t_{1/2} = 8.04$  days), and considered the most hazardous radionuclide released after nuclear accidents such as Chernobyl or Fukushima (Ingemansson et al., 1981; Piñero García and Ferro García, 2012) or its use in nuclear medicine, as indicated in the introduction. We also detected natural radionuclides, but these were excluded from analysis.

Table 1. Radiochemical properties of the detected anthropogenic radionuclides.

Isotope	Half-life $t_{1/2}$ (h)	Emission	Energy- $\gamma$ (KeV)	Emission $\gamma$ percentage (%)	Daughter	Probable origin
$^{67}\text{Ga}$	78.24	ES. $\gamma$	93.3; 184.6; 300.2	39.2; 21.2; 16.8	$^{67}\text{Zn}$ (stable)	Diagnostic
$^{99\text{m}}\text{Tc}$	6.02	IT. ( $\gamma$ )	142.7	89	$^{99}\text{Tc}$ ( $\beta^-$ ) $t_{1/2} = 2.13 \cdot 10^5\text{y}$	Diagnostic
$^{111}\text{In}$	67.92	ES. $\gamma$	171.3; 245.4	90.94	$^{111}\text{Cd}$ (stable)	Diagnostic
$^{131}\text{I}$	192.96	$\beta^- \gamma$	284.3; 364.5; 636.5	6.1; 81.7; 7.2	$^{131}\text{Xe}$ (stable)	Diagnostic and treatment

IT: Isomeric transition, ES: Electronic shell.

We did not detect any  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  activity in the effluents from the two hospitals. Table 2 shows the different activity concentrations discharged (Bq/L) for each radionuclide collected at 13:30 at the three outlets Clínico 1, Clínico 2 and Ruiz de Alda. Table 2 shows activity higher than Minimum Detectable Activity (MDA). Fig. 1 illustrates the comparative activity in Bq/L of the radionuclides discharged from the two hospitals at 13:30, with the exception of  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ .

In the case of the Clínico, the values (Bq/L) given correspond to a weighted average of radioactivity in the dry residue obtained from two days of sampling. Activity concentrations of artificial radionuclides and gamma emitters used in medicine such as  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{67}\text{Ga}$ ,  $^{111}\text{In}$  and radioactive tracers commonly used in research such as  $^3\text{H}$  and  $^{14}\text{C}$  can be observed. The percentages of gamma radioactivity in the discharges rise as follows: Clínico 1 (3.77%) < Clínico 2 (34.85%) < Ruiz de Alda (61.85%). The higher level of radioactivity detected in



Ruiz de Alda can be explained by the higher levels of medical applications to both inpatients and outpatients, as indicated in the Materials and methods section.

Table 2. Comparison of activity discharged and its uncertainty ( $\pm 2 \sigma$ ), Bq/L, for each radionuclide from both hospitals at 13:30.

Isotope	Clínico 1		Clínico 2		Ruiz de Alda	
	Act. $\pm$ Unc. (Bq/L)	MDA	Act. $\pm$ Unc. (Bq/L)	MDA	Act. $\pm$ Unc. (Bq/L)	MDA
<sup>67</sup> Ga	8.182 $\pm$ 0.584	1.110	17.28 $\pm$ 0.953	2.088	ND	1.510
<sup>99m</sup> Tc	148.7 $\pm$ 9.840	3.410	1374 $\pm$ 86.52	7.510	2510 $\pm$ 157.6	10.10
<sup>111</sup> In	ND	0.395	36.10 $\pm$ 4.339	0.248	ND	1.050
<sup>131</sup> I	ND	0.076	0.121 $\pm$ 0.058	0.114	59.29 $\pm$ 2.651	0.401
<sup>3</sup> H	50.49 $\pm$ 0.879	4.019	2.843 $\pm$ 0.803	2.820	< LID	2.803
<sup>14</sup> C	0.640 $\pm$ 0.007	0.018	1.336 $\pm$ 0.006	0.016	0.197 $\pm$ 0.005	0.013

The activity concentrations of the aforementioned radionuclides in the samples collected at the Clínico 2 outlet can be ordered as follows: <sup>131</sup>I < <sup>67</sup>Ga < <sup>111</sup>In < <sup>99m</sup>Tc. In some cases the values found were higher than those measured by other authors (Erlandsson and Mattsson, 1978; Helmut et al., 2009; Chang et al., 2011), which may be due to the choice of sample collection point. In our case, this was the outflow from hospitals before liquid discharges were mixed with urban effluent, which can explain the higher activity concentrations found for <sup>99m</sup>Tc, despite its short half-life (6 h). We were therefore able to continuously monitor this isotope, which is hard to track because of its short half-life.

The concentrations of <sup>67</sup>Ga and <sup>99m</sup>Tc detected at the Clínico 1 control point were ten times lower than those found at Clínico 2, which is not surprising, given that the latter carries discharge from both the hospital and the research laboratories. This was confirmed by the presence of <sup>3</sup>H, a radionuclide largely used as tracer in medical and biochemical research, at Clínico 1, with occasional activity of 50.49  $\pm$  0.88 Bq/L (Table 2). The <sup>14</sup>C values detected in the wastewater from both hospitals were very low, as can be seen in Table 2 and Fig. 1.

High concentrations of <sup>99m</sup>Tc were found at all three outlets, which is consistent with the fact that this radionuclide is mainly used as a tracer in hospitals because of its versatility in diagnosing illnesses and its radiological properties (Table 1). Its range of activity was Clínico 1 < Clínico 2 < Ruiz de Alda (Table 2). Neither <sup>67</sup>Ga nor <sup>111</sup>In were found in the samples taken at Ruiz de Alda, but the activity of <sup>131</sup>I was higher than in any other sample analysed (59.29  $\pm$  2.65 Bq/L), which may be



due to the fact that  $^{131}\text{I}$  is used at this hospital for both diagnostic and therapeutic purposes. In Spain as elsewhere the typical doses of  $^{131}\text{I}$  used in diagnostic procedures are often lower than for therapeutic treatment of hyperthyroidism and thyroid cancer (Barquero et al., 2008b; Chapel et al., 2002).

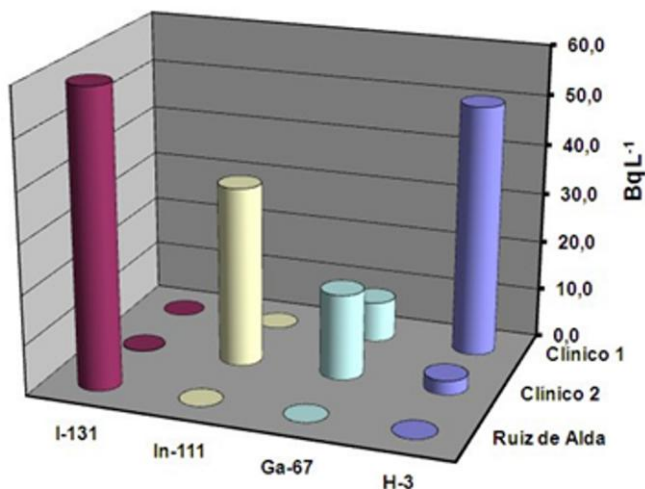


Figure 1. Activity concentrations of the nuclear medicine radioisotopes, in the discharge from both hospitals at 13:30, except for  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ .

We determined the evolution of discharged activity throughout the day for both hospitals in order to establish the radioactive discharge at the control point and its radiological consequences. For example, Table 3 summarizes the analytical results of the samples from Ruiz de Alda, with specification of radionuclide activity concentrations in Bq/L at different times of day. It can be seen that  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  is almost constantly present, whereas  $^{67}\text{Ga}$ ,  $^{111}\text{In}$  and  $^{131}\text{I}$  were only detected at 14:30 and 15:30.

The highest activity values are those of  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , which represents 90% of the radioactivity discharged that day. These results coincide well with the higher use of this tracer in diagnostic applications, while the remaining 21.49% corresponds to the other three isotopes, with more  $^{111}\text{In}$  than the other two. Moreover, the average activity of  $^{131}\text{I}$  determined in the samples was similar to measurements made by Helmut et al. (2009) at the entry points to wastewater treatment plants in Switzerland.



