



PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI

Joana Martínez Ratia

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.

PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI

Joana Martínez Ratia

TESI DOCTORAL

Dirigida per

Dr. Francesc Borrull Ballarín i Dra. Carme Aguilar Anguera

Departament de Química Analítica i Química Orgànica



UNIVERSITAT ROVIRA i VIRGILI

Tarragona

2019

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
Departament de Química Analítica
i Química Orgànica

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

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

FEM CONSTAR:

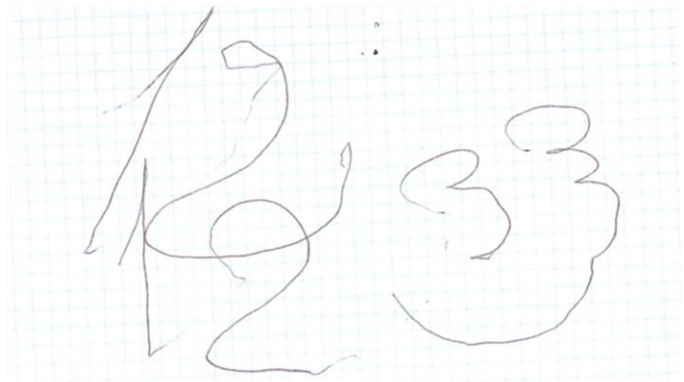
Que aquest treball, titulat "PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI", que presenta JOANA MARTÍNEZ RATIA per a l'obtenció del títol de Doctor, ha estat realitzat sota la nostra direcció, a l'Àrea de Química Analítica del Departament de Química Analítica i Química Orgànica d'aquesta universitat.

Tarragona, 4 d'octubre de 2019

Dr. Francesc Borrull Ballarín

Dra. Carme Aguilar Anguera

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia



¡aio, no sé el significado de los números
que escribiste en mi libreta de laboratorio pero
sé que me han transmitido la fuerza para seguir adelante.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

AGRAÏMENTS

La redacció d'aquest apartat implica que aquesta etapa formativa està arribant a la seva fi. He de confessar que em costa anar assimilant aquesta situació i em fa front el que podrà esdevenir en un futur.

Han estat quatre anys intensos i enriquidors i necessito dedicar unes quantes línies a tots els que, en algun moment, n'heu format part. Us les mereixeu! Perquè el llibre que teniu entre les vostres mans ha sorgit arran de compartir coneixements, experiències professionals i personals amb tots vosaltres. "Només" per això, moltes gràcies!

En primer lloc, agrair al Dr. Francesc Borrull i a la Dra. Carme Aguilar la confiança dipositada en mi per dur a terme la tesi a la Unitat de Radioquímica Ambiental i Sanitària (URAI). Gràcies per les vostres hores de dedicació, aportacions, *feed-back* i suport rebut. Gràcies per les vostres paraules, mostres d'ànim i d'afecte quan les he necessitat, això no té preu. Tot i que en alguns moments el camí ha estat dur i exigent, hem sortit endavant.

URAI és un laboratori petit, però valent. Servei i recerca conviuen gràcies a les persones que en formen part. Ha estat un plaer compartir espai amb vosaltres: Sandra, Ali, Tati, Sandra "petita" i tots els integrants que ens hem creuat i heu fet que aquesta estada hagi estat tan profitosa. En especial, gràcies Elena F. per totes les hores que hem compartit treballant i gaudint al laboratori, per les rialles i el recolzament mutu!

Aquesta tesi s'ha dut a terme dins les instal·lacions del Consorci d'Aigües de Tarragona, a l'Ampolla. Gràcies per apostar per l'impuls en la recerca en l'àmbit de la radioactivitat ambiental. Gràcies a tots els treballadors que en formeu part: tots vosaltres heu sigut la meua segona família. A LQAIGUA hem compartit alegries, moments de tristor, celebracions i he sentit l'escalf de cadascú de vosaltres. Gràcies Agustí i Josepa, Roser, Rosa i Miquelet, Amaia i Anna, Jordi, Aldea i Josep, Enriqueta, Carol i Maite i tots els treballadors de l'ETAP per haver creuat paraules, creat moments i compartit somriures.

Els estudis duts a terme no haguessin vist la llum sense el suport i les facilitats per recollir mostres a l'EDAR d'Aigües de Reus. Gràcies a Jaume Cabré i a tot el seu equip, perquè quan hem vingut a mostrejar fangs i aigua residual ens heu fet sentir com a casa. Tanmateix, gràcies a la Dra. Mònica Danús del Departament de Medicina Nuclear i al Dr. Manel Artigues del Servei de Protecció Radiològica i Física Mèdica de l'Hospital Universitari Sant Joan de Reus i a totes les grans persones que formen part dels vostres

grups de treball. El vostre és un àmbit fascinant! Cada visita a l'hospital ha estat una experiència. Gràcies per estar oberts a col·laborar amb nosaltres i oferir-nos la possibilitat de treballar junts, en el vostre dia a dia. Admiro la vostra feina.

Gràcies als amics. Perquè només amb una pregunta hem acabat la conversa sobre la tesi. I sembla mentida, però això és suficient i reconforta. Gràcies pels ànims!

Finalment, voldria agrair a la meva família el suport rebut.

A "la del poble" i "la de Flix" per saber transmetre el vostre afecte i felicitat.

Aquests quatre anys han sigut suficients com per haver penjat al cel dues de les estrelles més boniques i brillants. "Gracias laio y laia, por dejarme ser vuestra "niña", por haberme cuidado y por haber compartido muchos momentos de vuestra vida a mi lado. Os echo mucho de menos y no hay día que no me acuerde de vosotros."

A la meva *Sister*, Sonia, i al Josep Lluís, gràcies per escoltar-me, ajudar-me i aconsellar-me sempre pensant en el meu bé. Gràcies per haver-nos regalat el millor dels regals: l'Antia i la Paula. Quina alegria formar part de la vostra vida!

I res de tot això hagués estat possible sense el vostre esforç, la vostra valentia i la vostra lluita. Papa i Mama, malgrat les dificultats, ens heu ofert a Sonia i a mi el millor que heu tingut en tot moment. Ens heu ensenyat a viure amb respecte, educació i ens heu donat els millors consells. Us admiro, us estimo i us estaré agraïda eternament.

I finalment, a tu. Moltes gràcies Robert per ser-hi sempre que ho he necessitat, però sobretot per donar-me suport durant aquest llarg camí. Ha estat tot un repte i ho hem aconseguit!

Joana

*Nothing in life is to be feared,
it is only to be understood.
Now is the time to understand more,
so that we may fear less.*

-Marie Curie-

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

Resum	iii
Capítol 1. Introducció	1
1.1. Les radiacions ionitzants en medicina.....	7
1.1.1. Producció d'isòtops mèdics, usos i residus generats en medicina nuclear	8
1.1.2. Radionúclids més utilitzats en medicina nuclear	15
1.2. Incorporació de radionúclids en el medi i en els individus.....	21
1.2.1. Radionúclids mèdics en l'ambient de treball del departament de medicina nuclear	25
1.2.2. Radionúclids mèdics en plantes de tractament d'aigua.....	31
1.3. Determinació de radionúclids mèdics en mostres ambientals i biològiques	34
1.3.1. <i>Occurrence of and radioanalytical methods used to determine medical radionuclides in environmental and biological samples. A review</i>	37
1.4. Avaluació de l'exposició ocupacional interna als radionúclids mèdics.....	79
1.4.1. Exposició ocupacional en departaments de medicina nuclear	83
1.4.2. Exposició fora del centre hospitalari.....	84
1.5. Bibliografia	86
Capítol 2. Objectius	99
Capítol 3. Part experimental, resultats i discussió	103
3.1. ^{99m} Tc en el departament de medicina nuclear	111
3.1.1. <i>Nuclear medicine: workplace monitoring and internal occupational exposure during a ventilation/ perfusion single-photon emission tomography</i>	119
3.1.2. Discussió de resultats.....	139
3.2. Presència i comportament dels radionúclids mèdics en les plantes de tractament d'aigua.....	147

3.2.1. <i>Presence of artificial radionuclides in samples from potable water and wastewater treatment plants</i>	155
3.2.2. <i>The partitioning of ¹³¹I in sludge samples from a wastewater treatment plant</i>	177
3.2.3. Discussió de resultats	195
Capítol 4. Conclusions	205
Annexos	211
Annex I. Acrònims i contraccions	213
Annex II. Llistat de publicacions	217

RESUM

La presència de radionúclids en el medi i conseqüentment la caracterització radiològica de les mostres on aquests es troben és una temàtica d'estudi de gran interès per a la comunitat científica. Aquests radionúclids poden estar presents en el medi de manera natural o bé poden ser introduïts per diverses fonts d'origen artificial. Entre aquestes últimes, destaca la seva incorporació relacionada amb la pràctica de la medicina, particularment, la branca de la medicina nuclear en la qual es manipulen i s'administren radionúclids en forma de fonts radioactives no encapsulades.

En aquest sentit, la present Tesi Doctoral neix de la voluntat de disposar d'informació per tal d'avaluar la presència de radionúclids mèdics en mostres ambientals que podrien estar influenciades, principalment, per l'activitat que es duu a terme a l'Hospital Universitari Sant Joan de Reus, així com per les possibles descàrregues procedents dels domicilis de pacients tractats.

L'estructura de la Tesi Doctoral consta de dos blocs que es diferencien en funció de la localització dels radionúclids mèdics analitzats: a) en l'interior del departament de medicina nuclear (MN) i b) en l'exterior del centre mèdic, respectivament.

Diversos estudis de la bibliografia han avaluat la presència de radionúclids mèdics en mostres d'aire de departaments de MN i aquest fet és conseqüència de la manipulació i l'administració de radionúclids, principalment el ^{131}I i el $^{99\text{m}}\text{Tc}$, que es fa en aquests centres. En aquest sentit, el primer bloc es focalitza en l'avaluació de la presència de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en mostres d'aire de l'ambient de treball i en mostres d'orina dels treballadors del departament de MN de l'Hospital Universitari Sant Joan de Reus. Aquest radionúclid, administrat com $^{99\text{m}}\text{Tc-HDP}$ (hidroxietilendifosfonat), s'empra freqüentment en aquest centre mèdic en procediments de ventilació/perfusió per al diagnòstic d'embolismes pulmonars. Addicionalment, en aquest estudi també s'ha avaluat la dosi efectiva a la que estan potencialment exposats els treballadors del departament de MN. Els resultats obtinguts han corroborat la presència de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ per les diferents àrees del departament de MN i conseqüentment aquest pot ser inhalat pels treballadors. Finalment, l'avaluació de la dosi ha revelat que la pràctica d'aquest procediment de diagnòstic no implica cap risc per a la salut dels treballadors.

El segon bloc en què s'estructura la Tesi Doctoral consta de dos estudis que estan enfocats en determinar la presència, mobilitat, comportament i l'impacte radiològic de radionúclids mèdics en plantes de tractament d'aigua potable i residual.

En aquest context, el primer estudi del segon bloc té com a objectiu l'avaluació de la presència de radionúclids mèdics en plantes de tractament d'aigua. Els efluents mèdics radioactius procedents de l'Hospital Universitari Sant Joan de Reus podrien arribar a l'EDAR del mateix municipi. S'han determinat els radionúclids mèdics d'ús freqüent en l'hospital objecte d'estudi en mostres d'aigua residual de la xarxa de clavegueram públic així com també en l'aigua d'entrada i en els fangs procedents de l'EDAR de Reus. També s'han analitzat mostres de fang procedents de l'EDAR de Tarragona per tal de realitzar una comparativa amb els resultats obtinguts de l'anàlisi de les mostres de l'EDAR de Reus. Finalment, s'ha determinat la presència de radionúclids mèdics en mostres d'aigua d'entrada i de fang procedents de l'ETAP de l'Ampolla amb l'objectiu d'avaluar la possible arribada de les descàrregues radioactives dels pacients tractats i residents en la zona. Els resultats obtinguts han revelat la presència de diferents radionúclids mèdics en les plantes de tractament d'aigua degut a les descàrregues radioactives dels centres mèdics i possiblement dels domicilis dels pacients tractats. Addicionalment, s'ha estimat la dosi efectiva deguda a les contribucions per irradiació externa i per contaminació interna degudes a la presència de ^{131}I a la que els treballadors de l'EDAR de Reus estan potencialment exposats. Els resultats obtinguts han indicat que el desenvolupament de les seves tasques no implicarien cap risc per a la salut dels treballadors.

El segon estudi del segon bloc se centra en avaluar la distribució del ^{131}I en les fraccions orgànica, inorgànica i residual del fang secundari i del fang digerit generats en l'EDAR de Reus mitjançant un procediment d'extracció de dos passos. Actualment, en la literatura, han sorgit treballs enfocats en l'avaluació del comportament d'aquest radionúclid. En aquest context, l'estudi que es presenta pretén contribuir a ampliar els resultats bibliogràfics publicats donat que l'EDAR objecte d'estudi presenta unes condicions operacionals diferents de les que es mostren en els treballs publicats. Els resultats que s'han obtingut indiquen que els processos de tractament als quals se sotmeten els fangs influeixen en la distribució del ^{131}I en les fraccions dels mateixos.

Capítol 1

Introducció

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

El camp de la radioactivitat és una temàtica d'estudi singular en el grup de recerca de Cromatografia i Aplicacions Mediambientals de la Universitat Rovira i Virgili (URV). És en el laboratori de la Unitat de Radioquímica Ambiental i Sanitària (URAI) on, particularment, es desenvolupen activitats de recerca i serveis relacionats amb aquest àmbit.

La radioactivitat està present en la terra des de la seva formació, però no va ser fins les acaballes del segle XIX quan se'n va començar a parlar per primer cop. Wilhelm Conrad Röntgen, un físic alemany, va obrir les portes al descobriment de les primeres radiacions ionitzants provinents d'un aparell predecessor dels equips de raigs X l'any 1895. Posteriorment, tal i com s'il·lustra en la cronologia de la Figura 1.1, diversos científics van dedicar-hi la seva recerca. Es van assolir fites molt importants i en són un bon exemple el descobriment d'elements radioactius naturals (el poloni i el radi) per Pierre i Marie Curie l'any 1898 i dels isòtops artificials, com el ^{30}P , per Frédéric i Irène Joliot-Curie l'any 1934.

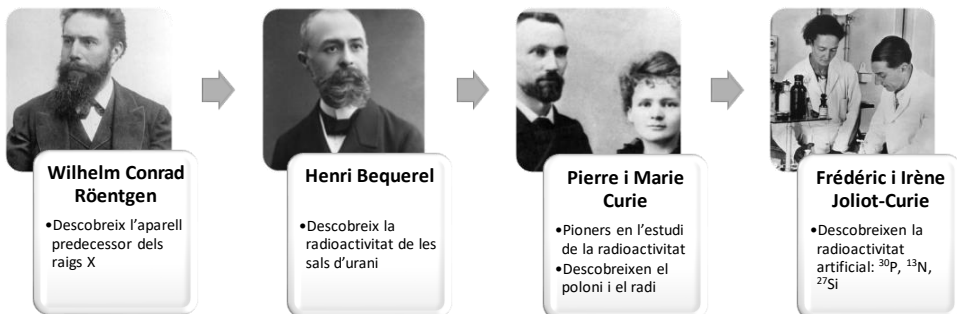


Figura 1.1. Cronologia dels investigadors pioners en l'estudi de la radioactivitat des dels anys 1895 fins al 1935.

Aquests treballs van donar a conèixer la radioactivitat a tot el món, donant pas a altres investigacions en el camp de la física nuclear i la radioactivitat artificial així com múltiples aplicacions en medicina i energia nuclear [1]. Avui dia els investigadors continuen treballant en aquest camp i potenciant els beneficis que impliquen els diversos usos de la radioactivitat. D'altra banda, la presència de radionúclids en el medi és un dels àmbits de recerca en què actualment estan centrats molts estudis, en els que concretament s'avalua l'impacte radiològic ambiental. Els radionúclids objecte d'estudi provenen tant del fons natural de la terra com de fonts antropogèniques, com per exemple dels accidents nuclears de Txernòbil i Fukushima i de les diverses aplicacions on s'utilitzen. A continuació

es comenten alguns dels aspectes més rellevants de les dues fonts d'origen dels radionúclids en el medi.

La radioactivitat natural, que representa aproximadament tres quartes parts de la dosi que rep un individu, està associada a la presència de: a) radionúclids cosmogènics produïts pels raigs còsmics, entre els que destaquen ^3H , ^7Be , ^{14}C i ^{22}Na [2,3] i b) radionúclids primordials, els quals estan presents al planeta des de la seva formació i tenen una vida mitja llarga, de l'ordre de l'edat de la terra. Al mateix temps, els radionúclids primordials es classifiquen segons el seu decaïment en dos subtipus: els que no estan associats a cap sèrie de decaïment (en anglès, *singly occurring or non-series radionuclides*), entre els quals destaca el ^{40}K , i els radionúclids com el ^{230}Th ($1.4 \cdot 10^{10}$ anys), ^{238}U ($4.5 \cdot 10^9$ anys) i ^{235}U ($7.1 \cdot 10^8$ anys), que són actínids de vida mitja llarga el procés de desintegració dels quals es representa en tres cadenes de desintegració naturals. Tots aquests radionúclids naturals es troben distribuïts en la majoria dels tipus de sòls i roques i en l'aigua terrestre i oceànica. Malgrat això, aquesta distribució pot ser alterada per incidents naturals com sismes, volcans i incendis o fruit de processos derivats de l'activitat humana els quals utilitzen matèries primeres que contenen radionúclids naturals, anomenats NORM (en anglès, *Naturally Occurring Radioactive Material*). Les indústries NORM obtenen productes comercials, o bé generen subproductes i residus enriquits en radionúclids naturals, ara anomenats TENORM (en anglès, *Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials*). Els principals sectors industrials que generen TENORM són els relacionats amb el processament del fosfat i la producció de fertilitzants, el processament del mineral del metall com per exemple el niobi o el tàntal, la mineria de l'urani, les arenes de zirconi, la producció de pigments de titani, els combustibles fòssils utilitzats per a la producció d'energia elèctrica, l'extracció de petroli i gas, els materials de construcció, les instal·lacions de tractament d'aigua i purificació, la producció de compostos de tori i la fabricació de productes que el contenen com per exemple les camises incandescentes de les llanternes de càmping i la indústria de la ferralla, entre altres [3–6].

L'altra aportació de radionúclids al medi ambient correspon a la radioactivitat artificial o antropogènica, la qual prové de fonts que no estaven presents en la terra abans de l'era nuclear. Aquests radionúclids es troben presents degut al gran auge en el desenvolupament de tecnologies d'ús militar i civil durant el segle XX. Les proves

d'armament nuclear que es van dur a terme durant els anys 1957 i 1962 són les que han aportat una major contribució de radionúclids com ^3H , ^{14}C , ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{239}Pu , ^{240}Pu i ^{241}Am fins als llocs més remots del planeta com a conseqüència de la pluja radioactiva (en anglès, *nuclear fallout*) [3,7,8]. Altres emissions d'efluents radioactius provenen de l'operació o d'accidents de les centrals nuclears (CNs) i l'emmagatzematge dels seus residus o el reprocessament del combustible gastat. Finalment, tot i que en menor mesura, la medicina nuclear (MN) també contribueix a l'increment de radionúclids artificials en el medi [3].

URAIIS és un laboratori jove, creat l'any 2001, que està gestionat pel Grup de Cromatografia i Aplicacions Mediambientals de la URV i que s'ubica actualment en les instal·lacions de la planta de tractament d'aigua potable (ETAP) del Consorci d'Aigües de Tarragona, a l'Ampolla. URAIS presta serveis analítics a diferents empreses i des de la seva creació ha apostat per potenciar la recerca en l'àmbit de la radioactivitat ambiental. Fins l'actualitat s'han desenvolupat tres tesis doctorals enfocades a aquest àmbit. Aquestes tesis s'han centrat en l'estudi de la radioactivitat en la zona de la part baixa de la conca del riu Ebre [9–11] i en totes s'han posat a punt mètodes analítics, alguns d'ells automatitzats, per tal de quantificar la presència de radionúclids tant naturals com artificials en mostres ambientals de la zona esmentada. Concretament s'han analitzat aigua superficial, biota i fangs generats en indústries NORM. Els resultats d'aquests estudis han permès relacionar la presència de diferents radionúclids amb diversos factors com la geologia de l'àrea i a la diversificació industrial [12–16]. En aquest sentit, la Figura 1.2 mostra la localització de dues instal·lacions industrials situades en la conca del riu Ebre que poden tenir influència en el contingut radiològic de les mostres de la zona. Així, el punt 1 marca la situació de la indústria de fosfat bicàlcic situada a Flix i el punt 2 correspon a la CN situada a Ascó.

Com s'ha mencionat anteriorment, l'ús creixent de les radiacions ionitzants en diferents estudis de diagnòstic i procediments terapèutics de l'àmbit de la MN poden donar lloc a una contribució en termes de radioactivitat artificial en el medi. En particular, a la província de Tarragona hi ha dos centres hospitalaris amb unitats de MN que es troben a Reus i Tarragona, i en aquest sentit, la present Tesi Doctoral neix de la necessitat d'aportar nous coneixements al laboratori d'URAIIS en relació amb la presència i el comportament dels radionúclids mèdics en el medi així com també per tal d'avaluar el

seu impacte radiològic ambiental i ocupacional. Concretament, els estudis que s'inclouen en la aquesta Tesi Doctoral se centren en la determinació de ^{99m}Tc , donada la seva elevada freqüència d'ús, en mostres d'aire i en mostres d'orina dels treballadors de l'Hospital Universitari Sant Joan de Reus (punt 4 de la Figura 1.2), que és un dels centres mèdics de referència en el camp de la MN a la província de Tarragona. A més, la descàrrega dels efluents mèdics radioactius procedents d'aquest centre podrien influenciar l'EDAR situada en el mateix municipi, Reus (punt 4 de la Figura 1.2), de la qual s'han analitzat mostres d'aigua residual i fangs determinant diversos radionúclids com ^{67}Ga , ^{99m}Tc , ^{111}In i ^{131}I . També s'ha realitzat un estudi d'especiació del iode.

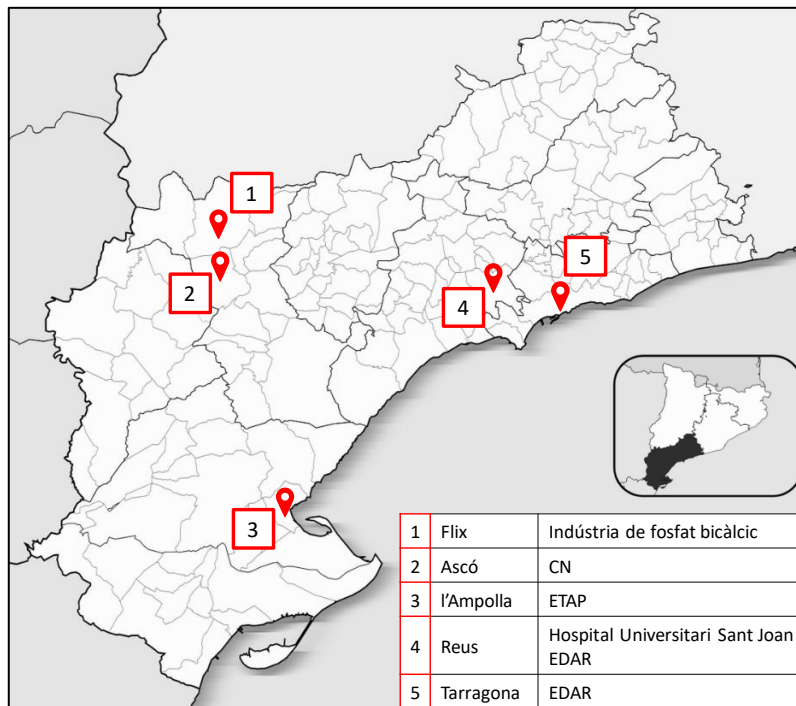


Figura 1.2. Situació de les instal·lacions objecte d'estudi de la recerca realitzada en el laboratori URAIS.

Tanmateix, i per tal de realitzar una comparativa amb els resultats obtinguts de l'EDAR de Reus s'han analitzat mostres de fang procedents de l'EDAR de Tarragona (punt 5 de la Figura 1.2), que podria estar influenciada pels efluents radioactius provinents d'un centre mèdic amb unitat de MN situat en la mateixa ciutat. A més, també s'ha avaluat la presència de radionúclids mèdics en mostres d'aigua i de fang de l'ETAP situada a

l'Ampolla (punt 3 de la Figura 1.2). Aquesta planta, tot i no rebre les descàrregues de cap centre mèdic amb departament de MN, podria rebre efluent radioactiu de pacients tractats residents a la zona d'influència de l'ETAP. També, tal i com s'ha mostrat en les tesis desenvolupades a URAIS, aquesta planta està influenciada per les descàrregues radioactives de la CN d'Ascó donat que la zona de captació d'aigua de l'ETAP està situada aigües avall respecte la CN. En el marc de la protecció radiològica a nivell ocupacional s'han realitzat estimacions de les dosis efectives a les que podrien estar exposats els treballadors del departament de MN de l'Hospital Universitari Sant Joan de Reus i els de l'EDAR de Reus.

Per tal de situar la tesi, el següent apartat parteix de l'estat de la qüestió relacionat amb l'ús de les radiacions ionitzants en l'àmbit de la medicina. Concretament es fa referència a diferents aspectes com la producció de radionúclids mèdics, el seu ús en estudis de diagnòstic i teràpia i, conseqüentment, la generació de diferents tipus de residus radioactius. Finalment, també s'aprofundeix en la descripció, la producció i els usos del ^{99m}Tc i el ^{131}I , dos dels radionúclids mèdics més àmpliament usats en MN.

1.1. Les radiacions ionitzants en medicina

A finals del segle XIX i principis del segle XX es van descobrir els raigs X i la radioactivitat i aquestes van ser unes fites remarcables en el desenvolupament de les pràctiques mèdiques relacionades amb les proves de diagnòstic [17]. Durant els anys posteriors al seu ús en l'àmbit de la salut, els científics van observar que la població que s'havia exposat a grans quantitats de radiació presentaven danys en la pell i fins i tot, aquells exposats a diverses dosis desenvolupaven tumors anys més tard. Tot i això, i degut als beneficis que comporta l'ús de la radioactivitat amb finalitats mèdiques, des d'ençà fins l'actualitat, s'han realitzat avenços importants en aquest camp i finalment ha esdevingut una pràctica clínica de gran rellevància [18].

Actualment hi ha un ampli ventall d'aplicacions de les radiacions ionitzants en el camp de la medicina les quals es poden classificar en tres àmbits: a) el radiodiagnòstic, b) la radioteràpia i c) la medicina nuclear.

El radiodiagnòstic és el conjunt de procediments basats en la utilització de raigs X amb la finalitat d'explorar, estudiar i proporcionar coneixements sobre les estructures anatòmiques i els aspectes morfològics de l'interior del cos humà. Les energies dels raigs X habitualment utilitzades varien entre 25 keV per mamografies fins 140 keV per diagnòstics generals i permeten obtenir imatges degut a la seva interacció amb els teixits del cos humà [19].

La radioteràpia, en canvi, consisteix en l'ús de les radiacions ionitzants en diferents formes tals com raigs X, raigs γ , raigs d'electrons o protons amb l'objectiu de tractar malalties de naturalesa maligna, destruint cèl·lules i teixits tumorals. Hi ha dues modalitats d'aplicació o administració depenent de la distància entre la font radioactiva i la zona a tractar: a) la teleteràpia o radioteràpia externa en la qual s'empra un equip generador de raigs d'alta energia situat entre 80 i 150 cm de distància al cos del pacient [20] i b) la braquiteràpia o curiteràpia on s'utilitzen radionúclids encapsulats de baixa i moderada energia en forma de fils o llavors que són introduïts en les cavitats corporals del pacient, o bé directament en el tumor o en els teixits circumdants a aquest [21].

A diferència de les dues pràctiques mencionades, la MN utilitza fonts radioactives no encapsulades administrades en forma de radiofàrmacs per usos fonamentalment de diagnosi, però també de teràpia, radioimmunoanàlisi i recerca mèdica. Els radiofàrmacs presenten una certa afinitat per l'òrgan o teixit sota estudi i quan els radionúclids que els conformen emeten radiació és possible l'adquisició de la imatge o el tractament de la zona. És precisament l'ús d'aquestes fonts radioactives no encapsulades el que pot produir residus radioactius de diferents tipus i consegüentment, pot produir de manera potencial un risc d'irradiació externa i de contaminació per incorporació per als individus que estan en contacte [22].

1.1.1. Producció d'isòtops mèdics, usos i residus generats en medicina nuclear

La MN és una especialitat mèdica que es troba immersa en un desenvolupament constant en quant a tecnologia, radiofàrmacs i radionúclids, procediments i cura dels pacients i a més és una pràctica estesa arreu del món [23]. Concretament, l'any 2016 es van dur a terme a Espanya 900000 exploracions en aquest àmbit [24] en els 167 serveis

de medicina nuclear existents, essent Catalunya la segona comunitat autònoma de l'estat amb més instal·lacions radioactives mèdiques [25].

A part dels dispositius d'imatge, els radiofàrmacs són un element important en aquesta pràctica clínica. Aquests estan definits com productes mèdics en la Directiva Europea 2004/27/EC [26] i també com a substàncies radioactives. A nivell estatal, la llei 29/2006 [27] de 26 de juliol, de garanties i ús racional de medicaments i productes sanitaris els defineix com "qualsevol producte que quan està preparat per a un ús amb finalitat terapèutica o diagnòstica, conté un o més radionúclids" i aquest ús està regulat en el Real Decret 1345/2007 [28].

Un radiofàrmac pot estar en dues configuracions diferents: a) únicament el radionúclid o b) el radionúclid unit a un lligand, que s'encarrega de la seva biodistribució, i que pot ser una estructura molecular molt simple, com és el cas d'una sal inorgànica, o bé una estructura complexa, com compostos orgànics o fraccions proteiques, entre altres. Els radionúclids són una part important d'aquests compostos ja que permeten ser detectats de manera externa degut a les seves característiques. No tots els isòtops radioactius tenen un paper en els procediments de diagnòstic practicats en MN. Així doncs, els radionúclids naturals com l'urani, l'actini i el tori queden habitualment exclosos d'aquest ús, llevat algunes excepcions com el ^{223}Ra , ja que són elements pesats i tòxics amb un llarg període de semidesintegració. Els radionúclids d'ús clínic que s'utilitzen actualment són de producció artificial i es generen en: a) reactors nuclears de recerca, b) acceleradors de partícules (majoritàriament ciclotrons) i c) generadors de radionúclids [29–34].

En els reactors nuclears de recerca normalment es produeixen radionúclids rics en neutrons que normalment són emissors β^- i el procés d'obtenció d'aquests es basa en dos tipus de reaccions nuclears: a) la captura de neutrons i b) la fissió d'elements pesats. En la primera reacció el nucli diana captura un neutró tèrmic, emetent raigs γ i produint un isòtop del mateix element que el nucli diana. Alguns exemples de reaccions nuclears són les encaminades a la producció de ^{99}Mo i ^{51}Cr segons les reaccions següents: $^{98}\text{Mo} (n, \gamma) ^{99}\text{Mo}$ i $^{50}\text{Cr} (n, \gamma) ^{51}\text{Cr}$. D'altra banda, en la fissió d'elements pesats, un nucli diana situat en el nucli del reactor absorbeix neutrons tèrmics i es divideix donant lloc a dos nuclis diferents a l'inicial. Un exemple d'element fissionable és ^{235}U , a partir del qual s'obtenen molts radionúclids mèdics com el ^{99}Mo , el ^{131}I , el ^{133}Xe i el ^{137}Cs .

El ciclotró és un dispositiu accelerador de partícules de tipus circular el funcionament del qual es basa en l'acceleració de partícules subatòmiques (^1H , ^2H , ^3He o ^4He) a energies molt elevades mitjançant un camp magnètic i un camp elèctric. Aquestes partícules es fan incidir sobre els blancs on tenen lloc les reaccions nuclears i que condueixen a l'obtenció de radionúclids emissors de positrons o que decauen per captura electrònica, diferents al seu precursor. Alguns radionúclids emissors de positrons, els quals tenen períodes de semidesintegració curts, que es produeixen mitjançant aquest procediment són el ^{11}C , el ^{13}N , el ^{15}O i el ^{18}F .

Els generadors de radionúclids permeten obtenir radionúclids de vida mitja curta, com el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ o el ^{68}Ga , a partir de la desintegració d'un radionúclid progenitor de vida mitja molt més llarga. Aquests dispositius presenten l'avantatge de poder ser utilitzats *in situ* en el mateix centre hospitalari. En aquest sentit, s'evitaria la disminució de l'activitat del radionúclid adquirit relacionada amb el seu decaïment durant el transport des del proveïdor fins a l'hospital.

La Taula 1.1 mostra quines són les principals fonts de producció i les característiques físiques dels radionúclids habitualment utilitzats en MN. D'entre ells cal destacar el ^{18}F , el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ i el ^{131}I ja que són els que s'utilitzen amb més freqüència en les seves respectives modalitats d'ús [35].

La producció de radionúclids i la recerca que es realitza en aquest camp tenen especial rellevància ja que influeixen directament sobre el desenvolupament de nous radiofàrmacs. Molts dels estats membres de la Unió Europea operen tant reactors nuclears com ciclotrons per a la seva obtenció. En l'actualitat però, els reactors nuclears europeus tenen més de 40 anys i el subministrament de radionúclids es podria veure afectat en un futur proper, tal i com va passar amb el de $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ els anys 2008 i 2010 [36]. Per aquest motiu és necessari invertir per augmentar la capacitat de producció d'aquest parell de radionúclids en el futur i per satisfer la futura demanda de nous radioisòtops terapèutics.