Another aim of this study was to determine the efficiency of storage tanks at these medical facilities. To this end we determined the activity concentrations by direct discharge and post-storage at the control points of both hospitals. Fig. 2 shows the evolution of  $^{99m}\text{Tc}$  activity (Bq/L) discharged according to the time of sample collection. For the two hospitals under examination, we can make the following observations:

- ✓ No  $^{99m}\text{Tc}$  was detected in the early morning hours, because no treatment is administered during the night and diagnostic tests with this radiotracer are only carried out during the day.
- ✓ Radioactive discharge into the sewerage system through Clínico 2 was higher than that at Ruiz de Alda.
- ✓ At Clínico 2 the discharge of  $^{99m}\text{Tc}$  begins at 9:30, while at Ruiz de Alda it begins later, at 11:30.
- ✓ 69% of the total radioactive discharge at Clínico 2 occurs over 3 h (9:30 to 12:30), while at Ruiz de Alda discharge begins later, when part of the activity has been lost through decay.
- ✓ The maximum values of experimental radioactivity detected at Clínico 2 fall exponentially with time, as is consistent with the effective biological constant obtained ( $\lambda_{\text{eff}} = 0.272 \text{ h}^{-1}$ ,  $r^2 = 0.97$ ).  $\lambda_{\text{eff}}$  is defined by the equation ( $\lambda_{\text{eff}} = \lambda_d + \lambda_b$ ), where  $\lambda_{\text{eff}}$  is the effective biological constant of  $^{99m}\text{Tc}$  in the body;  $\lambda_d$  is the decay constant and  $\lambda_b$  is the biological constant. The experimental value of  $\lambda_{\text{eff}}$  ( $0.272 \text{ h}^{-1}$ ) is very similar to  $\lambda_{\text{eff}} = 0.28 \text{ h}^{-1}$  as found by Nakamura et al. (2005) for this radiotracer.

In addition, three activity concentration maxima were observed in the samples from Ruiz de Alda at 13:30, 15:30 and 17:30 (Fig. 2). The reason for this is not immediately apparent, but they may be due to the conclusion of patient treatment cycles and/or the end of the working day, which involves cleaning of the material used, leading to a possible increase in observed radioactivity. Another possible cause would be the intermittent discharge from storage tanks throughout the day into the sewerage network. At Clínico 2 the maximum was detected around 11:30, possibly coinciding with the highest direct discharge of patients' urine into the sewerage system. Thereafter radioactivity decreased exponentially with time, which is consistent with an effective biological period of 2.56 h being the



approximate duration of a patient's stay in the hospital,  $t_{\text{eff}}^{-1} = t_{1/2}(\text{biol})^{-1} + t_{1/2}^{-1}$ , where  $t_{1/2}(\text{biol})^{-1}$  is the biological half-life and  $t_{\text{eff}}$  is the effective half-life. This half-life falls within the 1.5-3.2 h range given by the International Commission for Radiological Protection (ICRP 53, 1988; ICRP 80, 1999) for elimination of 25% of this radionuclide in biological systems, although this depends on the type of chemical species used and the kinetics of the tracer in the patient's organism. After treatment, patients return home, where they continue to excrete radiopharmaceuticals, which are released directly into the public sewerage system.

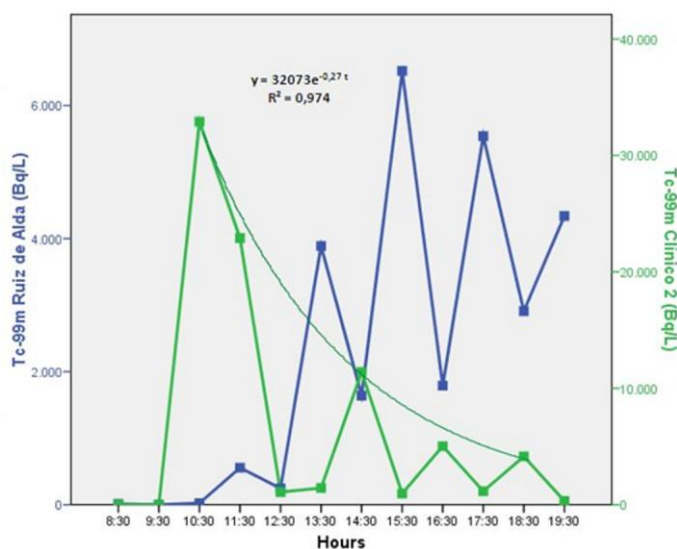


Figure 2. Evolution of  $^{99m}\text{Tc}$  activity discharged (Bq/L) in the course of one day from the Clínico 2 and Ruiz de Alda hospitals.

Table 4 compares, for both hospitals, the authorized limits of the specific activity for each radionuclide with detected experimental activities, and  $\Sigma A_{\text{exp}}/A_{\text{ALI}}$  (the sum of the fractions obtained by dividing the experimental activity values of each radionuclide by the corresponding concentration limits). We can also observe that the total specific activities of each radionuclide detected at the Ruiz de Alda control point were below the limits authorized by Spanish regulations for Annual Limits on Intake (ALI) for an adult (Table 4), assuming a continued annual water ingest per person of 600 L. However, the activity concentration of  $^{99m}\text{Tc}$  found in the sewerage outlet from Clínico 2 was slightly higher. Therefore the  $\Sigma A_{\text{exp}}/A_{\text{ALI}}$  of Clínico 2 is slightly higher than 1 and exceeds the authorized limits for radioactive

discharges ( $\Sigma A_{exp}/A_{ALLn} \leq 1$ ; IAEA, 2010). However, the value for Ruiz Alda (0.797) fell within these limits.

Table 3. Nuclear medicine radioisotopes detected throughout one day in discharge from the Ruiz de Alda hospital.

Hour	Marinelli 1L		1L Evaporated					
	<sup>99m</sup> Tc		<sup>67</sup> Ga		<sup>111</sup> In		<sup>131</sup> I	
	Act.±Unc.	MDA	Act.±Unc.	MDA	Act.±Unc.	MDA	Act.±Unc.	MDA
	(Bq/L)		(Bq/L)		(Bq/L)		(Bq/L)	
8:30	11.6±12.5	24.9	ND	0.83	ND	0.69	0.89±0.18	0.3
9:30	ND	23.7	ND	4.34	ND	4.75	1.15±0.30	0.5
10:30	24.1±10.0	19.2	ND	0.53	ND	831.0	ND	3.1
11:30	555.8±40.7	29.2	ND	677.0	ND	1700	ND	4.0
12:30	244.8±22.7	27.3	ND	3740	ND	1.2·10 <sup>4</sup>	ND	7.9
13:30	3888±248.9	38.1	ND	287.0	ND	6.2·10 <sup>2</sup>	ND	2.3
14:30	1638±116.8	96.8	5.555±0.955	2.22	1928±158.6	1.7	3.63±0.37	0.5
15:30	6519±414.5	32.1	ND	1.710	2.861±0.425	1.2	1.82±0.24	0.3
16:30	1793±117.2	31.4	ND	123.0	ND	2.3·10 <sup>2</sup>	ND	2.0
17:30	5538±352.9	40.8	ND	4680	ND	1.6·10 <sup>4</sup>	ND	8.8
18:30	2905±186.9	29.4	ND	1.0·10 <sup>4</sup>	ND	3.9·10 <sup>4</sup>	ND	11.9
19:30	4342±277.8	44.1	ND	1.2·10 <sup>4</sup>	ND	5.0·10 <sup>4</sup>	ND	12.8

These results indicate the advantage of having a storage tank available to reduce radioactivity before discharge into the sewer system, as in the case of Ruiz de Alda, where the total <sup>99m</sup>Tc discharged on the day in question was 24.58 kBq/L, whereas Clínico 2 discharged 81.39 kBq/L. Even though the isotope has a short half-life (6 h), discharge took place on five days in the week. The radiochemical properties of <sup>99m</sup>Tc (Table 1) show that it decays to <sup>99</sup>Tc by the emission of a single 142.7 keV photon, and this radionuclide is a pure beta emitter ( $E_{\beta max} = 0.293$  MeV, with probability of 99.99%) with a very long half-life ( $t_{1/2} = 2.13 \cdot 10^5$  y), which can be an important consideration for the long term storage of nuclear waste. However, on the basis of the relative decay constants  $\lambda (^{99}\text{Tc})/\lambda (^{99m}\text{Tc}) = 3.23 \times 10^{-9}$ , the <sup>99</sup>Tc resulting from decay of <sup>99m</sup>Tc used in medicine would be negligible (about  $2.63 \cdot 10^{-4}$  Bq/L for Clínico 2 and  $7.94 \cdot 10^{-5}$  Bq/L for Ruiz de Alda). However, the reduction of radioactivity implies a considerable decrease in external exposure for workers at wastewater treatment plants, which justifies use of the storage tank.