Un cop produïts, els radionúclids es destinen a diferents usos en el camp de la MN i a manera de resum la Figura 1.3 en mostra els dos principals, el diagnòstic i la teràpia, que ja havien estat mencionats prèviament en la Taula 1.1 en la qual s'han classificat els radionúclids mèdics segons el seu mètode de producció.

Taula 1.1. Mode de producció, característiques físiques i ús dels radionúclids emprats en MN [34,37].

Mètode de producció	Radionúclid	Període de semidesintegració	Principal mode de decaïment	Ús
Reactor nuclear	⁹⁰ Y	64 h	β^-	Teràpia
	⁹⁹ Mo	2,8 dies	β^-	Diagnosi
	¹³¹ I	8 dies	β^-, γ	Teràpia/Diagnosi
	¹³³ Xe	5,2 dies	β^-	Diagnosi
	¹⁷⁷ Lu	6,65 dies	β^-, γ	Teràpia
	²²³ Ra	11,4 dies	α	Teràpia
Accelerador de partícules	⁶⁷ Ga	78,3 h	CE	Diagnosi
	¹¹¹ In	2,8 dies	CE	Teràpia/Diagnosi
	²⁰¹ Tl	73,1 h	CE	Diagnosi
	¹¹ C	20 min	β^+	Diagnosi
	¹³ N	10 min		
¹⁵ O	2 min			
¹⁸ F	110 min			
Generador de radionúclids	⁶⁸ Ga	68 min	β^+, CE	Diagnosi
	⁸² Rb	1,3 min	β^+	
	^{99m} Tc	6 h	Tl, γ	

CE: Captura electrònica

Tl: Transició isomèrica

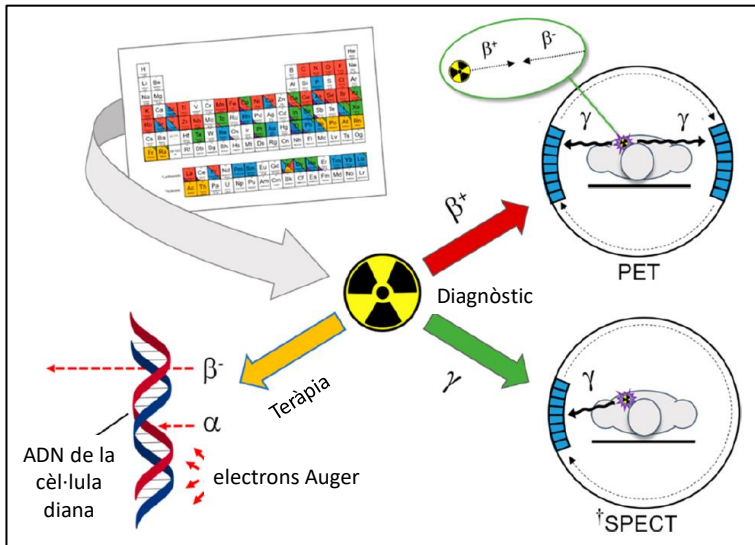


Figura 1.3. Diagrama de les aplicacions dels radionúclids en medicina nuclear on es mostra el tipus d'emissors utilitzats en cada cas. Font traduïda: [40].

Els estudis de diagnòstic es duen a terme mitjançant l'administració de radiofàrmacs que permeten observar i mesurar processos funcionals, metabòlics, químics i biològics que tenen lloc en el cos humà a nivell cel·lular i molecular. L'objectiu d'aquests estudis és diagnosticar malalties coronàries, cerebrals, relacionades amb processos tumorals, i moltes altres. Tal i com s'observa en la Figura 1.3, les dues tècniques d'imatge més comuns que es diferencien, entre altres factors, pel tipus d'emissió del radionúclid emprat, β^+ o γ , són la tomografia per emissió de positrons (PET) i la tomografia computada per emissió de fotó simple (SPECT), respectivament. Un dels radionúclids que s'utilitzen sovint en la PET és el ^{18}F i el seu anàleg en l'SPECT és el $^{99\text{m}}\text{Tc}$. L'elevada freqüència d'ús d'aquests dos radionúclids es reflecteix en les dades del projecte DOMNES (DOsis a la població por estudio de Medicina Nuclear en España) corresponents a l'any 2012, on es mostra que el radioisòtop més usat a Espanya és el $^{99\text{m}}\text{Tc}$, amb 11171 exploracions per cada milió d'habitants, seguit pel ^{18}F amb tan sols 1360 exploracions [35]. Actualment, tant la PET com l'SPECT es poden combinar amb altres tècniques d'imatge com la tomografia computeritzada i la ressonància magnètica amb l'objectiu de generar imatges híbrides que proporcionen informació detallada de l'anatomia i de la funcionalitat d'òrgans i teixits [38,39].

D'altra banda, els procediments terapèutics són el segon camp d'ús de radionúclids en MN. Aquests procediments tenen finalitats curatives o paliatives i fan ús de les radiacions ionitzants per eliminar teixit malalt. Els radionúclids utilitzats en aquesta pràctica són emissors α , β^- i electrons de baixa energia (electrons Auger) i com a conseqüència de les diferències que presenten en quant a intensitat d'energia i energia lineal de transferència, entre altres, la seva administració pot cobrir el tractament de diferents tipus de tumors. Alguns dels radionúclids més utilitzats en aquesta pràctica clínica són el ^{211}At , el ^{213}Bi , el ^{223}Ra i el ^{227}Th com a mostra d'emissors α , el ^{32}P , l' ^{89}Sr , l' ^{90}Y , l' $^{117\text{m}}\text{Sn}$, el ^{131}I i el ^{177}Lu com a emissors β^- i l' ^{111}In , el ^{123}I i el ^{125}I com a emissors d'electrons Auger.

Actualment s'estan duent a terme procediments que combinen la teràpia i el diagnòstic, l'anomenada teragnosis [39]. En l'àmbit de l'oncologia aquest procediment s'aplica per intentar millorar les tècniques existents relacionades amb la identificació i el seguiment de la malaltia. En aquest sentit, un dels exemples més habituals es basa en l'ús

de ^{68}Ga com a traçador per diagnòsi seguit d'una teràpia amb ^{177}Lu , ambdós marcant la mateixa molècula [41].

A conseqüència de la manipulació i l'administració de radionúclids en MN en forma de fonts radioactives no encapsulades es generen diversos residus radioactius que, tot i ser de vida mitja curta i de baixa i mitja activitat, han de gestionar-se de manera adequada. Per això cal establir un conjunt d'activitats tècniques i administratives per al seu condicionament i control, amb la finalitat de minimitzar els riscos de contaminació i irradiació dels treballadors exposats i del públic en general i de les generacions futures, i a més garantir una protecció adequada i reduir l'impacte d'aquests residus sobre el medi ambient. La primera premissa a aplicar en el treball amb material radioactiu per tal d'optimitzar la gestió de residus radioactius és la minimització de la seva generació. A *posteriori* hi ha diverses fases com la caracterització dels residus generats en les instal·lacions, la seva segregació, el control de la seva activitat, l'emmagatzematge i l'evacuació [42–44].

Els residus que es generen en un departament de MN es poden classificar segons la forma física en la que es troben: sòlid, líquid o gas.

Els residus radioactius sòlids són papers, guants, cotons, tubs, vials de plàstic o vidre o materials de rebuig procedents de malalts tractats amb ^{131}I , ja que és un dels radionúclids més utilitzats en procediments de diagnòstic i teràpia en MN i amb un període semidesintegració relativament llarg, així com xeringues i agulles, columnes de ^{99}Mo i altres parts dels generadors. Generalment aquests residus són emmagatzemats, sota blindatge, fins reduir la seva activitat. D'altra banda, les columnes dels generadors i els residus que contenen ^3H i ^{14}C amb activitats totals o específiques superiors als nivells de desclassificació establerts han de ser gestionats per l'*Empresa Nacional de Residuos Radioactivos* (ENRESA) [45].

Els residus radioactius líquids es poden classificar segons el seu origen. Una part important d'aquests residus està associada a l'eliminació de radionúclids per les excretes dels pacients als qui se'ls han administrat radiofàrmacs amb finalitats de diagnòstic o terapèutiques. L'altra part prové dels residus generats en les activitats de laboratori dels departaments de MN.

A nivell europeu no existeix un enfoc harmonitzat en quant a la gestió d'aquests residus [46]. Tot i que hi ha un gran nombre d'instal·lacions mèdiques i l'activitat descarregada en els efluents mèdics és important, aquest fet no esdevé un problema radiològic significatiu a Europa ja que d'una banda els efluents descarregats són puntuals i estan diluïts en el sistema de clavegueram i de l'altra, aquells centres que ho requereixen estan equipats amb tancs de decaïment per reduir-ne l'activitat.

A nivell estatal, els residus líquids hauran de ser recollits i emmagatzemats amb sistemes fiables que impedeixin la dispersió ocasional de qualsevol vessament. L'evacuació dels efluents radioactius al medi s'ha de realitzar segons l'article 51 del Reial decret 783/2001 [47], requerint d'un informe del *Consejo de Seguridad Nuclear (CSN)* i d'una autorització del Ministeri d'Economia i ajustant-se als límits i a les condicions establerts per aquesta pràctica. És en la *Instrucción IS-28, de 22 de septiembre de 2010, del Consejo de Seguridad Nuclear, sobre las especificaciones técnicas de funcionamiento que deben cumplir las instalaciones radiactivas de segunda y tercera categoría* on es publiquen els requisits tècnics de seguretat i protecció radiològica [48] aplicables les instal·lacions que duen a terme processos de MN, i en ella es detallen les condicions de les descàrregues controlades dels efluents radioactius líquids al sistema de clavegueram públic:

- El material alliberat estarà en forma soluble en aigua.
- La concentració d'activitat en el punt final de descàrrega en el sistema general de clavegueram no superarà, en cada descàrrega, els nivells de concentració que s'obtenen en dividir els límits d'incorporació per ingestió per al grup d'edat "major de 17 anys" entre la taxa d'ingestió anual d'aigua per a l'individu adult (600 L).
- En el cas de descarregar més d'un radionúclid, la suma de les fraccions obtingudes en dividir el valor de concentració de cada radionúclid pel corresponent nivell de concentració no superarà la unitat.
- L'activitat total de material radioactiu descarregat al sistema de clavegueram públic en un any no pot superar 10 GBq de ^3H , 1 GBq de ^{14}C i la suma de les activitats dels radionúclids restants serà inferior a 1 GBq.

Per tal de complir amb aquests requisits, els centres mèdics haurien de separar les vies d'evacuació dels diferents efluents radioactius. Per una banda, els efluents

radioactius provinents de residus i excretes de pacients que contenen radionúclids de vida mitja curta, principalment ^{99m}Tc , podran ser descarregats directament a la xarxa de clavegueram. D'altra banda, els residus procedents de les excretes dels pacients tractats amb activitats relativament elevades i radionúclids amb període de semidesintegració més llarg, especialment el ^{131}I , hauran de ser emmagatzemats durant un cert temps per tal de disminuir el nivell d'activitat prèviament a la descàrrega a la xarxa de clavegueram públic [49].

Finalment, els residus radioactius gasosos, vapors o partícules en suspensió són presents en l'ambient degut a la forma d'administració del radiofàrmac en forma de radioaerosol, com és el cas del ^{99m}Tc , o a les propietats fisicoquímiques (volatilitat) del radionúclid en qüestió, com el ^{131}I . Les àrees de treball, com per exemple els laboratoris de radiofarmàcia, on es manipulen radionúclids no encapsulats i en les quals hi ha la possibilitat de generar aerosols radioactius o gasos han d'estar equipades amb els sistemes de ventilació adequats com campanes extractores, cabines de flux laminar o cambres de guants. A més, el sistema de ventilació de la sala ha de tenir una pressió negativa respecte les que l'envolten. Aquest ha d'estar equipat amb sistemes de filtració o altres mecanismes per atrapar el possible material radioactiu present en l'aire [50].

1.1.2. Radionúclids més utilitzats en medicina nuclear

Fins l'inici de la Segona Guerra Mundial s'havien realitzat progressos importants en el camp de la radioactivitat, concretament en el descobriment de nous radioisòtops mitjançant l'ús dels primers ciclotrons. En els anys 1937 i 1938, Glenn Seaborg i diversos companys van descobrir el ^{99m}Tc i el ^{131}I , entre altres. Les seves exitoses aplicacions en produir imatges de tumors cerebrals i de tiroïdes i el tractament del càncer de tiroïdes, respectivament, així com el desenvolupament del primer generador comercial de ^{99m}Tc l'any 1964 varen contribuir a la recerca relacionada amb la MN. Al llarg d'aquests anys ha quedat palès els beneficis que comporta l'ús de la radioactivitat en medicina, sent un àmbit d'estudi en continu creixement. En particular, actualment s'està investigant en la millora de les metodologies de producció de radionúclids així com també en el desenvolupament de nous isòtops per noves aplicacions mèdiques [23,51]. En aquest sentit, es treballa amb un ampli ventall de radionúclids tals com el ^{18}F , el ^{67}Ga , l' ^{111}In , el ^{123}I , el ^{177}Lu o el ^{223}Ra , entre molts altres. No obstant, són el ^{99m}Tc i el ^{131}I dos dels

radionúclids més emprats en MN i a continuació se'n descriuen les seves característiques, producció i usos en aquest camp.

El tecneci va descobert per Perrier i Segre l'any 1937 a Itàlia i s'ha reportat l'existència de diversos isòtops d'aquest element amb masses entre 85 i 120, tots ells radioactius [52,53]. No obstant, tal i com ja s'ha mencionat anteriorment i degut a les seves característiques, el ^{99m}Tc és el radionúclid més emprat en el camp de la MN. Les més destacables i avantatjoses per al seu ús són [54]:

- Tenir un període de semidesintegració curt, d'unes 6 hores, que permet obtenir una baixa contribució de dosi de radiació sobre el pacient.
- El fet de ser un emissor gamma pur (absència de radiació beta) amb una energia d'emissió de 140 keV, permet detectar-lo amb les gamma càmeres de manera efectiva podent reduir així les quantitats de ^{99m}Tc administrades als pacients.
- Degut a que aquest element exhibeix una química de coordinació extensa, amb 9 estats d'oxidació, pot estar present en una gran quantitat de complexos i amb tot tipus de lligands [29,55].

Un dels principals motius d'interès sobre aquest radionúclid es basa, no només en les seves característiques, sinó també en la seva obtenció a partir del sistema de generador $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$. Aquesta és una manera econòmica i eficaç en quant a disponibilitat immediata de subministrar ^{99m}Tc als centres mèdics i és el que actualment està generalment en ús. Es fonamenta en l'equilibri transitori entre el parell de radionúclids mencionats: el progenitor, el ^{99}Mo , decau en un temps de 66 hores en ^{99m}Tc , que és el descendent. El generador com a exemple de la configuració dels dispositius que es comercialitzen a Espanya, consisteix, tal i com s'il·lustra en la Figura 1.4, en una columna d'intercanvi aniónic reberta d'alúmina sobre la qual s'absorbeix el ^{99}Mo en medi àcid en forma de molibdat, $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$. En aquestes condicions de pH, el $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ dona lloc a oligòmers com el $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ o a heteropolímers com $\text{Al}(\text{Mo}_6\text{O}_{24})^{9-}$ que es fixen de manera irreversible a la superfície de la columna d'alúmina. La columna està recoberta per un blindatge de plom per minimitzar l'exposició externa. En aquesta, el ^{99m}Tc creix de manera contínua com a conseqüència del decaïment del ^{99}Mo fins aconseguir la seva activitat màxima aproximadament passats 4 dels seus períodes de semidesintegració, 24 hores. El ^{99m}Tc s'elueix en forma de pertectinat, $^{99m}\text{TcO}_4^-$, mitjançant el pas d'una solució estèril salina (NaCl, 0,9 %) per la columna i es recull en un vial d'elució blindat. Degut a que la

unió del ^{99}Mo és més forta que la del $^{99\text{m}}\text{Tc}$, durant el pas de la solució salina només s'elueix el $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$. Després d'aquesta elució, el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ tornarà a créixer en la columna per decaïment del seu progenitor i es podran realitzar successives elucions [29,56–58].