These results indicate the advantage of having a storage tank available to reduce radioactivity before discharge into the sewer system, as in the case of Ruiz de Alda, where the total <sup>99m</sup>Tc discharged on the day in question was 24.58 kBq/L, whereas Clínico 2 discharged 81.39 kBq/L. Even though the isotope has a short half-life



(6 h), discharge took place on five days in the week. The radiochemical properties of  $^{99m}\text{Tc}$  (Table 1) show that it decays to  $^{99}\text{Tc}$  by the emission of a single 142.7 keV photon, and this radionuclide is a pure beta emitter ( $E_{\beta\text{max}} = 0.293$  MeV, with probability of 99.99%) with a very long half-life ( $t_{1/2} = 2.13 \cdot 10^5$  y), which can be an important consideration for the long term storage of nuclear waste.

However, on the basis of the relative decay constants  $\lambda (^{99}\text{Tc})/\lambda (^{99m}\text{Tc}) = 3.23 \times 10^{-9}$ , the  $^{99}\text{Tc}$  resulting from decay of  $^{99m}\text{Tc}$  used in medicine would be negligible (about  $2.63 \cdot 10^{-4}$  Bq/L for Clínico 2 and  $7.94 \cdot 10^{-5}$  Bq/L for Ruiz de Alda). However, the reduction of radioactivity implies a considerable decrease in external exposure for workers at wastewater treatment plants, which justifies use of the storage tank.

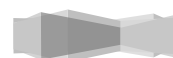
Table 4. Comparison of authorized limits of the specific activity and detected experimental activities.

Isotope	Conversion factors <sup>a</sup>	Concentration limit $A_{\text{ALI}}$	Clínico 2		Ruiz de Alda	
	(Sv/Bq)	(Bq/L)	Activity (Aexp)	$A_{\text{exp}}/A_{\text{ALI}}$	Activity (Aexp)	$A_{\text{exp}}/A_{\text{ALI}}$
			(Bq/L)		(Bq/L)	
$^{67}\text{Ga}$	$1.7 \cdot 10^{-10}$	9803.90	ND	–	5.55	$6.33 \cdot 10^{-4}$
$^{99m}\text{Tc}$	$2.2 \cdot 10^{-11}$	75757.50	81394.80	1.07	27459.35	0.362
$^{111}\text{In}$	$2.9 \cdot 10^{-10}$	5747.13	9.33	$1.62 \cdot 10^{-3}$	1930.86	0.336
$^{131}\text{I}$	$2.2 \cdot 10^{-8}$	75.75	ND	–	7.49	0.099
		$\Sigma A_{\text{exp}}/A_{\text{ALI}}$		1.08		0.797

<sup>a</sup> Values dose equivalent conversion factors for ingestion, ALI.

Finally, we calculated the external annual exposure dose for sewage workers, as critical group individuals in this sector due to the presence of  $^{131}\text{I}$  at the hospital checkpoints. We chose  $^{131}\text{I}$  for this calculation because it is of greatest concern from the viewpoint of radiation protection, as discussed in the introduction. For the calculations we assumed that a) a litre of residual water at the checkpoint corresponded to a fixed point source where the radioactive nuclides were uniformly distributed; b) a worker would be located 1 m from the measuring point; c) the worker's whole working year of 2000 h (ICRP 23, 1975) would be carried out at that point.

We calculated the annual exposure dose ( $X$ ) using the expression  $X = \Gamma \cdot C \cdot t \cdot r^{-2}$ ; where  $\Gamma$  is the specific gamma-ray constant for  $^{131}\text{I}$  ( $0.059 \cdot 10^{-6}$  mSv  $\text{m}^2/(\text{Bq h})$ );  $C$  is





$^{131}\text{I}$  activity in the wastewater from both hospitals as shown in Tables 2 and 3 (Bq/L);  $r$  is the distance between the measuring point and the worker (1 m);  $t$  is total annual exposure in the area (2000 h/y).

The estimated annual exposure dose was  $1.42 \cdot 10^{-2}$   $\mu\text{Sv}/\text{y}$  for Clínico 2, and for Ruiz de Alda it ranged from 6.99 to 0.88  $\mu\text{Sv}/\text{y}$ . These values are well below the effective dosage limit (1 mSv/y) for members of the public (Royal Decree 783/2001) and are also lower than the effluent limit of 0.1 mSv/y established by the Spanish National Scientific Societies (radiation protection and medical physics) and the Regulatory Organization (Chapel et al., 2002). In addition, these results tend to overestimate the exposure rate because, in reality, the experimental distance of 1 m tends to be more, radiation is attenuated, and samples are diluted because of water flow at the sampling point, which is not static. The results therefore clearly show that liquid effluent discharge at the control point does not represent a radiation risk to the health of sewage workers.

## 4. Conclusions

The results obtained from both hospitals demonstrate the intermittent discharge of radionuclides, depending on a number of factors, including the location of patient excreta discharge, which cannot always be controlled.

It is important to emphasize the need for storage tanks in hospitals with nuclear medicine departments, as they considerably reduce the concentration of radioactive discharge into the sewerage system. This can be seen in the case of  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , whose activity decreases to almost one third after remaining in the storage tank (Ruiz de Alda), with consequently lower environmental impact. Monitoring of  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  at the control points in hospitals can give an indication of the operation of hospital storage tanks with NM service, which can be a useful tool for optimizing the safety conditions of storage tanks and discharge of radionuclides.

The activities detected in wastewater in the course of our research show the need for regular control of hospital discharge at different points of the system, as well as inside and at the exit of wastewater treatment plants, specifically in the sludge of the filter system where radionuclides can accumulate.



## Acknowledgements

The authors wish to thank Emasagra for the facilities provided for sample collection and the Nuclear Safety Council for its continued support through the Radiochemical and Radiology Environmental Laboratory of the University of Granada.

## References

M. Azahra, A. Camacho-García, C. González-Gómez, J.J. López-Peñalver, T. El Bardounid. Seasonal  $^7\text{Be}$  concentrations in near-surface air of Granada (Spain) in the period 1993–2001. *Appl. Radiat. Isot.*, 59 (2003), pp. 159–164.

R. Barquero, F. Basurto, C. Nuñez, R. Esteban. Liquid discharges from patients undergoing  $^{131}\text{I}$  treatments. *J. Environ. Radioact.*, 99 (2008), pp. 1530–1534.

R. Barquero, M. Agulla, A. Ruiz. Liquid discharges from the use of radionuclides in medicine (diagnosis). *J. Environ. Radioact.*, 99 (2008), pp. 1535–1538.

J.L. Birks. Medical radionuclides in marine environment. *Nature*, 255 (1975), pp. 621–622.

J.V. Carolan, C.E. Hughes, E.L. Hoffmann. Dose assessment for marine biota and humans from discharge of  $^{131}\text{I}$  to the marine environment and uptake by algae in Sydney, Australia. *J. Environ. Radioact.*, 102 (2011), pp. 953–963.