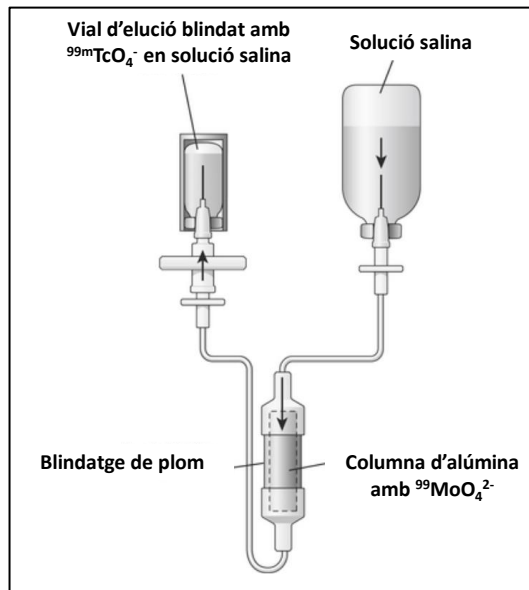


Figura 1.4. Esquema d'un generador de $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ [59].

Tot i ser aquesta la via de producció de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ més utilitzada, en l'actualitat s'estan estudiant altres mètodes alternatius que no impliquin l'obtenció d'aquest radionúclid a partir de ^{99}Mo , ja que aquest últim es produeix en reactors nuclears que podrien tenir un imminent tancament [32,60].

Com s'ha mencionat anteriorment, i tal i com mostra la Figura 1.5, el ^{99}Mo es desintegra per decaïment β^- amb un rendiment del 87,5% donant lloc a $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Seguidament, el decaïment d'aquest últim consisteix en una desintegració per transició isomèrica cap a ^{99}Tc amb una vida mitja d'aproximadament 6 hores. És en aquesta etapa on es produeix l'emissió γ d'interès mèdic, a una energia d'uns 140 keV. El radionúclid final, ^{99}Tc , també és radioactiu i emissor β^- , de vida mitja molt llarga. Per aquest motiu i degut a la seva gran mobilitat, és un dels radionúclids més importants en l'avaluació de l'impacte de la radioactivitat en el medi ambient, així com en el desmantellament d'instal·lacions nuclears i en la gestió de residus nuclears [61].

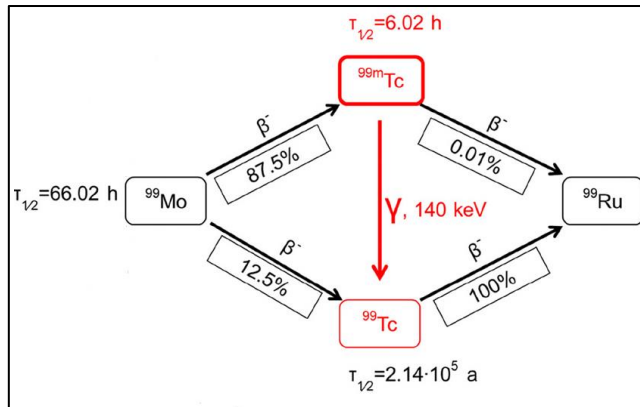


Figura 1.5. Diagrama de generació i de decaïment del ^{99m}Tc [62].

Un elevat percentatge dels procediments de diagnòstic usats en MN es basen en radiofàrmacs marcats amb ^{99m}Tc . Aquests radiofàrmacs han anat evolucionant al llarg del temps segons el tipus de lligands emprats i de la biodistribució dels mateixos en el cos, factors que incideixen en la seva àmplia aplicabilitat en el camp mèdic tal i com s'il·lustra en la revisió bibliogràfica de Le [63]. Tenint en compte aquests conceptes, aquests radiofàrmacs es classifiquen en tres generacions.

- La primera generació es caracteritza perquè el seu mode de biodistribució és determinat pel flux sanguini i la perfusió. En aquest cas els radiofàrmacs consten de quelats de ^{99m}Tc amb diferents lligands (ditiolats, bifosfonats, amino i hidroxil carboxilats). Alguns exemples de radiofàrmacs són ^{99m}Tc -MDP (metilendifosfonat), ^{99m}Tc -DMSA (àcid dimercaptosuccínic), ^{99m}Tc DTPA (àcid dietilentriaminapentaacètic) i ^{99m}Tc -HIDA (àcid iminodiacètic hepatobiliar), els qual s'usen per obtenir imatges de malalties òssies, perfusió renal, funció renal i estudis d'inhalació via aerosol i funció hepàtica, respectivament.
- La segona generació correspon a radiofàrmacs que degut a les seves propietats moleculars tals com la mida, la càrrega i la lipofilitat tenen un comportament *in vivo* útil per ser utilitzats com a agents d'imatge cardíaca (^{99m}Tc -MIBI, metoxi-isobutil isonitril, i ^{99m}Tc -tetrafosmina), d'imatge cerebral (^{99m}Tc -HMPAO, hexametilpropilenaminoxima, i ^{99m}Tc -ECD, etilencisteína dímer) i com a agents renal (^{99m}Tc -MAG3, mercaptoacetiltriglicina) i hepatobiliar (^{99m}Tc -mebrofenina).

- Finalment, els de tercera generació es basen en la selecció de biomolècules adequades utilitzades com a lligands amb la finalitat d'arribar a objectius específics com receptors i transportadors. Un exemple és el ^{99m}Tc -HYNIC-EDDA-TOC (àcid 2-hidrazinonicotínic – àcid dietilendiamindiacètic – pèptid octreotide), utilitzat per obtenir imatges de tumors neuroendocrins [64,65].

En l'actualitat, tal i com es reflecteix en les revisions bibliogràfiques recentment publicades per Costa i col. [66] i Boschi i col.[67], hi ha un gran interès en produir nous radiofàrmacs basats en ^{99m}Tc mitjançant l'ús de procediments químics avançats per la qual cosa és d'esperar que aquest radionúclid continuarà tenint un rol important en MN.

El iode, en canvi, s'origina i és present en el medi degut a processos naturals així com també degut a l'activitat l'antropogènica. S'ha reportat l'existència de 37 isòtops d'aquest element, tots ells radioactius, a excepció del ^{127}I [68]. Concretament són el ^{123}I , el ^{124}I el ^{125}I i el ^{131}I els radioisòtops que s'empren en MN tant per dur a terme estudis de diagnosi com terapèutics [69]. Degut a la seva capacitat d'acumular-se de manera natural i específica a la tiroides, el iode ha estat, des dels anys 40, un dels principals elements radioactius administrats en aquest camp [70]. D'entre tots els seus radioisòtops, cal destacar l'ús del ^{131}I majoritàriament com a agent terapèutic degut a les seves característiques:

- Té una vida mitja relativament llarga (8,02 dies) adequada per procediments terapèutics.
- Es caracteritza per l'emissió de diverses partícules β^- , tal i com mostra la Figura 1.6, essent la més important en l'àmbit terapèutic la corresponent a una energia de 0,606 MeV, amb un 89,6 % d'abundància i seguida d'una emissió γ de 364 keV (81,5 %). Tot i que inicialment es va utilitzar com a agent de diagnòstic, el ^{131}I està essent reemplaçat per altres en aquest àmbit, com el ^{123}I que té una vida mitja de 13 hores i una energia d'emissió de fotons γ de 159 keV, ideal per ser detectat en gamma càmeres [65,71].

L'obtenció del ^{131}I permet produir un radionúclid mèdic de baix cost i fàcilment disponible. Tot i que el ^{131}I és un producte de fissió del ^{235}U i que es coprodueix amb el ^{99}Mo , actualment aquesta no és la via de producció escollida pels subministradors probablement perquè el rendiment de fissió és del 2,89 % així com també degut als

residus i a l'impacte ambiental associats a la seva producció per fissió [29]. Habitualment, aquest radioisòtop s'obté mitjançant la irradiació amb neutrons del ^{130}Te , el qual produeix ^{131}Te que alhora decau per emissió β^- a ^{131}I : $^{130}\text{Te} (n, \gamma) ^{131}\text{Te} (\beta^-) \rightarrow ^{131}\text{I}$. Posteriorment s'utilitzen mètodes de destil·lació per tal de recuperar el ^{131}I produït per aquest mètode [57,73].

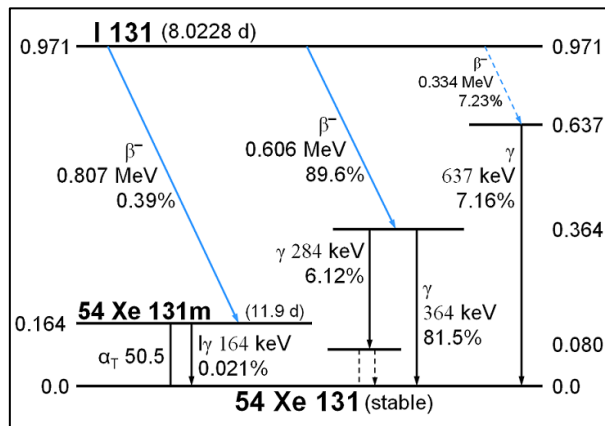


Figura 1.6. Diagrama de decaïment del ^{131}I [72].

L'ús d'aquest radionúclid en procediments terapèutics és molt habitual. En l'informe publicat per l'Associació Europea de Medicina Nuclear (EANM, en anglès *European Association of Nuclear Medicine*) titulat *Internal Dosimetry Task Force Report* es presenten les dades sobre el nombre de procediments terapèutics d'una enquesta realitzada l'any 2015 a 26 països europeus. D'entre tots els tractaments realitzats destaquen aquells on s'utilitza ^{131}I , que es va administrar al 84 % de 34838 pacients tractats i això va representar el 71 % de les 42853 administracions realitzades [74]. Les teràpies més comunes en les que s'utilitza són: a) malalties de tiroides benignes i b) càncer de tiroides en forma de iodur de sodi o de potassi i amb activitats entre 185 - 800 MBq i entre 1110 - 1850 fins a 7400 MBq, respectivament, c) tumors neuroendocrins en forma de ^{131}I -MIBG (metaiodobenzilguanidina), d) tumors hepàtics malignes en forma de ^{131}I -lipídidol i e) teràpia del càncer amb ^{131}I marcat amb anticossos monoclonals [75,76]. Actualment també s'utilitza en teragnosis juntament amb el ^{124}I [69].

1.2. Incorporació de radionúclids mèdics en el medi i en els individus

La incorporació en el medi i en els individus dels radionúclids mèdics utilitzats freqüentment en MN pot tenir lloc mitjançant diverses vies i aquest fet és conseqüència de les accions que fins ara s'han esmentat i es duen a terme en aquests departaments: la preparació dels radiofàrmacs, la seva manipulació i administració i la gestió dels residus derivats d'aquesta pràctica mèdica, entre altres.

A mode de resum, el diagrama de la Figura 1.7 mostra les principals vies mitjançant les quals els radiofàrmacs administrats en un departament de MN són transportats des del seu origen fins al medi. En aquesta Tesi Doctoral s'ha considerat adient classificar les localitzacions on es manifesta la presència de radionúclids mèdics segons si aquests es troben en mostres procedents de l'interior d'un centre hospitalari o bé si es troben en l'exterior d'aquest.

D'entrada, dins el centre hospitalari i en concret en el departament de MN, els radionúclids d'ús habitual com el ^{99m}Tc , el ^{131}I o el ^{223}Ra poden estar presents en diferents tipus de matrius en funció de la ruta de transport, segons mostren diversos estudis de la literatura [77–80]. A continuació es comenten algunes particularitats de les diferents mostres en què s'ha reportat a la bibliografia la presència d'aquests radioisòtops en l'interior d'un centre de MN. A la Figura 1.7 es destaquen en blau les mostres influenciades i tot seguit se'n descriuen les possibles causes d'aquesta afectació.

- Mostres d'aire. Degut a l'elevada volatilitat del ^{131}I , aquest pot estar present en l'aire de les cabines de flux laminar de la sala de preparativa de radiofàrmacs així com també pot estar present en aquesta matriu degut a l'exhalació d'aire de pacients terapèuticament tractats [81,82]. D'altra banda, quan l'administració del radiofàrmac es duu a terme en forma de radioaerosol, en concret els marcats amb ^{99m}Tc , és probable la presència d'aquest radionúclid en l'ambient [83].
- Mostres de superfície contaminada. S'ha determinat la presència de ^{131}I en les superfícies de les sales i lavabos on romanen pacients tractats terapèuticament i que resten ingressats en el centre hospitalari. Aquest fet pot ser conseqüència de la deposició del radionúclid el qual es troba en l'aire per diverses causes com

ara l'exhalació del pacient, la contaminació per contacte ja que el ^{131}I pot estar en la suor i la pell i per esquitxos durant la micció [84]. D'altra banda, quan l'administració del radiofàrmac és en forma de radioaerosol aquest podria dipositar-se sobre les superfícies de la sala.

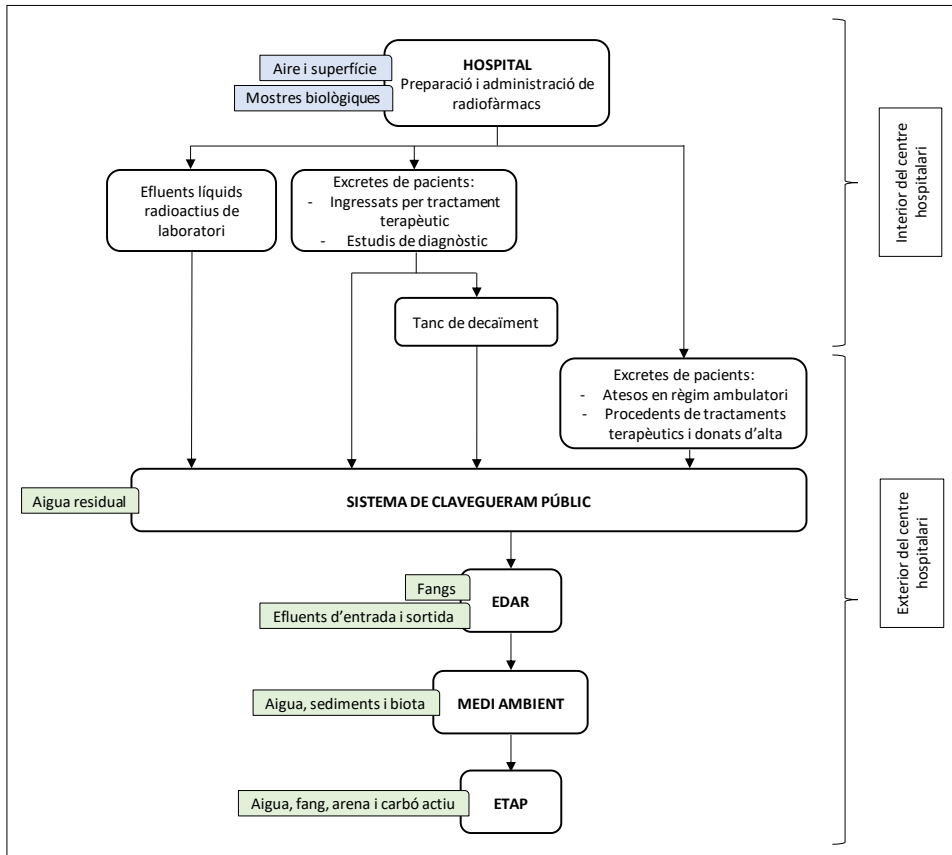


Figura 1.7. Diagrama de la distribució dels residus radioactius generats degut a l'ús i a l'administració de radiofàrmacs en MN. En blau es destaquen les mostres on s'identifica la presència de radionúclids mèdics.

- Mostres biològiques. Els treballadors del departament de MN podrien tenir un risc elevat de contaminació interna. Per cadascuna de les vies d'entrada al cos, (inhalació, ingestió o per la pell o ferides obertes) una part de l'activitat que s'incorpora en el torrent sanguini es distribueix pels òrgans i teixits en funció del radionúclid. Després, té lloc l'eliminació d'aquest material radioactiu, principalment via excreció urinària, ja que aquesta consisteix en l'eliminació a

través de l'orina dels radionúclids presents en la sang després de ser filtrats pels ronyons. La segona via d'eliminació més important són les femtes, amb les quals es pot avaluar l'entrada de material radioactiu en forma no soluble. Tot i que els radionúclids incorporats poden estar presents en altres mostres biològiques com la saliva, les dents, el cabell, l'aire exhalat, la sang i els teixits, etc, són l'orina i les femtes les més estudiades en la bibliografia donat que, a part de ser les dues vies principals d'eliminació, la presa de mostra d'aquestes no comporta cap inconvenient per a l'individu i la interpretació dels resultats obtinguts es realitza en base als models biocinètics existents [85–87]. El ^{131}I i el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ i el ^{223}Ra es troben freqüentment presents en mostres d'orina i de femtes, respectivament, degut a la seva presència en el medi i la seva posterior inhalació [88,89].