B.U. Chang, S.W. Choil, M.H. Song, J.S. Lee, Y. Kim *et al.* Medically used radionuclides ( $^{131}\text{I}$ ,  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ) in the urban sewage system, the case of the Daejeon metropolitan city, Korea. *Radiat. Prot. Dosimetry.*, 146 (1–3) (2011), pp. 318–321.

Chapel M., Ferrer N., Ramos L., Sánchez M., 2002. Report of Activities of the Effluents Group from Radiation Protection in Medical Facilities Forum. Spanish Society on Medical Physics, SEFM. <http://www.sefm.es/docs/actsefm/INFORME-FINALGRUPOEFLUENTES.pdf>.

J.R. Cooper, K. Randle, R.S. Sokhi. *Radioactive Releases in the Environment, Impact and Assessment*. Wiley, Chichester (2003).

Council 96/29/EURATOM laying down for the protection of the health of workers and general public against the dangers arising from ionizing radiation. May 13, 1996.

J. Dalmasso, G. Barci-funel, J. Magne, V. Barci, G. Ardisson. Study of the transfer of the medically used radionuclides in sewage systems. *Radiochim. Acta*, 78 (1997), pp. 167–171.



B. Erlandsson, S. Mattsson. Medically used radionuclides in sewage sludge. *Water Air Soil Pollut.*, 9 (1978), pp. 199–206.

W.F. Helmut, S. Ulbrich, D. Pittauerová, B. Hettwig. Medical radioisotopes in the environment – following the pathway from patient to river sediment. *J. Environ. Radioact.*, 100 (2009), pp. 1079–1085.

(IAEA) International Atomic Energy Agency. Radiological Protection for Medical Exposure to Ionization Radiation. (2002) IAEA Safety Guide No RS-G-1.5. Vienna

(IAEA) International Atomic Energy Agency. Setting Authorized Limits for Radioactive Discharges, Practical Issues to Consider. (2010) IAEA Safety Series TEC-TECDOC-1638. Vienna.

(IAEA) International Basic Safety Standards. Protection against Ionizing Radiation and for the Safety of Radiation Sources. IAEA Safety Series No.115 IAEA, Vienna (1996).

(ICRP) International Commission on Radiation Protection. Reference Man, Anatomical, Physiological and Metabolic Characteristics. In, ICRP Publication 23 Elsevier (1975).

(ICRP) International Commission on Radiation Protection. Radiation Dose to Patients from Radiopharmaceuticals. In, ICRP Publication 53 Elsevier (1988)

(ICRP) International Commission on Radiation Protection. Radiation Dose to Patients from Radiopharmaceuticals. In, ICRP Publication 80 Elsevier (1999).

(ICRP) International Commission on Radiological Protection. Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. In, ICRP Publication 60 Pergamon Press, Oxford (1991).

(ICRP) International Commission on Radiological Protection. Release of Patients after Therapy with Unsealed Radionuclides. In, ICRP Publication 94 Elsevier (2004).

T. Ingemansson, S. Mattsson, B. Erlandsson. Sewage sludge-a possible bioindicator for radionuclides released to the atmosphere from nuclear power plants. *Health Phys.*, 41 (6) (1981), pp. 815–822.

P. Jacob, G. Goulko, W.F. Heidenreich, I. Likhtarev, I. Kairo, N.D. Tronko *et al.* Thyroid cancer risk to children calculated. *Nature*, 392 (1998), pp. 31–32.



F. Jiménez, R. López, R. Pardo, L. Debán, M. García-Talavera. The determination and monitoring of  $^{131}\text{I}$  activity in sewage treatment plants based on A2/O processes. *Radiat. Meas.*, 46 (2011), pp. 104–108.

V.S. Kazakov, E.P. Demidchik, K.I. Astakhova. Thyroid cancer after Chernobyl. *Nature*, 359 (1992), pp. 21–22.

J.E. Martin, F.D. Fenner. Radioactivity in municipal sewage and sludge. *Public Health Rep.*, 112 (1997), pp. 308–316.

W.H. Miller, J.F. Kunze, S.K. Banerji, Y.C. Li, C. Graham, D. Stretch. The determination of radioisotope levels in municipal sewage sludge. *Health Phys.*, 71 (1996), pp. 286–289.

T. Morita, K. Niwa, K. Fujimoto, H. Kasai, H. Yamada, K. Nishiuchi *et al.* Detection and activity of iodine-131 in brown algae collected in the Japanese coastal areas. *Sci. Total Environ.*, 408 (2010), pp. 3443–3447.

C.E. Moss. Control of radioisotope releases to the environment from diagnostic isotope procedures. *Health Phys.*, 25 (1973), pp. 197–198.

A. Nakamura, N. Hayabuchi, T. Osaki, S. Osaki. Output of radiopharmaceutical nuclides of known injected doses from a municipal sewage treatment system. *Health Phys.*, 88 (2005), pp. 163–168.

J. Palms, R. Patrick, D. Kreeger, C. Harris.  $^{252}\text{Cf}$  study of radionuclide monitoring with terrestrial and aquatic biomonitors. *Health Phys.*, 92 (3) (2007), pp. 219–225.

F. Piñero García, M.A. Ferro García. Traces of fission products in southeast Spain after the Fukushima nuclear accident. *J. Environ. Radioact.*, 114 (2012), pp. 146–151.

F. Piñero García, M.A. Ferro García, M. Azahra.  $^7\text{Be}$  behaviour in the atmosphere of the city of Granada January 2005 to December 2009. *J Atmos. Environ.*, 47 (2012), pp. 84–91.

F. Piñero García, M.A. Ferro García, J. Drożdżak, C. Ruiz-Samblás. Principal component analysis in the study of  $^7\text{Be}$  present in atmospheric aerosols. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 19 (8) (2012), pp. 3317–3326.

H.M. Prichard, T.F. Gesell, E. Davis. Iodine-131 levels in sludge and treated municipal wastewaters near a large medical complex. *Am. J. Public Health*, 71 (1) (1981), pp. 47–52.

Punt, A., Wood, M., Rose, D., 2007. Radionuclide Discharges to Sewer – a Field Investigation. Science Report SC020150, Environmental Agency UK.



Royal Decree 1841/1997, Spain. Quality Standard in Nuclear Medicine, of the 5th of December 1997.

Royal Decree 783. Spain. Regulation on Sanitary Protection against Ionizing Radiations (2001) Published in the Spanish Official State Gazette number 178, of the 26th of July 2001.

J.P. Smith, S.D. Oktay, J. Kada, C.R. Olsen. Iodine-131, a potential short-lived, wastewater-specific particle tracer in an urbanized estuarine system. *Environ. Sci. Technol.*, 4 (2008), pp. 5435–5440.

V.J. Sodd, R.J. Velten, E.L. Saenger. Concentrations of the medically useful radionuclides, technetium 99m and iodine 131, at a large metropolitan waste water treatment plant. *Health Phys.*, 28 (4) (1975), pp. 355–359.

S. Sundell-Bergman, I. de la Cruz, R. Avila, S. Hasselblad. A new approach to assessment and management of the impact from medical liquid radioactive waste. *J. Environ. Radioact.*, 99 (2008), pp. 1572–1577.

United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). Sources and effects of ionizing radiation. Report to the General Assembly with Scientific Annexes. vol. I, Sources. United Nations, New York 2000.

J. Willegaignon, M.G. Stabin, M.I.C. Guimares, L.F. Malvestiti, M.T. Sapienza, M. Maroni, G.M.A.A. Sordi. Evaluation of the potential absorbed doses from patients based on whole-body <sup>131</sup>I clearance in thyroid cancer therapy. *Health Phys.*, 91 (2006), pp. 123–127.

X. Zhao, W. Shu, J. Cao, Y. Liu. Radioactivity measurements of sewerage in 4 hospitals from Chongqing, China. *J. Med. Coll. PLA*, 22 (2007), p.1.



*Conclusiones*



## Conclusiones Finales

Las conclusiones específicas de cada objetivo se han desarrollado en cada artículo presentado en esta memoria doctoral. A continuación se detallan las conclusiones más generales:

1. La evolución temporal de las concentraciones de actividad de  $^7\text{Be}$  detectadas en los aerosoles muestreados a niveles superficiales de la atmósfera de Granada, se ajusta a una distribución normal, y han mostrado un comportamiento cíclico y estacional, debido al origen cosmogénico de este radiotrazador y a que la concentración del  $^7\text{Be}$ , muestra una gran dependencia con el punto de muestreo; latitud, y clima local. Esta tendencia cíclica es característica de latitudes medias como la nuestra.
2. Las mayores concentraciones de actividad de  $^7\text{Be}$  se detectan en los meses más calurosos como consecuencia por un lado, del desplazamiento de la tropopausa, a mayores altitudes, durante los meses de verano, y por otro, al incremento del transporte vertical de las masas de aire en la troposfera provocado por la mayor turbulencia que presenta en estos meses. Ambos hechos, favorecen el movimiento de las masas de aire ricas en  $^7\text{Be}$  desde las capas altas de la atmósfera hacia niveles superficiales. Lo cual queda reflejado por la buena correlación encontrada entre la temperatura del aire y los niveles de radiactividad de  $^7\text{Be}$  en los aerosoles. Esta mezcla vertical de las masas de aire, está acentuado por la situación geográfica y las condiciones meteorológicas específicas de Granada, caracterizada por la escasez de lluvias y viento en estos meses.
3. La humedad relativa y las precipitaciones van a ser los parámetros meteorológicos responsables de la separación de los aerosoles de  $^7\text{Be}$  por el lavado de la atmósfera, y por tanto, ambas variables reducen la concentración de este radionucleido en los aerosoles colectados. Además, de acuerdo con los resultados obtenidos, hay que resaltar que el efecto de scavenging de los aerosoles con  $^7\text{Be}$  ocasionado por la humedad relativa (deposición seca) es más importante que el de las precipitaciones (deposición húmeda). Las precipitaciones tienen mayor repercusión a nivel de la troposfera baja arrastrando y disminuyendo su concentración. Mientras que la humedad reduce los tiempos de residencia de los aerosoles por deposición gravitatoria, al actuar estos como núcleos de condensación del vapor de





agua presente en la atmósfera. Ambos hechos, está muy relacionado con la climatología de Granada caracterizada por la escasez de lluvias la mayor parte de los meses del año y al efecto continuo de la deposición seca, incrementado por los altos valores de HR y fuertes heladas características de algunos meses del año, exceptuando los meses de verano.

4. Se ha desarrollado un modelo de evaluación multilinear, en función de las variables meteorológicas que hemos encontrado determinantes de la concentración de actividad de  $^7\text{Be}$  en los aerosoles colectados, que nos ha permitido predecir el comportamiento futuro de los aerosoles asociados a este radionucleido en función de la temperatura, precipitaciones y humedad relativa.
5. El uso de técnicas estadísticas exploratorias, en especial, el Análisis de Componentes Principales con Rotación Varimax, ha demostrado ser una herramienta matemática bastante útil en el estudio del comportamiento de los aerosoles radiactivos y en la interpretación de los resultados experimentales obtenidos.
6. El Análisis de Componentes Principales permite explicar el comportamiento anómalo observado en algunas muestras de  $^7\text{Be}$ -aerosoles. Gracias a ella se ha podido identificar que la entrada de intrusiones Saharianas y la aparición de frecuentes inversiones térmicas en invierno y primavera pueden ser responsables de dichos comportamientos atípicos. Así, en los meses de verano la llegada del polvo del Sahara pueden provocar el scavenging de la atmósfera, en cambio en los meses de invierno actúan como una segunda fuente exógena de  $^7\text{Be}$ , aumentando por tanto, su concentración de actividad en los aerosoles colectados.
7. Los resultados del PCA junto con el estudio del comportamiento estacional del  $^7\text{Be}$ -aerosoles, ha puesto de manifiesto que la climatología de Granada se caracteriza por dos estaciones predominantes que son el Verano y el Invierno, y en donde el Otoño y Primavera son una mera transición entre estas dos estaciones.
8. La actividad solar modula la presencia de  $^7\text{Be}$  en las capas bajas de la atmósfera a través de la influencia que ejerce en el flujo de rayos cósmicos que alcanzan la superficie de la tierra. Pero sobre todo, según demuestra el análisis de los resultados obtenidos, esta modulación es realmente



importante durante la fase ascendente del ciclo solar de manera directa, sin embargo, en la fase descendente van a ser otras variables fundamentalmente de carácter meteorológico, las que gobiernan y determinan la concentración de actividad de  $^7\text{Be}$  presente en los aerosoles atmosféricos.

9. La conclusión anterior es bastante reveladora en el sentido de que podría ser utilizada para mejorar los modelos de predicción que utilizan el  $^7\text{Be}$  como trazador atmosférico, si introducen la fase del ciclo solar como un parámetro más en sus hipótesis, ya que, el comportamiento de los aerosoles portadores de  $^7\text{Be}$  está influenciado por distintos parámetros según la etapa del ciclo solar en la que se apliquen.
10. La clusterización de las retro-trayectorias obtenidas a través de Hysplit, han permitido identificar que las trazas de productos de fisión detectadas en Granada, desde el 23 de Marzo al 13 de Abril de 2011, provenían del accidente nuclear de Fukushima. Además, nos ha permitido simular el desplazamiento que siguió la nube radiactiva en su recorrido hasta alcanzar el sureste peninsular.
11. La dispersión de material radiactivo, por todo el mundo, procedente del accidente nuclear ha puesto una vez más de manifiesto el poder dispersante de las masas de aire y la incorporación de estos radioelementos a través de diferentes procesos Medio Ambientales al suelo, vegetación y a las aguas, que son las principales vía de entrada a la cadena alimenticia humana y por tanto, motivo de contaminación indirecta de la población. De ahí que, por motivos de seguridad, sea necesario un control y una vigilancia radiológica continua de los distintos compartimentos medioambientales.
12. El material radiactivo disperso en el accidente nuclear de Fukushima, no supuso en ningún momento un riesgo radiológico ni para la población ni el medio ambiente del sureste de la Península Ibérica, ya que, los niveles de radiactividad detectados en las diferentes matrices naturales estudiadas; atmósfera, agua de lluvia, acelgas y queso, se encontraba en concentración de trazas y sus valores estaban muy por debajo de los niveles guías establecidos por ICRP.
13. Tras el análisis radiológico realizado a los vertidos de los hospitales con servicio de medicina nuclear de Granada, se ha demostrado que en el punto final del vertido a la red de alcantarillado, de ambos hospitales, había trazas



de los elementos radiactivos más usados, tanto con fines de diagnóstico como terapéutico en estos centros hospitalarios. La presencia de radioelementos tales como el  $^{99m}\text{Tc}$ ,  $^{67}\text{Ga}$   $^{111}\text{In}$ , en los vertidos pueden suponer un menor riesgo al tratarse de radionucleidos de periodo pequeño. Sin embargo, la presencia de  $^{131}\text{I}$ , de periodo de semidesintegración mayor, debería estar más controlado tanto si el hospital lo utiliza solo con fines de diagnóstico, en régimen ambulatorio, como si además lo utiliza con fines terapéuticos.

14. Se debe fomentar el uso de tanques de almacenamiento para las excretas de los pacientes en hospitales que tengan servicios de Medicina Nuclear, ya que, su presencia retarda el vertido de estos compuestos a la red de alcantarillado, reduciendo considerablemente la concentración radiactiva de los mismos, y por tanto, disminuyendo considerablemente el posible impacto radiológico ambiental. Además, se debe vigilar y controlar el correcto funcionamiento de los mismos.
15. El seguimiento del  $^{99m}\text{Tc}$ , en el punto de control, puede ser muy útil en futuras investigaciones, sobre todo si se quiere optimizar las descargas de los tanques de almacenamiento de los centros hospitalarios, con el fin de disminuir el impacto de sus vertidos al medio ambiental.
16. Los resultados obtenidos indican la necesidad de fomentar y regular por parte de los organismos oficiales el control periódico de los vertidos de los Hospitales con servicio de Medicina Nuclear al sistema de alcantarillado municipal.
17. Los laboratorios de vigilancia radiológica ambiental son necesarios y su función es vital para garantizar la seguridad de la población y del medio ambiente, desde el punto de vista radiológico, a nivel mundial.