En darrer lloc, els radionúclids mèdics poder estar presents en mostres de l'exterior del centre hospitalari. Cal destacar que habitualment hi són presents aquells radionúclids que presenten un període de semidesintegració més llarg, com el ^{131}I , i que s'administren amb més freqüència en el centre mèdic, com el ^{67}Ga , el $^{99\text{m}}\text{Tc}$, el ^{111}In , el ^{123}I i el ^{131}I , entre altres factors [90,91]. La incorporació d'aquests radionúclids a l'aigua residual del sistema de clavegueram públic es pot produir, tal com mostra en la Figura 1.7, per les següents vies:

- Mitjançant descàrregues directes al sistema de clavegueram públic dels residus provinents de les tècniques d'anàlisi en mostres biològiques que es duen a terme en el laboratori del centre hospitalari i d'altra banda dels residus i les excretes dels pacients provinents d'aplicacions d'estudis de diagnòstic i tractaments de règim ambulatori. Generalment aquestes descàrregues contenen radionúclids de vida mitja curta com el ^{67}Ga , el $^{99\text{m}}\text{Tc}$, el ^{111}In , el ^{123}I i el ^{131}I [42,92].
- Mitjançant descàrregues controlades que es duen a terme amb sistemes de tractament dels efluentes radioactius, basats en l'emmagatzematge dels residus per al seu decaïment o altres metodologies alternatives [93–95]. Aquests residus (bàsicament orines de pacients tractats amb teràpies metabòliques on s'utilitza ^{131}I o en alguns casos de pacients sotmesos a proves diagnòstiques abans que abandonin el centre mèdic) són recollits de manera selectiva en serveis i dipòsits especials [92,96]. El *Grupo de Efluentes del Foro de Protección Radiológica en el*

medio hospitalario van publicar una estimació de les descàrregues efectuades des d'un sistema de tractament d'efluents d'un hospital. A mode d'exemple, en aquest estudi l'activitat utilitzada anualment de ^{131}I per a tractaments terapèutics és aproximadament de 740000 MBq/any i l'activitat anual descarregada al sistema de clavegueram públic després d'haver estat emmagatzemat en els tancs de tractament és de 91 MBq/any [92].

- Mitjançant descàrregues d'orina des dels domicilis dels pacients que han estat tractats en règim ambulatori o bé han estat donats d'alta després d'un tractament terapèutic amb ingrés hospitalari. Tot i que es compleixin els requisits establerts (per exemple i en el cas del càncer diferenciat de tiroides (CDT) que la taxa de dosi del pacient sigui inferior a 40 $\mu\text{Sv/h}$, entre altres) s'ha de tenir en compte que entre un 70 i 90% de l'activitat de ^{131}I administrada al pacient per un CDT s'elimina durant les primeres 48 h [76].

Com a conseqüència d'aquestes descàrregues en el sistema de clavegueram públic, l'aigua residual arriba a les EDARs. Així s'ha determinat la presència de radionúclids mèdics en mostres procedents d'aquestes instal·lacions com els efluents d'entrada i sortida i el fang generats [91]. L'eficiència d'eliminació de radionúclids varia entre plantes de tractament en funció de les condicions operacionals i el tipus d'instal·lació, i en aquest sentit s'han reportat valors d'activitat en l'efluent de sortida d'entre l'1 % i el 75 % del valor de l'activitat de l'efluent d'entrada [90]. Aquesta activitat correspon majoritàriament al ^{131}I , ja que els altres radionúclids habituals en les pràctiques de MN no hi són presents degut al seu curt període de semidesintegració. Per aquest motiu, el ^{131}I pot ser introduït en les masses d'aigua on es descarreguen els efluents de sortida de les EDARs. En els sistemes aquàtics, aquest radionúclid es pot trobar present en diverses matrius com l'aigua, els sediments i la biota com els peixos o les algues [97–99] ja que seva mobilitat, distribució i transport entre fases varia en funció de diversos factors ambientals com el pH, el potencial redox o el contingut en matèria orgànica [100,101].

Finalment, també s'ha determinat la presència de ^{131}I en mostres d'ETAPs quan la captació d'aigua d'aquestes instal·lacions es duu a terme en les immediacions a la zona de descàrrega de l'aigua tractada de l'EDAR, que tal i com s'ha comentat, pot contenir aquest radionúclid. En la literatura es troben casos que exemplifiquen aquesta situació. A Filadèlfia es van determinar nivells d'activitat elevats en les aigües superficials utilitzades

com a aigües d'origen de dues ETAPs del Departament de l'Aigua de Filadèlfia i a finals dels anys 90 es van identificar episodis on es detectà ^{131}I en l'aigua potable de tres ETAPs del mateix departament [102].

El diagrama de la Figura 1.7 s'ha elaborat a partir de la revisió dels treballs científics publicats en la literatura que s'ha dut a terme amb l'objectiu d'elaborar l'article de revisió bibliogràfica que s'adjunta en la Secció 1.3.1 d'aquesta Introducció. En aquest article el lector trobarà informació relacionada amb els mètodes analítics i les tècniques radioquímiques utilitzades freqüentment en la determinació de radionúclids mèdics en les mostres ambientals i biològiques esmentades, així com també una discussió crítica sobre les avantatges i els inconvenients de les diferents etapes dels processos implicats en la determinació dels radionúclids en aquestes matrius.

Seguidament es realitza una revisió de la bibliografia actual, l'enfoc de la qual se centra en la presència de radionúclids en l'interior dels departaments de MN així com en l'exterior del centre mèdic, concretament en les plantes de tractament d'aigua potable i residual (EDARs i ETAPs).

1.2.1. Radionúclids mèdics en l'ambient de treball del departament de medicina nuclear

D'entre tots els radioisòtops dels quals se n'ha analitzat la seva presència en l'interior dels departaments de MN, és el ^{131}I el que ha estat històricament més estudiat degut a la seva elevada radiotoxicitat, al seu període de semidesintegració i a la seva volatilitat, fet que facilita la seva presència, en diferents fraccions (gas o aerosol) de l'atmosfera d'aquestes instal·lacions [103–105]. Si bé és cert que actualment les solucions i les càpsules que contenen ^{131}I han estat reformulades i són menys volàtils que abans, el risc per exposició interna continua essent present tot i haver disminuït [106]. El ^{131}I és present en l'aire de diferents àrees dels departaments de MN degut, en part, a la preparació de radiofàrmacs que el contenen, com les càpsules de Na^{131}I , però també degut a l'exhalació i la sudoració dels pacients sotmesos a teràpia [78,82,107]. En aquest sentit, Schomäcker i col. [82] van determinar valors d'activitat de ^{131}I en aire exhalat procedent de pacients sotmesos a procediments terapèutics amb ^{131}I per tractar tres malalties de tiroïdes per les quals s'havien administrat: a) de 1110 a 1480 MBq per al goll tòxic o creixement de la

glàndula tiroides, b) de 370 a 1480 MBq per a la malaltia de Graves i c) de 740 a 3700 MBq per al càncer de tiroides. Les activitats mesurades en aire exhalat 1 hora després de l'administració de la dosi variava en tots tres casos entre 1 i 100 kBq/m³, valor que representa entre un 0,008 % i un 0,015 % de l'activitat de ¹³¹I administrada inicialment. Els autors van concloure que els pacients afectats per càncer de tiroides que havien sofert una tiroïdectomia quasi completa exhalaven més ¹³¹I que els afectats per malalties benignes, 535 ± 140 kBq/m³ en un període de 100 hores, degut a la falta d'activitat de la glàndula tiroides i pel retard en la formació d'espècies exhalables.

En general, la irradiació externa i la contaminació per aire exhalat s'han de considerar com un perill potencial per als familiars, ja que fins i tot després de que el pacient hagi rebut l'alta mèdica, aquests continuen sent una potencial font radioactiva [75]. Cal destacar que els treballadors del departament de MN que s'encarreguen d'aquests pacients també estan potencialment exposats per inhalació de l'aire exhalat present en les habitacions on els pacients estan ingressats, l'atmosfera de les quals és una de les més estudiades [103,108,109]. Els resultats reportats a la bibliografia referents als nivells d'activitat en aquesta sala són variables entre estudis com a conseqüència, principalment, de les diferències en la dosi administrada al pacient segons la malaltia a tractar que poden variar entre 185 i 7400 MBq, la forma d'administració, el tipus de radiofàrmac, l'estat de salut del pacient, les dimensions de les habitacions i els sistemes d'extracció. A més, hi ha altres factors que estan relacionats amb el sistema mostreig, el volum d'aire mostrejat i amb el tipus de detector utilitzat per realitzar la mesura que també influeixen en aquesta variabilitat en els resultats [103].

Les diferents superfícies dels lavabos que es troben en les habitacions dels hospitals on romanen ingressats els pacients tractats amb ¹³¹I són les que de manera habitual poden estar potencialment contaminades per la presència de ¹³¹I. Concretament, Hamzah i col. [110] van determinar nivells d'activitat de ¹³¹I més elevats en les superfícies de l'aixeta i l'inodor, amb valors de 436 Bq/cm² i 7290 Bq/cm², respectivament, en els casos en què als pacients se'ls havia administrat diferent dosi de radiofàrmac. Els autors no van trobar una correlació significativa entre la dosi administrada i el nivell d'activitat de ¹³¹I que es va trobar en les superfícies i van concloure que no hi havia uniformitat en els resultats. Això es deu a la variabilitat entre els pacients que depèn alhora de diversos factors com el tipus de malaltia de tiroides que tinguin, el seu comportament, els

processos biològics particulars de cada individu i el compromís que aquest tingui en seguir les instruccions de seguretat radiològica que se li han proporcionat.

D'altra banda, la recerca també s'ha enfocat en determinar la presència de ^{131}I en l'aire d'altres àrees del departament de MN com les zones d'emmagatzematge, preparació i distribució de radiofàrmacs [81,108,111,112] amb l'objectiu de poder controlar i optimitzar l'exposició dels treballadors involucrats en les tasques que hi tenen lloc. Tot i l'aplicació de bones pràctiques de laboratori com la manipulació de radionúclids en campanes extractores hi ha estudis que van determinar la presència de ^{131}I en l'exterior d'aquestes, com per exemple en el realitzat per Schomäcker i col. [81]. Els autors van concloure que aquest fet era degut a un mal funcionament d'alguns dels components de la campana extractora, com els tubs o els filtres, i podia variar en funció de l'estat de la campana. Carneiro i col. [112] també van determinar un valor mitjà d'activitat de ^{131}I de $7,4 \text{ Bq/m}^3$ l'aire del laboratori tot i que la manipulació de les fonts no encapsulades d'aquest radionúclid es va dur a terme dins de la campana extractora. De la mateixa manera, Jiemwutthisak i col. [108] van monitoritzar l'activitat de ^{131}I en l'aire de diferents zones d'un departament de MN obtenint valors més elevats en la zona de la campana extractora, 32 Bq/m^3 , així com també a la sala d'administració de la dosi

En diversos estudis publicats en la literatura, el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ és l'altre radionúclid determinat en mostres d'aire de l'interior del departament de MN. La seva presència no és deguda a la volatilitat del radionúclid, com en el cas del ^{131}I , sinó a l'administració de radiofàrmacs marcats amb $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en forma de radioaerosol. És el cas del procediment de ventilació/perfusió (V/P_{SPECT}, quan amb la tècnica s'obtenen imatges tomogràfiques) que es duu a terme per diagnosticar la presència d'embolismes pulmonars (PE, en anglès *pulmonary embolism*) i que constitueix una de les situacions més estudiades en la literatura on es determina $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en aire [79,83,113]. Aquest procediment consisteix en la combinació dels estudis de ventilació i perfusió amb diferents tècniques d'adquisició de la imatge per l'obtenció d'imatges planars o 3D [114,115]. El procediment de ventilació té lloc, habitualment, en primer lloc i es poden utilitzar diversos agents com gasos radioactius ($^{81\text{m}}\text{Kr}$, ^{127}Xe o ^{133}Xe) o radioaerosols marcats amb $^{99\text{m}}\text{Tc}$, essent el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -DTPA i la dispersió ultrafina de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ encapsulat en partícules de carboni mitjançant el sistema Technegas, els més habituals. Posteriorment segueix la perfusió, on s'administren macrogregats d'albúmina marcats amb $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($^{99\text{m}}\text{Tc}$ -MAA) per injecció intravenosa.

És precisament durant l'administració de l'agent de ventilació quan diversos estudis de la bibliografia van observar una dispersió d'aquest radionúclid per l'ambient de la sala d'administració així com de les àrees adjacents del departament de MN [116,117]. Per tal d'entendre aquest fet, a continuació es descriu la metodologia que es duu a terme per administrar els radiofàrmacs de ^{99m}Tc en forma de radioaerosol i en la que s'utilitza el Venticis® II Medical, un dels sistemes comercials de ventilació utilitzats del qual se'n mostra el seu funcionament en la Figura 1.8.

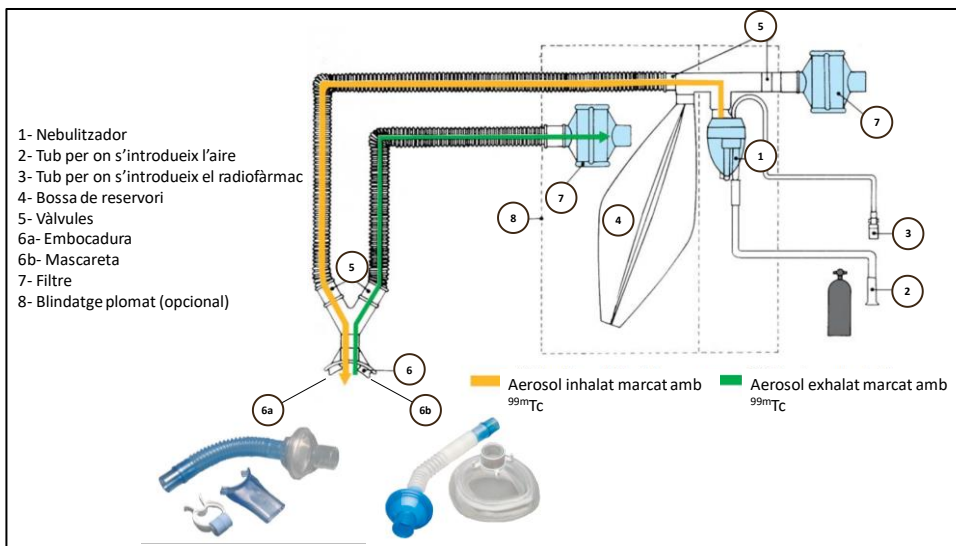


Figura 1.8. Esquema del Venticis® II Medical. Font traduïda: [118].

En primer lloc, el treballador encarregat d'aquesta tasca connecta el tub (2) al sistema d'oxigen del centre hospitalari i introdueix la dosi a administrar pel tub (3) fent-la arribar al nebulitzador (1). Posteriorment se li posa al pacient, el qual es troba en posició supina, l'embocadura (6a) o la mascareta (6b), segons especifiqui el procediment de treball del centre hospitalari, i s'ajusta el flux d'oxigen. Aquest formarà el radioaerosol en el nebulitzador (1) i el radiofàrmac serà inhalat pel pacient durant un temps determinat (línia groga de la Figura 1.8). L'exhalació del pacient es realitza a través del mateix sistema i la possible dosi no retinguda en el pacient s'atrapa en el filtre (7).

La dispersió del radioaerosol per l'aire de la sala d'administració i per les àrees adjacents és probablement conseqüència de pèrdues en el sistema de ventilació descrit

anteriorment, per pacients no cooperatius o amb dificultats de respiració o fuites entre la mascareta dels sistema i la cara del pacient en els centres que s'hi fa ús, entre altres.

L'execució del procediment de V/P varia entre centres hospitalaris podent realitzar la ventilació i la perfusió en la mateixa sala on els realitza l'adquisició de la imatge, o bé en sales separades o bé utilitzant variacions en el sistema de ventilació com ara l'ús de mascaretes en comptes d'embocadura per facilitar la inhalació en pacients amb dificultats respiratòries. Aquest fet juntament a altres com són les diferències en quant a la dosi administrada i el radiofàrmac usat, així com les dimensions de les sales i els sistemes d'extracció d'aire, implica que cada estudi bibliogràfic exemplifiqui una situació particular. No obstant, aquestes possibles variacions en l'execució del procediment no van causar gran variabilitat en els nivells d'activitat d'aquest radionúclid en aire en els diferents estudis existents a la bibliografia que es troben en l'ordre de kBq/m³ [79,83,113]. Per exemple, en l'estudi recent publicat per Brudecki i col. [79] es van administrar entre 400 i 500 MBq d'una dispersió ultrafina de ^{99m}Tc encapsulat en partícules de carboni i en aquest cas, la ventilació, la perfusió i l'adquisició de la imatge tenien lloc en la mateixa sala. Els resultats d'activitat obtinguts en mostrejar aire un dia abans de realitzar-se el procediment de diagnòstic van mostrar un fons radioactiu constant d'entre 0,1 i 0,2 kBq/m³. Quan tenia lloc el procediment, l'activitat en la sala d'adquisició de la imatge va incrementar fins arribar a obtenir una activitat màxima de $6,1 \pm 0,5$ kBq/m³ i va disminuir ràpidament degut a l'intercanvi d'aire mitjançant el sistema d'extracció de la sala i l'obertura de les portes de la mateixa. En el mateix estudi es va corroborar la dispersió del radionúclid ja que es va detectar ^{99m}Tc en la sala adjacent a la sala d'adquisició de la imatge, essent el nivell d'activitat $0,85 \pm 0,07$ kBq/m³.