## Perspectivas Futuras

Los trabajos de investigación presentados en esta memoria, están principalmente enfocados a la Vigilancia Radiológica Ambiental en las capas bajas de la atmósfera, en la que el laboratorio viene trabajando desde 1992. Aunque es cierto que, con esta memoria se han realizado aportaciones importantes en esta línea de investigación, sin embargo, dada la demanda social del control del medio ambiente radiológico, aún nos queda mucho trabajo que hacer dentro de este campo de investigación. Tanto desde el desarrollo de nuevas metodologías como la búsqueda de nuevos sistemas de medida que nos permitan detectar elementos de interés, desde el punto de vista radiológico, como sería por ejemplo, la medida de fuentes emisoras alfa presentes en diferentes matrices naturales y que actualmente con los medios de que dispone el laboratorio no se puede realizar.

El futuro más inmediato sería ampliar el estudio realizado con el  $^7\text{Be}$  a otros radionucleidos detectados a nivel atmosférico y tratar de obtener más información, sobre los procesos atmosféricos en los que participan. Así como, llevar a cabo una caracterización morfológica y química de los aerosoles colectados, pues los procesos atmosféricos en los que se ven involucrados son altamente dependientes de la naturaleza química y heterogénea que presentan. Por tanto, una futura línea de trabajo sería la de realizar un estudio conjunto de medidas radiométricas, caracterización física y química, que junto con el análisis de las masas de aire por retro-trayectorias, como las presentadas en el Capítulo VI, nos permitiría comprender mejor el origen y el comportamiento de los aerosoles portadores de los mismos.

Además, en ese mismo Capítulo VI, se ha puesto de manifiesto la importancia que pueden tener las precipitaciones a la hora de transferir e introducir este tipo de radioelementos en la cadena trófica. Así que, resultaría interesante focalizar los esfuerzos en el estudio y modelización de la transferencia de los radionucleidos presentes en los aerosoles atmosféricos a otras matrices naturales como sería el suelo. En este sentido, y desde hace tiempo, está pendiente de realizar un estudio radiológico del suelo de la Vega de Granada. Centrándose en su capacidad retención y posterior movilidad de radionucleidos considerando que es una zona de regadío y por tanto, su transporte hacia la capa freática y la transferencia a los cultivos agrícolas serían factores a tener en cuenta.

Pero realmente una de las líneas en la que queda mucho trabajo por realizar y que a mi juicio resulta bastante interesante, es el estudio de los vertidos de los hospitales



con servicio de medicina nuclear a otros compartimentos medio ambientales, como podrían ser; estaciones depuradoras, los compost generados en las plantas de tratamiento, o que finalmente terminaran transfiriéndose a ríos o cultivos, que como se comentó en la introducción de esta memoria de tesis, puede ocurrir. Actualmente, esta línea de investigación está en boga, aunque también es cierto que para continuar en ella es necesario de los permisos de las empresas gestoras del sistema de aguas de Granada, ya que sin su colaboración no sería posible este tipo de trabajo. Así que, esperemos que en un futuro próximo podamos retomar las colaboraciones con EMASAGRA y nos proporcionen los permisos necesarios para completar y profundizar en este interesante estudio, en el que faltan aún muchas cosas por hacer.

Así que, en resumen, mi futuro más cercano sería poder continuar desarrollando mi trabajo en este campo para seguir haciendo aportaciones a esta línea de investigación, y poder seguir creciendo, profesionalmente hablando, en un trabajo tan interesante como la Vigilancia Radiológica Ambiental.



*Anexo*





## $^7\text{Be}$ behaviour in the atmosphere of the city of Granada January 2005 to December 2009

F. Piñero García<sup>a</sup>, M.A. Ferro García<sup>a,\*</sup>, M. Azahra<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Radiochemistry and Environmental Radiology Laboratory, Inorganic Chemical Department, Faculty of Sciences, University of Granada, Av. Fuentenueva, 18077 Granada, Spain

<sup>b</sup>Physics Department, Faculty of Sciences, Abdelmalek Essaadi University, 93002 Tétouan, Morocco

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 29 August 2011

Received in revised form

24 October 2011

Accepted 14 November 2011

#### Keywords:

$^7\text{Be}$

Ground-level air

Seasonal variations

Meteorological factors

Atmospheric deposition

### ABSTRACT

This paper focuses on  $^7\text{Be}$  concentration in the atmospheric surface aerosols of the Spanish city of Granada, in the southern Iberian Peninsula. We analyze the effects of meteorological conditions in the geographical zone over the period 2005–2009. A prediction model is suggested to describe the behaviour of atmospheric aerosols containing  $^7\text{Be}$ . The model was applied from January to May 2010 and shows that temperature, relative humidity and precipitation are the meteorological factors responsible for the behaviour of atmospheric aerosols. The statistical significance of the results was 99%. This study helps understanding of the atmosphere of Granada as well as the climate variables responsible for transportation and deposition of atmospheric aerosols. Moreover, in case of a massive release of radionuclides into the atmosphere, the results of this study will help predict behaviour in this city and other continental areas with a similar climate.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

$^7\text{Be}$  is a natural cosmogenic radionuclide, approximately 70% of which is produced in the stratosphere (Kathren, 1984), with the remaining ~30% being produced in the high troposphere (Lal and Peters, 1967). Concentration of  $^7\text{Be}$  reaches its highest at 15–20 km and decreases exponentially with altitude.  $^7\text{Be}$  concentration in the troposphere and the stratosphere depends on the flow of cosmic rays at altitude, whose density has an inverse relation with solar activity, undergoing cyclical changes every 11 years (Hötzl et al., 1991; Azahra et al., 2003; Papastefanou and Ioannidou, 2004; Cannizzaro et al., 2004).

The cosmogenic radionuclide  $^7\text{Be}$  (half-life: 53.3 days) is produced by spallation reactions between the protons of the primary components and the secondary neutrons of cosmic rays with nuclei of light elements found in the atmosphere, such as carbon, oxygen and nitrogen (Papastefanou and Ioannidou, 1995). After production,  $^7\text{Be}$  reacts with air constituents and turns into atoms or  $^7\text{BeO}$  and/or  $^7\text{Be}(\text{OH})_2$  molecules, which diffuse in the atmosphere until becoming attached to available aerosol particles (0.07–2  $\mu\text{m}$  diameter) drifting in the atmosphere (Papastefanou and Ioannidou, 1995). These small particles and with attached  $^7\text{Be}$

are distributed over the earth's surface and inserted into different ecosystems through dry and/or wet deposition (Papastefanou and Ioannidou, 1995; Wallbrink and Murray, 1994; Dibb, 1990). Therefore,  $^7\text{Be}$  has been proposed as a natural atmospheric tracer (Lal and Peters, 1962; Brost et al., 1991; Vecchi and Valli, 1997).

$^7\text{Be}$  is widely used as a natural radiotracer in many environmental processes due to its characteristics: it has high specific activity as a result of its short period of half-disintegration, it is easily detected by gamma emission, it is a radionuclide with low chemical reactivity and its concentration has not been altered by anthropogenic inputs. Moreover,  $^7\text{Be}$  and fission products ( $^{137}\text{Cs}$ ) usually behave in the same way despite having a different origin and distribution throughout the atmosphere, (Ioannidou and Papastefanou, 2006).