Amb l'objectiu de disminuir o eliminar la presència d'aquest radionúclid en aire han sorgit estudis en la literatura els quals han proposat diferents estratègies o mesures de protecció [113,116]. En aquest sentit, Avison i col. [116] van regular el flux d'aire d'entrada en el sistema de ventilació en funció de les capacitats respiratòries del pacient per tal d'evitar pèrdues del radioaerosol per les juntes del mateix i van aconseguir disminuir la presència de ^{99m}Tc en aire un 64 % en comparació amb la tècnica habitual. Recentment, també s'han aplicat altres enfocats basats en la implementació de sistemes de succió mòbils situats sobre el pacient i equipats amb filtres HEPA 13 i de carbó actiu [113].

Malgrat l'aplicació d'aquest sistema, els autors van continuar detectant contaminació en l'aire en el 71 % dels procediments realitzats.

A banda del ^{131}I i del $^{99\text{m}}\text{Tc}$, els dos radionúclids emissors γ detectats habitualment en l'ambient dels departaments de MN, en un estudi recent es plantegen els possibles riscos associats a l'ús del ^{223}Ra . Cal remarcar que encara hi ha poques referències bibliogràfiques d'aquest últim, i en general en matèria de protecció radiològica d'emissors α [80]. Com en el cas del $^{99\text{m}}\text{Tc}$, la presència en aire del ^{223}Ra no és a causa de la seva volatilitat ja que té una pressió de vapor baixa, sinó a la possible generació de radioaerosols en les diferents etapes de la preparació de la dosi i de la injecció. En aquest sentit, en l'estudi de Scholl i col. [119] es va determinar l'activitat de ^{223}Ra en diverses mostres d'aire de la sala d'administració i de l'interior d'una cabina de flux laminar quan es va administrar una activitat mitja de $4,3 \text{ MBq}$ de $^{223}\text{RaCl}_2$ per pacient per al tractament del càncer de pròstata amb metàstasi òssia. D'entre totes les mostres analitzades, només es va detectar la presència d'aquest radionúclid en l'aire de l'interior de les campanes de flux laminar, a nivells d'activitat de $3,4 \cdot 10^{-4} \text{ Bq/L}$, fet que va indicar que el risc de contaminació via inhalació en aquest cas era molt baix.

D'altra banda, tal i com va estudiar Yamamoto i col. [80], l'impacte radiològic del ^{223}Ra sobre els treballadors també podria ser degut a la presència dels seus descendents emissors α , el ^{211}Pb i el ^{211}Bi . Segons la cadena de decaïment, el ^{223}Ra decau a ^{219}Rn , el qual és exhalat pels pacients i es transforma ràpidament en els descendents esmentats degut al seu curt període de semidesintegració, 3,94 segons. Els autors van utilitzar dues metodologies qualitatives per discriminar si l'emissió α detectada en l'aire provenia dels descendents del ^{222}Rn , el ^{214}Po i el ^{218}Po , presents de manera natural a la sala, o dels descendents del ^{219}Rn , el ^{211}Pb i el ^{211}Bi , presents degut a l'exhalació del pacient després de l'administració del ^{223}Ra . Finalment van concloure que durant l'estada d'un pacient tractat a la sala hi havia un augment dels descendents del ^{219}Rn , i recomanen per tant realitzar una ventilació adequada per minimitzar l'exposició interna del personal mèdic.

En resum, la revisió bibliogràfica realitzada fins ara deixa constància de la presència de radionúclids mèdics tant en mostres d'aire com en mostres de superfície i mostres biològiques procedents de l'ambient de treball d'un departament de MN. Aquests resultats són útils tant per confirmar la possible contaminació a nivell radiològic de les diferents àrees o individus com per avaluar l'exposició dels treballadors implicats en les

tasques de MN així com per valorar les mesures de protecció radiològica existents o la possible aplicació d'altres.

1.2.2. Radionúclids mèdics en plantes de tractament d'aigua

Tal i com s'ha explicat en la Secció 1.2, les descàrregues dels efluent radioactius procedents dels laboratoris dels departaments de MN juntament amb les excretes dels pacients als quals se'ls ha administrat radiofàrmacs són les dues vies mitjançant les quals els radionúclids mèdics poden arribar a les EDARs. Una manera d'avaluar les descàrregues radioactives d'un centre hospitalari que s'utilitza en el Regne Unit és mitjançant el percentatge de l'activitat administrada als pacients que pot arribar al sistema de clavegueram públic, l'anomenat factor d'excreció. Aquests factors depenen del radiofàrmac utilitzat i de la fisiologia del pacient. S'utilitzen per determinar els límits apropiats de descàrrega dels centres hospitalaris i demostrar el compliment dels mateixos, per avaluar l'impacte radiològic i per proporcionar informació sobre les descàrregues anuals dels centres [120]. A continuació es detallen alguns d'aquests factors, els quals es poden classificar segons l'ús del radiofàrmac. En aquest sentit, alguns dels factors d'excreció que fan referència a radiofàrmacs terapèutics són: a) 100 % per Na^{131}I usat en càncer de tiroides, b) 60 % per Na^{131}I usat per tirotoxicosis i c) 90 % per ^{131}I -MIBG usat en tumors neuroendocrins. D'altra banda, alguns factors d'excreció relacionats amb radiofàrmacs de diagnòstic són: a) 6 % per Technegas usat en ventilacions de pulmó, b) 77 % per $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -DTPA en aplicacions renals, c) 90 % per ^{111}In en forma d'anàleg a la somatostatina i 100 % pel mateix radionúclid en totes les altres formes i d) 30 % per al ^{67}Ga en forma de citrat de gal·li.

Tot i que els centres hospitalaris vetllen per minimitzar i evitar les descàrregues d'efluent líquids radioactius, els diferents radionúclids mèdics emprats en MN poden arribar a les EDARs tal i com a quedat palès en els diferents estudis de la literatura que, a més, inclouen una avaluació de la radioactivitat i de l'impacte que aquesta ocasiona [121–123]. És el cas, per exemple, de l'informe publicat per Avila i col. [121] en el qual es va recopilar informació sobre l'ús de radionúclids i es va realitzar una estimació dels nivells d'activitat de ^{32}P , ^{90}Y , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{111}In , ^{123}I , ^{131}I i ^{201}Tl en les descàrregues que reben les EDARs de Suècia que estan directament influenciades per un centre mèdic. En general, s'han dut a terme estudis de recerca evidenciant la presència d'aquests radionúclids en EDARs arreu

del món [90,124–126]. En aquests treballs, en general, es va fer èmfasi sobre les mostres de fangs ja que els radionúclids tendeixen a acumular-s'hi i aquestes poden ser utilitzades com un indicador dels materials radioactius descarregats al sistema de clavegueram [91]. A més, podria ser necessària la seva caracterització radiològica per tal d'avaluar els riscos associats a una possible exposició dels treballadors de l'EDAR, així com per tenir la seguretat de que aquests fangs es puguin reutilitzar com a fertilitzant o ser incinerats sense suposar cap risc per a la salut de la població [127].

Recentment estan sorgint treballs en els que s'estudia, a part de la presència de radionúclids mèdics en mostres d'EDAR, l'efecte que poden tenir diversos factors sobre els nivells d'activitat determinats en aquest tipus de plantes [90,128]. En aquest sentit, Mulas i col. [90], van determinar la presència de ^{67}Ga , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{111}In , ^{123}I i ^{131}I en els efluent d'entrada i de sortida i en els fangs de 7 EDARs de l'àrea metropolitana de Barcelona, entre les quals hi ha una gran variabilitat en els resultats. Això es deu a les diferències en quant a la quantitat d'efluents radioactius que reben i a les dimensions de les plantes de tractament d'aigua. Els autors van comprovar que un dels factors que afectaven l'activitat dels radionúclids en les mostres d'EDAR era l'edat dels fangs. Tenint en compte que el període de semidesintegració dels radionúclids detectats variava entre 6 hores i 8 dies els autors diferenciaven entre dues situacions. La primera quan les edats del fang de l'EDAR variaven entre 2 i 7 dies, fet que evitaria el decaïment dels radionúclids durant el procés de tractament obtenint un fang deshidratat amb una alta activitat, especialment en ^{131}I , ja que la disminució de la seva activitat inicial és tan sols del 28 %. D'altra banda, en les EDARs amb edats de fang llargues, d'entre 37 i 49 dies, es reduïa l'activitat de quasi tots els radionúclids al voltant d'un 99 %. Un altre factor que van tenir en compte era el temps de retenció hidràulica que variava entre 1 i 2 dies durant els quals el percentatge que va disminuir el ^{131}I degut al decaïment durant el tractament dels efluent de sortida era del 9 % i el del $^{99\text{m}}\text{Tc}$, del 95 %.

De la mateixa manera, Zannoni i col. [128] van estudiar l'impacte de factors antropogènics en l'activitat de ^{131}I en 17 EDARs de l'est d'Itàlia. Aquests autors van concloure que la freqüència de detecció dels radionúclids en mostres de fangs es podia correlacionar directament amb la densitat de població (persones/km²). A més, van mostrar una correlació negativa entre l'activitat dels radionúclids i la població equivalent, donat que aquest és un factor que s'utilitza per al disseny d'una EDAR i estava relacionat,

per tant, amb l'edat dels fangs. Així, una EDAR dissenyada per una població equivalent elevada implica tenir edats dels fangs relativament llargues i per tant les activitats seran reduïdes degut al decaïment.

Tanmateix, les mostres procedents d'ETAPs podrien estar radiològicament influenciades degut a la proximitat entre la captació d'aigua d'aquestes i les descàrregues radioactives de les EDARs influenciades per centres mèdics. En aquest sentit, Mulas i col. [129] van reportar la presència de ^{131}I en mostres de fang, arena i carbó actiu granular d'una ETAP de l'àrea metropolitana de Barcelona. Les mostres de fang deshidratat són les que van presentar unes activitats més elevades, amb valors d'entre 29 i 36 Bq/kg. En aquesta EDAR, aquestes mostres de fang estan sotmeses a un procés d'atomització, durant el qual l'interval d'activitat de ^{131}I que es va determinar era inferior a 11 - 16 Bq/kg. Els autors van atribuir aquest fet al període de semidesintegració del ^{131}I i a la possibilitat d'una volatilització parcial d'aquest radionúclid durant aquest procés.

Tal i com s'ha pogut observar fins ara, els estudis exposats en aquesta revisió bibliogràfica se centren en la mesura de nivells d'activitat total de radionúclids, una informació important per caracteritzar des d'un punt de vista radiològic les mostres d'aquestes instal·lacions. No obstant, també hi ha estudis on l'objectiu és, a més, adquirir coneixements sobre la mobilitat, el transport, la transferència i el comportament dels radionúclids mèdics en els diferents compartiments d'una EDAR, principalment del ^{131}I donat que és el que té el període de semidesintegració més llarg. Per això és convenient saber quines espècies d'aquest radionúclid hi són presents i com estan distribuïdes fent ús d'anàlisis d'especiació, definits com "l'activitat analítica de fraccionar, aïllar i quantificar una o més espècies individuals d'un radionúclid en una mostra" [130].

En aquest sentit, l'especiació del radioisòtop mèdic ^{131}I en mostres d'EDAR amb l'objectiu de conèixer la seva distribució ha estat estudiada recentment, mitjançant un procediment d'extracció de dos passos. Aquest treball va servir *a posteriori* per realitzar un model compartimental que va permetre predir el comportament del ^{131}I , i probablement altres radionúclids, en una EDAR [131].

1.3. Determinació de radionúclids mèdics en mostres ambientals i biològiques

Tal i com s'ha introduït en les seccions anteriors, la presència de radionúclids mèdics en els ambients de treball dels departaments de MN així com en l'exterior d'aquestes instal·lacions (sistema públic de clavegueram, EDARs i ETAPs i medi ambient) ha estat un tema d'interès en els últims anys degut a l'ús creixent de radiofàrmacs en l'àmbit de la MN.

En aquest context, hi ha una gran varietat d'estudis publicats fins la data i que estan relacionats amb la determinació d'aquests radionúclids en mostres ambientals i biològiques recollides en les zones prèviament mencionades. Aquests estudis estan enfocats en quantificar els radionúclids i per aquest motiu és important desenvolupar o millorar metodologies que ho permetin.

En aquest sentit, durant el transcurs de la redacció de la present Tesi Doctoral, s'ha considerat adient escriure un article de revisió bibliogràfica centrat en exposar les últimes tendències en quant al desenvolupament de mètodes per a la determinació de radionúclids mèdics en mostres ambientals i biològiques, publicats en la literatura en l'interval des de 2007 fins 2019. En aquest article es discuteixen de manera crítica les diferents estratègies de mostreig i pretractament publicades en aquest període. Finalment, també es comenten els nivells d'activitat que els diferents autors han pogut quantificar en les mostres analitzades. Aquest article duu per títol *Occurrence of and radioanalytical methods used to determine medical radionuclides in environmental and biological samples. A review* i ha estat publicat en la revista *Journal of Environmental Radioactivity*. En la Secció 1.3.1 de la present Tesi Doctoral s'adjunta una còpia de la publicació esmentada.

Posteriorment a la publicació d'aquest article i degut a que aquest és un tema d'interès per a la comunitat científica s'han publicat nous treballs relacionats amb aquest àmbit.

En referència a les mostres d'aire, Brudecki i col. i Scholl. i col van publicar articles enfocats en la determinació de ^{99m}Tc [79] i ^{223}Ra [119] en l'ambient de l'interior d'un departament de MN, respectivament. En la Taula 1.2 es mostra un resum de les

condicions dels mètodes analítics emprats en aquests estudis. En tots dos casos es va fer ús d'un mostrejador actiu de baix cabdal equipat amb a) filtres de clorur de polivinil en el cas del ^{99m}Tc , ja que tenen una eficiència de col·lecció de fins al 97% i b) filtres de membrana de 37 mm i 0,8 μm de mida de porus en el cas del ^{223}Ra . La detecció d'ambdós radionúclids es va realitzar mitjançant un detector de germani d'alta puresa (HPGe, en anglès *High Purity Germanium detector*), a nivells de kBq/m^3 en el cas del ^{99m}Tc (sala d'administració) i d'entre $2,4 \cdot 10^{-4}$ i $3,4 \cdot 10^{-4}$ Bq/l en el cas del ^{223}Ra (només dins de les campanes de flux laminar on es prepara el radiofàrmac). Tot i que el ^{223}Ra també es pot analitzar per espectrometria α , la seva mesura per espectrometria γ requereix menys pretractament de mostra i per tant s'inverteix menys temps, un factor important degut al curt període de desintegració d'aquest radionúclid que és de 11,4 dies [89].

Taula 1.2. Condicions dels mètodes analítics usats per determinar radionúclids mèdics en mostres d'aire de l'interior del departament de MN.

Isòtop	Mètode de mostreig		Detector	AMD [Bq/m ³]	Lloc de mostreig	Activitat [Bq/m ³]	Ref.	
	Tipus	Flux [m ³ /h]						Suport
^{99m}Tc	AS - LVS	0,6	Filtre Petryanov FPP-15-1,5	HPGe	n.r.	Sala d'adquisició Sala de control	99 - $6,1 \cdot 10^3$ 100 - 200	[79]
		0,2	Filtre de membrana			n.r.	Durant la preparació, transport i administració	$< 9,1 \cdot 10^{-4}$ (Bq)
^{223}Ra	AS - LVS	n.r.	n.r.	HPGe	n.r.	Dins campana de flux laminar	$2,4 \cdot 10^{-4}$ - $3,4 \cdot 10^{-4}$ (Bq/L)	[119]
						Sala d'administració	$< 11,5 \cdot 10^{-4}$ (Bq/L)	

AS Mostreig actiu
 LVS Mostrejador de baix cabdal
 n.r. no reportat

D'altra banda, Coma i col. [132] van reportar l'ús d'un sistema automatitzat (*openview automated modular separation system, OPENVIEW-AMSS*) combinat amb reïnes plàstiques d'escintil·lació (*plastic scintillation resin, PSr*) per a la determinació de ^{99}Tc en mostres d'aigua de riu i de mar, les condicions del qual es resumeixen en la Taula 1.3. Els autors van afirmar que el fons, el rendiment, l'eficiència de detecció i la posició de l'espectre són paràmetres comparables amb la versió manual del mateix mètode. No obstant, l'automatització redueix la càrrega de feina de l'analista i minimitza la manipulació de productes químics i el risc associat.