Furthermore, the connection between air mass transport and  $^7\text{Be}$  activity at ground level has also been identified, such as seasonal variations caused by: 1) air mass exchange between stratosphere and troposphere; 2) vertical transfer of aerosols in the troposphere coming from the tropopause at cloud level or below; 3) north–south mixing due to the important difference in production rates between higher and lower latitudes; 4) east–west circulation, where the differences between geographical and geomagnetic latitudes play a key role; 5) heavy shower frequency (Feely et al., 1989). Variations in  $^7\text{Be}$  concentration are therefore a complex function of all these factors, as each process has its own seasonal cycle and they do not happen in a controlled time or place.

\* Corresponding author. Tel.: +34 958 243325; fax: +34 958 248526.  
E-mail address: [ferro@ugr.es](mailto:ferro@ugr.es) (M.A. Ferro García).



# Evolution and solar modulation of $^7\text{Be}$ during the solar cycle 23

F. Piñero-García · M. A. Ferro-García

Received: 18 July 2012 / Published online: 19 December 2012  
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2012

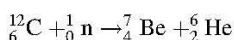
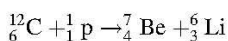
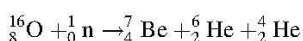
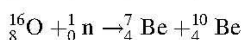
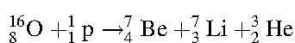
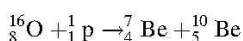
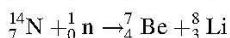
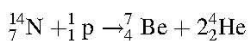
**Abstract** The modulation of  $^7\text{Be}$ -aerosols concentration due to solar activity during the cycle 23 is studied in the present research. For that purpose, was analyzed the differences in the long-term variation of geomagnetic and solar activity to assess the physical effects over the evolution of  $^7\text{Be}$  during the period 1996–2010. Furthermore, exploratory data analysis was applied to understand better the behavior of  $^7\text{Be}$ -aerosols in the surface atmosphere. This study shows that there is an inverse relationship among  $^7\text{Be}$  measured in the near ground air and solar activity. The modulation of  $^7\text{Be}$ -aerosols during the cycle 23 was divided in two steps. In the first stage, ascending phase, 1996–2002, the solar activity played an important role in the production rate of  $^7\text{Be}$ ,  $r = -0.75$ . However, during the descending phase, 2002–2009, the role of the solar activity was secondary,  $r = -0.30$ , allowing that  $^7\text{Be}$ -aerosols reached the maximum concentration,  $9.33 \text{ mBq m}^{-3}$  in August-09 when the solar activity was zero. Moreover, the remaining solar activity after the end of the ascending phase and the last important solar storm (December-06) caused the slowdown of  $^7\text{Be}$  production rate from 2001 to 2004 and the rupture of the seasonal behavior of  $^7\text{Be}$  in 2007, respectively. Finally, this research highlight the necessity to take into account the solar cycle phase, ascending or descending, to model studies of atmospheric process with  $^7\text{Be}$  as tracer since the contribution of the variables studied are so different in these stages.

F. Piñero-García · M. A. Ferro-García (✉)  
Radiochemistry and Environmental Radiology Laboratory,  
Inorganic Chemistry Department, Faculty of Sciences,  
University of Granada, Av. Fuentenueva, 18071 Granada, Spain  
e-mail: ferro@ugr.es

**Keywords**  $^7\text{Be}$  · Solar activity · Solar cycle 23 · Sunspot number · Cosmic rays · Geomagnetic index · Atmospheric aerosols

## Introduction

$^7\text{Be}$  is a natural cosmogenic radionuclide, which is produced continuously in the atmosphere by spallation processes of the primary and secondary components of cosmic ray (protons and neutrons) with nuclei of light elements such as N, C and O atoms, according to the following reactions.



Its production rate varies considerably with altitude, with approximately 70 % of  $^7\text{Be}$  produced in the stratosphere, where cosmic-ray intensity is highest, and the remaining, 30 %, produced in the upper part of the troposphere. Soon after its production,  $^7\text{Be}$  become attached primarily to submicron sized aerosols and are transported to ground level and deposited with them. These submicron particles are composed mostly of sulfates that were either formed by gas-to-particle conversions by oxidation of sulfide species such as carbonyl sulfide or direct injection into the

# Exploratory data analysis in the study of $^7\text{Be}$ present in atmospheric aerosols

F. Piñero García · M. A. Ferro García · J. Drożdżak ·  
C. Ruiz-Samblás

Received: 20 December 2011 / Accepted: 27 February 2012 / Published online: 13 March 2012  
© Springer-Verlag 2012

## Abstract

**Purpose** Exploratory data analysis (EDA) is applied in this research to study the behavior of radioactive aerosols present in the surface atmosphere of Granada, using  $^7\text{Be}$  as radiotracer. The reason for this study is to reduce the large number of parameters involved in understanding their behavior, given the complexity of the atmosphere.

**Methods** Aerosol particles were collected weekly in Granada (Spain) over a 5-year period. Low-background gamma spectrometry was used to determine concentrations of  $^7\text{Be}$ -aerosol activity. The variables studied were:  $^7\text{Be}$  concentration, cosmic ray intensity, temperature, temperature interval, rainfall, relative humidity, and Saharan intrusions. Least significant difference test (LSD), hierarchical cluster analysis (HCA), and principal component analysis (PCA) with varimax rotation have been applied to study the datasets.

**Results and discussion** The results of our study reveal that aerosol behavior is represented by two principal components which explain 86.23% of total variance. Components PC1 and PC2 respectively explain 74.61 and 11.62% of

total variance. PC1 explains the cyclical and seasonal pattern of the samples, while PC2 is related to the production of  $^7\text{Be}$ . In addition, PCA and HCA show good distribution of the samples by families with two groups, summer and winter, at the extremes and spring–autumn in the middle. This result corroborates that there are no differences between spring and autumn in the climate of Granada.

**Conclusions** EDA has been found to be quite useful in studying the behavior of radioactive aerosols in the surface atmosphere of a city with the climate and geographical characteristics of Granada.

**Keywords** Exploratory data analysis ·  $^7\text{Be}$  · Atmospheric aerosols · Granada

## 1 Introduction

The aerosols play an important role on Earth's climate system by scattering and absorbing radiation and indirectly by serving as nuclei for cloud formation. Otherwise, the amount and nature of aerosols vary substantially in location yearly. One consequence of this heterogeneity is that the impact of aerosols on climate must be understood and quantified on a regional, rather than just a global-average basis.

Beryllium-7 is a natural radionuclide of cosmogenic origin continuously formed by spallation of light atmospheric nuclei when they absorb protons and even neutrons from the primary components of cosmic rays (Papastefanou 2009). This production varies considerably with altitude, with approximately 70% of  $^7\text{Be}$  produced in the stratosphere, where cosmic ray intensity is the highest, and the remaining 30% produced in the upper part of the troposphere.

---

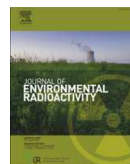
Responsible editor: Stuart Simpson

---

F. P. García · M. A. F. García · J. Drożdżak  
Department of Inorganic Chemistry, Radiochemistry and  
Environmental Radiology Laboratory, University of Granada,  
Granada, Spain

C. Ruiz-Samblás  
Department of Analytical Chemistry, University of Granada,  
Granada, Spain

M. A. F. García (✉)  
Laboratorio de Radioquímica y Radiología Ambiental,  
Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias,  
Universidad de Granada,  
Av. Fuentenueva,  
18071 Granada, Spain  
e-mail: ferro@ugr.es



## Traces of fission products in southeast Spain after the Fukushima nuclear accident

F. Piöero Garcá, M.A. Ferro Garcá\*

Radiochemistry and Environmental Radiology Laboratory, LABRADIQ, Inorganic Chemical Department, Faculty of Sciences, University of Granada, 18077 Granada, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 27 September 2011