Taula 1.3. *Condicions dels mètodes analítics usats per determinar radionúclids mèdics en mostres d'aigua superficial.*

Isòtop	Mètode de mostreig	Pretractament de la mostra	Detector	AMD	Activitat	Ref.
⁹⁹ Tc	Mostres puntuals	50 mL mostra + 0,5 mL H ₂ O ₂ 30% Separació automàtica amb OPENVIEW-AMSS	LSC	0,15 Bq/L	n.r.	[132]

Finalment, la comunitat científica continua treballant en estudis enfocats a la protecció radiològica dels treballadors envers l'exposició a ²²³Ra [119] i a ¹³¹I [133]. Scholl i col. van enfocar els seus estudis en la determinació de ²²³Ra principalment femtes ja que és la via predominant d'excreció d'aquest radionúclid [119]. El mètode emprat, les condicions del quan es mostren en la Taula 1.4, va consistir en l'anàlisi per espectrometria α (el pretractament no està especificat en l'estudi) [119]. L'activitat mínima detectable (AMD), $8,3 \cdot 10^{-2}$ Bq, va ser inferior que la reportada en altres estudis en què incineraven la mostra i la mesura es realitzava mitjançant espectrometria γ , 0,3 Bq [89]. Seguint amb la determinació de radionúclids en mostres biològiques, Esparza i col. [133] van publicar recentment un estudi on es va presentar un nou mètode d'anàlisi de ¹³¹I. Aquest es va basar en la tècnica de flux *lab-on-valve* (LOV) i es va fer ús d'una reïna d'intercanvi aniònic (reïna Cl) per extreure aquest radionúclid de mostres d'orina i saliva, així com també de mostres de residus hospitalaris (Taula 1.4). Aquest mètode presenta múltiples avantatges: a) s'aïlla l'analit i es neteja la matriu de possibles interferents, b) el canvi de columna, no reutilitzable, és automatitzat c) la detecció es duu a terme mitjançant escintil·lació líquida, d) els temps de tractament mostra i detecció són relativament ràpids, (6 hores aproximadament en total) i e) s'obtenen recuperacions elevades i resultats similars als obtinguts per espectrometria γ .

Taula 1.4. *Condicions dels mètodes analítics usats per determinar radionúclids mèdics en mostres biològiques.*

Isòtop	Mostra	Mètode de mostreig	Pretractament de la mostra	Detector	AMD	Activitat	Ref.
²²³ Ra	Femtes	24 h	n.r.	Espectrometria α	$8,3 \cdot 10^{-2}$ Bq	$< 8,3 \cdot 10^{-2}$ Bq	[119]
¹³¹ I	Orina Saliva	-	Ajustar a 1 mol/L amb H ₂ SO ₄ Sistema automàtic LOV + Reïna d'intercanvi aniònic	LSC	0,05 Bq	n.r.	[133]

n.r. no reportat
 LOV Lab-on-valve

**1.3.1. Occurrence of and radioanalytical methods used to determine
medical radionuclides in environmental and biological samples.
A review**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

Occurrence of and radioanalytical methods used to determine medical radionuclides in environmental and biological samples. A review

J. Martínez, T. Baciú, A. Peñalver, C. Aguilar, F. Borrull*

Departament de Química Analítica i Química Orgànica, Universitat Rovira i Virgili
Unitat de Radioquímica Ambiental i Sanitària (URAI), Consorci d'Aigües de Tarragona
(CAT), Carretera Nacional 340, Km. 1094, 43895 L'Ampolla, Tarragona, Spain

*Corresponding author: francesc.borrull@urv.cat

Abstract

Medical radionuclides are widely used in nuclear medicine practices today. Their production, handling and administration have different impacts on the environment and society due to the radioactive waste generated. Over recent years authors have taken an interest in the monitoring and safe disposal of this radiopharmaceutical waste, mainly in environmental and biological samples, and consequently a variety of radioanalytical methods for these matrices have been developed. The present review aims to outline the state of the art and the latest trends reported in the literature from 2007 to the present, focusing on the occurrence and determination of medical radionuclides in environmental and biological samples. Special attention is given to critically discussing the strengths and weaknesses of the different steps involved in determining medical radionuclides in these types of matrices. The methodologies presented are accompanied by examples.

Keywords: *Medical radionuclides / Air / Urine / Waste water / Sewage sludge / Sediments*

1. Introduction

Nuclear medicine (NM) is a branch of medicine that uses non-encapsulated or unsealed radiopharmaceuticals to diagnose and treat various diseases. These radioactive compounds comprise a specific organic molecule labelled with a radionuclide. The radioisotopes used need to be selected taking into account a number of ideal requirements such as a) easy availability, b) relatively short effective half-life, and, depending on their final application, i.e. therapy or diagnostics, c) the type of radiation emitted. **Table 1** lists the most commonly used radionuclides for diagnosis and therapy, with ^{99m}Tc and ^{131}I being the most widely administered for these purposes (Chain and Illanes, 2015; Orsini et al., 2010; Qaim, 2017; Saha, 2004; Zimmermann, 2006).

The handling of these unsealed radionuclides – as far as storage of radiation sources, internal transportation, production, preparation of radiopharmaceuticals and administration to patients are concerned – results in the generation of radioactive waste. Waste containing short half-life radioisotopes can be classified in a number of ways, such as a) airborne waste, b) liquid radioactive waste and c) solid radioactive waste, depending on the radionuclide itself, its use and its chemical and physical forms. All these types of waste may potentially be

present not only in NM department areas but also outside these medical facilities due to hospital and out-patient discharges (ARPANSA, 2008; Krawczyk et al., 2013; Ravichandran, 2017). Waste management is of the utmost importance since medical staff and the general public could potentially be exposed to external or internal radiation. Thus, the determination of medical radionuclides in environmental and biological samples originating from NM practices is a matter of concern for various researchers due to their increased use. It is therefore necessary to work continuously to develop monitoring methods aimed at improving the evaluation of possible occupational intake and the assessment of possible worker exposure.

The aim of this review is to present recent advances in the methodologies used to determine medical radionuclides in environmental and biological samples, from 2007 to the present. It includes descriptions of the different approaches presented in the literature aimed at determining these kinds of radionuclides in several types of matrices and a detailed discussion of the main advantages and drawbacks of the strategies reported. A number of examples are then given to illustrate current trends in the strategies reported in the literature, focusing especially on collection, pretreatment and measurement. Finally, the radiological

content of the samples analysed are presented in terms of activity concentrations.

The review is divided into two parts including associated up-to-date tables. The first focuses on those radionuclides present in environmental samples: a) air samples from inside the NM department work environment, which are used to assess the radiation hazard to exposed medical staff, and b) samples from areas surrounding a medical centre, such as sewage, wastewater treatment plant (WWTP) samples, surface water or sediments and biota, which are frequently analysed to monitor unsealed liquid radioactive waste from hospitals and its impact on the environment. Such discharges are released into the sewage system a) directly as controlled disposal, or b) after decay in abatement systems, although there is no common disposal strategy for the European Union (European Commission, 2000; Janssens et al., 2013; Petrucci and Traino, 2015). Patients' home excretions also contribute to the discharges that should be taken into account (Andrés et al., 2011; Barquero et al., 2008a, 2008b). The second part deals with biological samples, which can come from a) medical staff, these being used to evaluate the related committed effective dose at which they can be exposed, and b) treated patients, these being useful for assessing the radiation

safety of family and medical workers helping these patients. One of the most commonly analysed biological samples is urine, since this is the main excretory pathway from the human body (International Atomic Energy Agency (IAEA), 2018). However, there are other biological samples that are also of interest, such as the air exhaled by patients, saliva and skin swabs, which are also taken into consideration in the present review (Castellani et al., 2013).

2. Environmental samples: radioanalytical methods

As explained in the Introduction, the medical radionuclides used in NM departments are usually present in environmental samples because of their handling and administration, and consequently they can be found in the waste generated. It is for this reason that over the past twelve years there has been much interest in their determination. The following sections (2.1 and 2.2) contain a detailed discussion focusing on the strengths and limitations of the analytical methods proposed in the literature for this purpose. The most relevant papers published over this period as regards indoor air samples are summarized in **Table 2**, which shows the specific collection, pretreatment and measurement strategies commonly applied with these types of sample, along with the radiological content in

Table 1. Usual radionuclides used for diagnostics and therapy, indicating their type of emission and half-life (Biersack and Freeman, 2007).

Use	Type of emission	Radioisotope	T _{1/2}
Diagnostic	γ	⁶⁷ Ga	3.26 d
		^{99m} Tc	6.0 h
		¹¹¹ In	2.83 d
		¹²³ I	13.10 h
		²⁰¹ Tl	73.10 h
	β^+	¹¹ C	20.48 min
		¹³ N	9.97 min
		¹⁵ O	2.04 min
		¹⁸ F	109.74 min
	Therapy	β^-	³² P
⁸⁹ Sr			50.50 d
¹³¹ I			8.00 d
¹⁸⁶ Re			3.70 d
α		²²³ Ra	11.44 d
Auger electron		⁶⁷ Ga	3.20 d

terms of activity concentrations of the different radionuclides found. All this information is also presented in **Tables 3** and **4**, but, referring to outdoor liquid and solid samples respectively. Generally speaking, the radionuclides most frequently found in all these types of sample are a) ¹³¹I, because of its use in thyroid disease treatment and its highly volatile nature, and b) ^{99m}Tc, due to its administration in radioaerosol form in diagnostic treatments. Other short half-life emitters such as ¹⁸F, ²²³Ra and ¹³³Xe have also been determined in indoor air samples.

2.1. Indoor air samples

In the recent literature, one of the researchers' main concerns is the analysis of air samples from NM department work environments as part of internal dose assessment programmes. In general, the analytical procedures presented in published studies focusing on the quantification of different radionuclide activities in these samples are quite similar and commonly involve two steps: a) sample collection and b) measurement.

The most usual strategies applied for air collection to determine the most widely used medical radionuclides are based on active sampling (AS) (Brudecki et al., 2018; Carneiro et al., 2015; Damien et al., 2015; Ferdous et al., 2017; Ferrand et al., 2010; Hoi et al., 2017, 2016; Jiemwutthisak et al., 2012; Kopisch et al., 2011; Leners et al., 2011; Martínez et al., 2019a; Mietelski et al., 2005; Schomäcker et al., 2017), passive sampling (PS) (Jiménez et al., 2012; Mróz et al., 2018) and *in situ* monitoring (De Massimi et al., 2017; Giardina et al., 2015; Kawase et al., 2015; Suhariyono and Bunawas, 2015; Yamamoto et al., 2018).

In the case of AS, different filter media have been used depending mainly on the radionuclide to be determined. Regarding ^{131}I , the selection of materials depends on the form in which this radionuclide is present in the air. Particulate filters are used to retain the elemental or different iodine compounds associated with the particles, while a wide range of solid adsorbent surfaces are used to trap ^{131}I , such as gaseous molecular iodine, organic and inorganic compounds (Schomäcker et al., 2017). A review was recently published providing the main advantages and drawbacks of various porous materials used to extract the radioactive iodine present in air samples (Huve et al., 2018). Of the different materials used to collect the ^{131}I present

in indoor air samples, the most commonly used is activated charcoal (AC) (Brudecki et al., 2018; Carneiro et al., 2015; Damien et al., 2015; Hoi et al., 2017, 2016; Jiemwutthisak et al., 2012; Kopisch et al., 2011; Mietelski et al., 2005; Schomäcker et al., 2017). It has been reported that, due to its physical characteristics such as high surface area and pore volume and size (Nandanwar et al., 2016), AC is capable of retaining ^{131}I gaseous fraction. Other impregnation substances have also been used to improve the adsorption capacity of this material (González-García et al., 2011; Gourani et al., 2014). González-García et al. (2011), for example, reported that triethylene-diamine (TEDA) improves AC methyl iodide affinity by forming stable ammonium salts. In the case of $^{99\text{m}}\text{Tc}$, the most commonly used filter materials are paper filters (Ferdous et al., 2017; Ferrand et al., 2010), borosilicate fibre filters (Martínez et al., 2019a) and HEPA H14 filters (Bombardier et al., 2012). The reported papers demonstrate that all these materials are capable of trapping 0.1 - 0.3 micron particles with an efficiency as high as 99% (Ferrand et al., 2010; Martínez et al., 2019a).

The active sampling collection methodologies also vary according to the operating flow rate applied. In this regard there are strategies based on low volume (LVS) and high volume samplers (HVS). The sampling approaches based

on LVS are the most widely employed, and noteworthy in this group are personal air samplers and static air samplers (**Figure 1, a** and **b** respectively) (Carneiro et al., 2015; Damien et al., 2015; Ferrand et al., 2010; Hoi et al., 2017, 2016; Jiemwutthisak et al., 2012; Kopisch et al., 2011; Leners et al., 2011; Martínez et al., 2019a; Schomäcker et al., 2017). In both cases researchers collect air samples at approximately 1.5 m above the floor to simulate the breathing zone (Brudecki et al., 2018; Ferrand et al., 2010; Hoi et al., 2017, 2016; Jiemwutthisak et al., 2012; Martínez et al., 2019a), following IAEA (1999) recommendations. Regarding personal air samplers (**Figure 1, a**), these are usually used to collect representative samples of occupational inhaled air in order to estimate individual ^{131}I intake (European Commission, 2018), and the flow rates at which they usually operate are below $0.2 \text{ m}^3/\text{h}$ (Carneiro et al., 2015; Jiemwutthisak et al., 2012; Kopisch et al., 2011). Carneiro et al. (2015) recently used this type of sampler at a flow rate of $0.06 \text{ m}^3/\text{h}$ to collect air samples from above a hand-made AC sandwich filter in a radiopharmacy laboratory which was capable of assessing the internal dose received due to the radionuclide inhalation mentioned earlier. In contrast, static air samplers (**Figure 1, b**) working at flow rates of $2.0 \text{ m}^3/\text{h}$ and $4.2 \text{ m}^3/\text{h}$ are commonly used to monitor air conditions in the workplace (Damien et

al., 2015; Hoi et al., 2017, 2016; Schomäcker et al., 2017). For example, LVS have been used by Schomäcker et al. (2017) as an effective tool for evaluating the ^{131}I retention capability of fume hoods in NM facilities and for determining and distinguishing the ^{131}I compound present in air. Nowadays European standard EN 14175 (2004) tests the escape of hazardous agents from fume hoods, but the cited study suggests that, according to the air measurements taken, this standard is not sensitive enough to properly evaluate protective function relating to radioactive iodine.

HVS (**Fig. 1, c**) has recently been introduced as a sampling methodology, working at flow rates of between approximately $30.0 \text{ m}^3/\text{h}$ and $50.0 \text{ m}^3/\text{h}$ (Brudecki et al., 2018; Ferdous et al., 2017). The main advantage of using HVS rather than LVS is the relatively short collection time involved, which enables a greater amount of air to be sampled, making it possible to take a considerable number of samples from different locations within a short period of time. However, LVS based methodologies are extensively used especially for the ease with which their equipment can be handled and for their portability compared to methodologies based on HVS.

As far as the detection system is concerned, various radiometric detec-

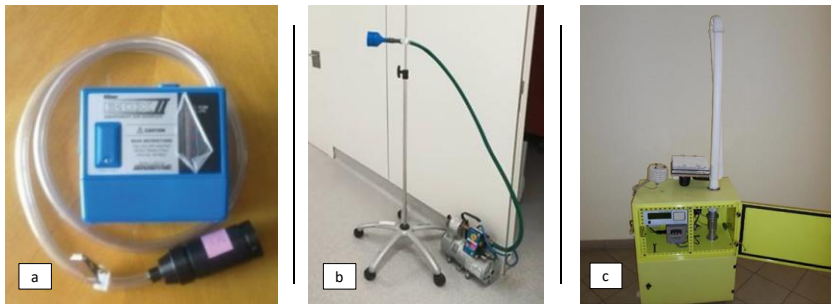


Figure 1. Active sampling equipment. a) Personal air sampler. Reproduced from (Jiemwutthisak et al., 2012); b) Static air sampler. Personal image; c) High volume sampler. Reproduced from the open access study (Brudecki et al., 2018) (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

tors have been used to quantify ^{99m}Tc and ^{131}I on active sampling filter media, but the usual choice is gamma-ray spectrometry. High-purity germanium detectors (HPGe) are the most usual detection technique employed in the literature (Brudecki et al., 2018; Carneiro et al., 2015; Ferdous et al., 2017; Hoi et al., 2017, 2016; Martínez et al., 2019a; Mietelski et al., 2005). Thallium-activated sodium iodide crystals (NaI(Tl)) have been also used in some cases (Damien et al., 2015; Jiemwutthisak et al., 2012; Schomäcker et al., 2017). For both types, the filter media require minimum handling before measurement. In addition, the particulate filter and the solid adsorbent materials used for sampling can be measured together, as long as the aim of the measurement is to quantify the total ^{131}I activity in air (Carneiro et al., 2015; Jiemwutthisak et al., 2012; Schomäcker et al., 2017). However, other

researchers prefer an independent measurement so as to be able to differentiate between and quantify the activity of various forms of ^{131}I in the atmosphere through their specific adsorption in different materials (Brudecki et al., 2018; Ferdous et al., 2017; Hoi et al., 2017, 2016; Mietelski et al., 2005). Using these strategies, as can be observed in **Table 2**, a number of different authors in the literature have found the highest ^{131}I activity concentration in the gaseous fraction (Brudecki et al., 2018; Mietelski et al., 2005). When comparing the results of the different studies in terms of activity concentrations there is much variability, which can be explained by differences in the NM departments themselves and their own particular ways of administering doses to patients, among other reasons. The presence of ^{131}I in the air is high in places where high concentrations of this radionuclide are

produced, handled and administered, as would be expected (Brudecki et al., 2018; Carneiro et al., 2015; Damien et al., 2015; Ferdous et al., 2017; Hoi et al., 2017, 2016; Jiemwutthisak et al., 2012). The activity concentrations found in these areas ranged from 32 Bq/m³ (Jiemwutthisak et al., 2012) to 7,563.8 Bq/m³ (Damien et al., 2015). There is also a wide dispersion in the results for ^{99m}Tc in air samples, since each medical centre uses different doses and different tracer molecules. Generally speaking, the highest activity concentrations have been found in the administration room, where the radioaerosol is produced for *in situ* administration (Ferrand et al., 2010; Martínez et al., 2019a). Leners et al. (2011) found the presence of ^{99m}Tc here at levels of 7 - 191 Bq/m³ despite the application of protection measures such as portable filtration units installed above the patient and the use of FFP2 face masks by the patient and medical staff. Martínez et al. (2019a) recently determined the occurrence of this radionuclide in other areas of an NM department such as the corridor and the gamma camera room at levels of 2.4·10⁴ - 5.4·10⁴ Bq/m³ and 360 - 1,470 Bq/m³ respectively. This occurred during the performance of a diagnostic treatment when, due to the generation of a radioactive aerosol, it could have easily spread throughout the NM environment.