Received in revised form

11 January 2012

Accepted 17 January 2012

Available online 14 February 2012

#### Keywords:

Fukushima

Fission product

$^{131}\text{I}$

$^{137}\text{Cs}$

$^{134}\text{Cs}$

Backward trajectory

### ABSTRACT

Traces of  $^{131}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  were measured after the Fukushima nuclear accident between 23 March and 13 April 2011 in southeast Spain. The movement of the radioactive cloud toward southeast Spain was reconstructed based on the backward and forward trajectory cluster analyses. Polar maritime air masses which had originated over North America transported the radioactive plume toward the southeast Spain. Aerosols, rainwater, vegetables and cheese were analyzed to determine the radioactive risk. The highest concentrations of  $^{131}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in air samples were 2.63 0.12 mBq/m<sup>3</sup>; 0.10 0.03 mBq/m<sup>3</sup>; 0.09 0.02 mBq/m<sup>3</sup>, respectively. After precipitation on April 3rd, the maximum concentrations of  $^{131}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  were detected in rainwater samples, 1.10 0.16 mBq/L; 0.022 0.003 mBq/L; 0.05 0.03 mBq/L, respectively. As a consequence,  $^{131}\text{I}$  was transferred to the human food chain, and found in chard and goat cheese, 0.97 0.20 Bq/kg and 0.52 0.08 Bq/kg, respectively. The traces of  $^{131}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  detected in the different samples were so low, that there is no impact on human health or the environment in Spain after the Fukushima nuclear accident.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

On March 11th, 2011, an earthquake of magnitude 9.0 occurred in the Pacific Ocean near the east coast of Japan (epicenter 38.32°N – 142.37°E), followed by a tsunami. The backup diesel generators of Fukushima Dai-ichi nuclear plant (37.42°N – 141.03°E), were dangerously affected by this earthquake and the tsunami. The lack of electrical power subsequently caused extensive damage to the reactor cooling system.

Subsequent explosions inside the reactors projected fission products such as  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{132}\text{Te}$ ,  $^{132}\text{I}$  and  $^{131}\text{I}$  into the atmosphere. The  $^{131}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{134}\text{Cs}$  were mainly released as gaseous and particle forms into the troposphere from reactors at very high temperature. Airborne fission product radionuclides interacted with the environment and a carrier was responsible for their long-range transport and atmospheric diffusion.

The Fukushima fallout moved north-east from Japan over the Pacific Ocean toward the Arctic Ocean, later crossing the Atlantic Ocean over Iceland and spreading over the European continent (IRSN, 2011). Activity levels after the Fukushima accident must

therefore be studied at different sites in order to evaluate the environmental contamination caused.

Between March 14th and March 22nd 2011, traces of short-lived fission products were recorded in Spain by the network stations controlled by the Spanish Nuclear Security Council (CSN). Céceres, 41.38°N – 2.12°E, was the first Spanish station to report  $^{131}\text{I}$  in the air (CSN, 2011). Fifteen days after the Fukushima incident, nuclear fission isotopes were measured at Granada, 37.18°N – 3.60°W, in the Radiochemistry and Environmental Radiology Laboratory (LABRADIQ) at the University of Granada.

The aim of this paper is to study Fukushima fallout in different matrices in order to determine the effects of the radioactive cloud in southeast Spain.

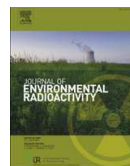
### 2. Materials and methods

#### 2.1. Study zone

The city of Granada is located in southeast Spain in a natural basin surrounded by reliefs of approximately 1000 m height, while the highest range, Sierra Nevada, lies to the east of the basin and includes the highest peak in the Iberian Peninsula (Mulhacén 3478.6 m above sea level(a.s.l.)). Granada is a non-industrialized medium-sized city, with a population of 300,000. The near-continental conditions prevailing at this site and the Sierra Nevada isolate the city from sea winds and there are few periods of strong wind.

\* Corresponding author. Laboratorio de Radioquímica y Radiología Ambiental, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia, Universidad de Granada, Av. Fuente Nueva, E-18071 Granada, Spain. Tel.: +34 958 243325; fax: +34 958 248526.

E-mail address: [ferro@ugr.es](mailto:ferro@ugr.es) (M.A. Ferro Garcá).



## Discharges of nuclear medicine radioisotopes in Spanish hospitals

E. Krawczyk, F. Piñero-García, M.A. Ferro-García\*

Radiochemistry and Environmental Radiology Laboratory, LABRADIQ, Inorganic Chemical Department, Faculty of Sciences, University of Granada, 18071 Granada, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 9 March 2012

Received in revised form

21 June 2012

Accepted 14 August 2012

Available online 24 October 2012

#### Keywords:

Radioecology

Waste water

Nuclear medicine

Radiopharmaceuticals

$^{99m}\text{Tc}$

$^{131}\text{I}$

$^{111}\text{In}$

$^{67}\text{Ga}$

### ABSTRACT

Given the increasing use of radiopharmaceuticals in medicine, the aim of this paper is to determine radioactivity levels in the effluents of hospitals with Nuclear Medicine Departments. The radiological study of hospital discharges was carried out by gamma spectrometry, and liquid scintillation spectrometry to determine  $^{14}\text{C}$  and  $^3\text{H}$  contents. On March 9th and April 19th, 2010, daily radioactivity levels were monitored from 8:30 a.m. to 7:30 p.m. Each sample was collected at a specific control point of two major public hospitals in Granada (Spain). The analytical results show the presence of radionuclides such as  $^{99m}\text{Tc}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{67}\text{Ga}$ , and  $^{111}\text{In}$ . They are frequently used in nuclear medicine for diagnostic and/or therapeutic purposes. This study shows the differences between direct and after-storage discharges and also justifies the need of storage tanks in hospitals with nuclear medicine departments. Moreover, monitoring of  $^{99m}\text{Tc}$  released at hospital control points can be a useful tool for optimizing the safety conditions of storage tanks and discharge of radionuclides.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

There has been a significant increase in the use of radiopharmaceutical products for diagnosis and/or treatment of diseases in recent years. The wide use of these radioactive compounds as unsealed sources means they are liable to be expelled into the environment and, from a radiological viewpoint, the effluents from hospitals with nuclear medicine departments (NMH) are quite significant as they include waste with a steady, constant component of medium and low-level radioactivity. The discharge of radioactive effluents into the environment can become a direct source of external exposure for hospital workers and the public, as well as the cause of indirect contamination through the food chain. The release of radioactive effluents from hospitals must therefore be controlled in order to prevent accumulation of artificial radionuclides in water by capturing such liquid effluents following the radiological protection systems proposed by the IAEA (2010). In Spain, Royal Decree 783/2001 established the regulation

of health protection against ionizing radiation and the conditions and limits for radioactive emissions into the environment as established by the Spanish National Scientific Societies (radiation protection and medical physics) and the Regulatory Organization (Chapel et al., 2002). These regulations are based on Council Directive 96/29/EURATOM (1996), International Basic Safety Standards (1996), ICRP 60 (1991), IAEA (2002) and other European guidelines.

Given the high level of activity in the pertinent departments of NMH, strict control of radiological discharge into the sewerage system is very important for safety of the general population (Royal Decree, 1841/1997). Such discharge occurs during preparation of the radioactive dose and the first few hours after application as the patient's body releases the active components, mainly via urine, into the sewerage during hospital treatment and after returning home (Martin and Fenner, 1997; Cooper et al., 2003; Chapel et al., 2002). The amount of isotope discharged into the environment may vary significantly according to the type of radionuclide, the type of treatment, the kinetics of the radiopharmaceutical metabolism inside the body, and whether the treatment protocol is in-patient or out-patient.

The most widely used radio-isotope in diagnostic and therapeutic medicine is iodine-131, specifically for treatment of hyperthyroidism and thyroid cancer, accounting for approximately 90% of all nuclear medical therapies (UNSCEAR, 2000; ICRP 94, 2004). In

\* Corresponding author. Laboratorio de Radioquímica y Radiología Ambiental, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia, Universidad de Granada, Av. Fuentenueva, 18071 Granada, Spain. Tel.: 34 958 243325; fax: 34 958 248526.

E-mail address: [ferro@ugr.es](mailto:ferro@ugr.es) (M.A. Ferro-García).