PS is an alternative sampling strategy

used for determining radionuclides in air, i.e. ¹³¹I, and is another way of estimating this radionuclide's contribution to the effective occupational dose. There is a dearth of literature that uses this approach (Jiménez et al., 2012; Mróz et al., 2018) even though it has several advantages over AS insofar as it is a) cheaper, b) easy to handle, c) noise-free, d) unobtrusive while sampling, and e) requires no electrical current. Passive sampling is based on the deposition of the ¹³¹I present in indoor air onto AC, which can be contained in commercial PicoRad™ canisters (commonly used for ²²²Rn collection) (Jiménez et al., 2012). Recently a pilot study performed by Mróz et al. (2018) tried to increase the affinity of AC for radioactive iodine species by impregnating the porous surface with KI or NaOH, since they expected that trapping efficiency would be improved with these reagents. However, the authors reported that further work needed to be done in this area because the strategy was unsuccessful due to an unexpected reduction in the AC active surface.

One of the major drawbacks of these two studies is that the canisters are exposed for a lengthy time, which varies from three days (Jiménez et al., 2012) to one week (Mróz et al., 2018). The results obtained represent time-weighted average concentrations. With this sampling approach it is not possible to detect ¹³¹I activity concentration

fluctuations in indoor air samples during the sampling time. The determination of this radionuclide in PS supports has been performed using the liquid scintillation technique (LSC) (Jiménez et al., 2012) and by HPGe (Mróz et al., 2018).

Continuous air sampling systems have also recently been used in the literature to monitor specific radionuclides such as ^{131}I (Suhariyono and Bunawas, 2015), ^{18}F (De Massimi et al., 2017; Giardina et al., 2015), ^{223}Ra (Yamamoto et al., 2018) and ^{133}Xe (Kawase et al., 2015). Using this strategy and depending on the detector, it is possible to obtain the radionuclide activity levels or air dose rates in real time. Continuous air sampling has a number of advantages over active and passive sampling. The sample collection and measurement steps are performed together, for instance, and the system can be managed with a laptop computer or even a smartphone. Moreover, the determination of short half-life emitters can be performed accurately using easy-to-handle equipment that can operate for long periods of time. Thus, continuous measurement can provide real time information about activity fluctuations and possible incidences of high peak activity. This sampling strategy has been applied in the literature for different purposes. One of the *in situ* monitoring applications, as illustrated in **Figure 2**, is to detect the presence of ^{18}F in the work environment

of an NM department and assess occupational exposure (De Massimi et al., 2017). Another purpose is to monitor the stack emissions of ^{131}I and ^{18}F in production centres (Giardina et al., 2015; Suhariyono and Bunawas, 2015). In all these three studies, the methods presented are quite similar, involving pumping the air sample continuously through a Marinelli beaker (shielded or not) externally coupled to a scintillation detector such as NaI(Tl) or lanthanum bromide (LaBr_3), the latter having a better resolution. The study by Suhariyono and Bunawas (2015) compared the continuous air measurements of ^{131}I present in air from a stack following an active sampling strategy using an LVS equipped with a paper filter and AC cartridges. They concluded that the continuous air sampling approach can be used instead of active sampling because it is accurate, provides immediate results, and is portable and easy to operate. However, the continuous strategy cannot distinguish the ^{131}I compounds (i.e. $\text{CH}_3^{131}\text{I}$, $^{131}\text{I}_2$ or HO^{131}I) present in the sample because of the lack of any filter media in the system to trap these separately.

Other specific continuous sampling approaches have also been applied. For instance, an electrostatic collecting-type detector was used to detect the alpha emitter daughter radionuclides of ^{119}Rn in air samples when ^{223}Ra is used thera-

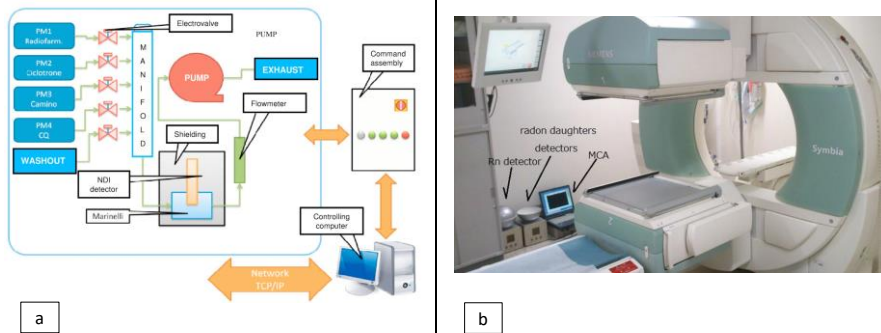


Figure 2. Examples of continuous air sampling systems. a) Air sample pumped through a Marinelli beaker externally coupled to a scintillation detector. Reproduced permission from (De Massimi et al., 2017), Copyright 2017, Elsevier; b) ^{222}Rn detector and ^{222}Rn and ^{219}Rn daughter detectors. Reproduced from the open access study (Yamamoto et al., 2018) (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

peutically (Yamamoto et al., 2018) (Figure 2). Another interesting strategy found in the literature is based on the determination of *in situ* dose rates. This method was applied during ^{133}Xe administration in a lung-ventilation scintigraphy by employing a thallium-activated caesium iodide detector CsI(Tl) equipped with a module to convert the signal to dose equivalent (Kawase et al., 2015). The results of the applied strategy, expressed as air exposure dose levels, provide useful information to guarantee the safety of the patient and medical staff.

2.2. Outdoor samples

The administration of radiopharmaceuticals as unsealed sources in NM means the generation of radioactive

effluents that reach the general sewage system, commonly discharged by one of two ways: a) from out-patients who release the excreta from home, and b) from their administration and use in medical centres whether or not they have radioactive decay tanks (Barquero et al., 2008b; Krawczyk et al., 2013). From these points the radioactive effluents can reach WWTP facilities. Once there, some radionuclides may be retained in the generated sludge, while others may be expelled into the environment (Martínez et al., 2018; Mulas et al., 2019; Palomo et al., 2010). In spite of the current good practices applied involving the reduction or elimination of radioactive waste from hospital effluents (Banerjee and Mitra, 2013; Canga Rodríguez, 2012; Sudbrock et al., 2017), various studies have

detected the presence of medical radionuclides in environmental samples from the areas surrounding medical centres (Punt et al., 2007; Sundell-Bergman et al., 2008). These samples can be classified according to their physical state as a) liquid samples such as hospital wastewater, WWTP influent and effluent waters and surface water, and b) solid samples such as WWTP sludge, sediments and biota.

In the studies reviewed, the approaches aimed at determining different radionuclides, mainly ^{131}I and $^{99\text{m}}\text{Tc}$, in liquid samples generally involve three steps: a) sample collection, b) sample pretreatment, and c) measurement.

The collection of liquid samples is usually performed using polyethylene containers and the sample type may vary depending on the aim of the study: a) 24-h composed samples, which enable the total activity discharged during a day to be studied (Fischer et al., 2009; Martínez et al., 2018; Montenero et al., 2017a; Veliscek Carolan et al., 2011), or b) spot samples, which give an idea of the activity released at a particular point in time (Cosenza et al., 2015; Gilfillan and Timmers, 2012; Hormann and Fischer, 2017; Jiménez et al., 2011b; Krawczyk et al., 2013; Malta et al., 2013; Montenero et al., 2017a, 2017b; Rose et al., 2013, 2012). In general terms, liquid samples can be classified according to their activity

concentration levels. Samples such as WWTP influent and effluent waters and hospital wastewater are directly influenced by the radioactive source (discharges from out-patients and medical centres) and usually have high activity concentration levels. Studies reported in the literature, as shown in **Table 3**, have presented activity levels ranging from a) 0.07 Bq/L to 4.4 Bq/L in WWTP influent waters, and b) 0.14 to 217.0 Bq/L in WWTP effluent waters, to c) about 3,625.0 Bq/L in hospital wastewater. These samples are not usually subject to pretreatment, although sometimes just a simple one is involved in the reported strategies (Chang et al., 2011; Cosenza et al., 2015; Fischer et al., 2009; Krawczyk et al., 2013; Martínez et al., 2018; Montenero et al., 2017a; Mulas et al., 2019; Rose et al., 2013, 2012; Smith et al., 2008; Veliscek Carolan et al., 2011). For example, Rose et al. (2012) filtered 1 L of WWTP effluent water through a 0.7 μm glass fibre filter, but this pretreatment showed no differences in terms of activity concentrations between the results obtained from the direct gamma-ray spectrometry measurement of the sample and from measurement of the filter used. In those cases reported by Jiménez et al. (2011b) and Martínez et al. (2018), other pretreatments based on silver iodide (AgI) precipitation are applied when the activity concentrations of WWTP effluent waters are in the low range of the

Table 2. A summary of reported analytical methods for determining medical radionuclides in indoor air samples.

Isotope	Sampling method		Detector	MDA [Bq/m ³]	Sampling site	Activity concentration [Bq/m ³]	Ref.
	Type	Flow [m ³ /h]					
¹³¹ I		Whatman aerosol glass filter				0.748 ^a	
		Charcoal filter impregnated with KI	HPGe	n.r.	Air above septic tank	0.0163 ^b	(Mietelski et al., 2005)
	AS - HVS	Paper filter	HPGe	n.r.	Hot laboratory	0.0064 ^b	(Ferdous et al., 2017)
		Petryanov filter FPP-15-1.5			Hot room	492 ± 4 ^a	
	AC impregnated with KI	HPGe	n.r.	Nurses station	7.2 ± 0.6 ^b 208 ± 3 ^a	8.5 ± 0.9 ^b	(Brudecki et al., 2018)
	AC sandwich	HPGe	0.016 (Bq)	Radiopharmacy laboratory	7.4 ^c		(Carneiro et al., 2015)
	Carbon impregnated cellulose filters	3x3" NaI (TI)	0.18 (Bq)	Fume hood	31.6 ± 16 ^c		(Jiemwutthitsak et al., 2012)
		2x2" NaI (TI)	0.37 (Bq)	Therapy room	31.9 ± 22.3 ^c		
	Charcoal cartridge	Well counter	n.r.	Preparation and administration room	2,400 ^a		(Kopisch et al., 2011)
	TEDA-AC cartridge	NaI (TI)	n.r.	Patient room	73.15 - 7,563.81 ^a		(Damien et al., 2015)
	TEDA-AC cartridge	HPGe	n.r.	Distilling, packing and processing and hot cell room	814.96 ± 37.18 ^a		(Hoi et al., 2017)
AS - LVS		TEDA-AC cartridge	HPGe	n.r.	Distilling room	2,580 ± 1,011.7 ^a	
				Packing room	1,986.5 ± 1,754.7 ^a		(Hoi et al., 2016)
				Hot cell room	726.4 ± 169.6 ^a		
		CPI100 (TEDA-AC)					
		GF50 (glass fiber filter)					
	4.5	2 BE110 (CdI2 on Chromorb-P)	NaI (TI)	0.1	Exhaust air from laboratory	33.36·10 ⁶ (Bq) ^{c,d}	(Schomäcker et al., 2017)
		GY-130 (silver zeolite filter)					
PS		PicoRad™	LSC	0.14	In-patient room	0.037 - 0.498 ^a	
					Dose preparation room	0.622 ^a	
					Dose administration room	0.202 ^a	(Jiménez et al., 2012)
					Shielded cell	0.516 ^a	
		PicoRad™ with Petryanov filter	HPGe	n.r.	Hot room	4.71 ± 0.82 (Bq) ^a	(Mróz et al., 2018)
					Nurses station	0.59 ± 0.36 (Bq) ^a	
Online monitoring	n.r.	-	Portable Lab ₃	n.r.	Radioisotope production stack	321.16	(Suharyono and Bunawas, 2015)

(continued on next page)

Table 2 (continued)

Isotope	Sampling method		Detector	MDA [Bq/m ³]	Sampling site	Activity concentration [Bq/m ³]	Ref.
	Type	Flow [m ³ /h]					
^{99m} Tc	AS - HVS	51	Paper filter	HPGe	n.r.	Hot laboratory	0.0042 ^c (Ferdous et al., 2017)
	AS - LVS	n.r.	Paper filter AC cartridge	γ-spectrometry	n.r.	Administration room Gammacamera room	4.6·10 ³ 1.5 (Ferrand et al., 2010)
	n.r.	n.r.	n.r.	γ-spectrometry	n.r.	Dose administration room	7 - 191 (Leners et al., 2011)
¹³¹ I	5.4	Borosilicate fibre filter	HPGe	0.028	Dose administration room Gammacamera room	2.1·10 ⁵ - 6.4·10 ⁵ 360 - 1,470 (Martínez et al., 2019a)	
	n.r.	-	Nal(Tl) with shielding	n.r.	Corridor Hot wait room Hot laboratory Hall Radiopharmacy laboratory	137 129 141 194	
	10	-	Nal(Tl) with shielding LaBr ₃ :Ce	n.r.	Radioisotope production stack	< 20 (Bq/L) (Giardina et al., 2015)	
	n.r.	n.r.	Electrostatic collecting type detector	n.r.	Imaging room	n.r. (Yamamoto et al., 2018)	
¹³³ Xe	Online monitoring	n.r.	-	Cs(Tl)	n.r.	Administration room	37 ± 2.1 μSv/h (Kawase et al., 2015)
AS	Active sampling	n.r.	a ¹³³ I gaseous fraction				
HVS	High volume sampler	n.r.	b ¹³³ I aerosol fraction				
LVS	Low volume sampler	n.r.	c ¹³³ I total activity				
PS	Passive sampling	n.r.	d ¹³³ I organic fraction				
n.r.	not reported						

Table 3. A summary of reported analytical methods for determining medical radionuclides in outdoor liquid samples.

Sample	Sampling method		Sample pretreatment	Detector	MDA [Bq/L]	Activity concentration		Ref.
	Type of sample	Volume [L]				^{99m} Tc [Bq/L]	¹³¹ I [Bq/L]	
WWTP influent waters	24-h composed	1	Addition of cellulose powder	HPGe	n.r.	1.18 - 19.0	0.17 - 0.86	(Fischer et al., 2009)
	n.r.	n.r.	-	HPGe	n.r.	0.37 - 0.98	0.33 - 3.5	(Chang et al., 2011)
	Spot	1	Ag ¹³¹ I precipitation in acidic medium Precipitation with NH ₄ OH	LSC	0.011 (Bq/kg)		0.49 - 2.6 (Bq/kg)	(Jiménez et al., 2011b)
	Spot	1	-	HPGe	0.06 - 0.08 (Bq/kg _{sw})		0.65 (Bq/kg _{sw})	(Cosenza et al., 2015)
	Spot	5	2-step iodine extraction procedure: 1- organic fraction 2- inorganic fraction 3- residual iodine fraction	HPGe	0.030 - 0.1 Marinelli 0.002 - 0.015 (PMMA dish)		5-10% AEI 70% BEI	(Hormann and Fischer, 2017)
WWTP effluent waters	24-h composed	2	2. Vacuum filtering, Ag ¹³¹ I precipitation in acidic medium, using NaOH to increase pH	HPGe	0.004 (filters)		0.07 - 0.39	(Martínez et al., 2018)
	24-h composed	5	-	HPGe	0.2 ¹³¹ I 4.9 ^{99m} Tc	< 5-50	< 0.2 - 4.4	(Mulas et al., 2019)
	n.r.	4	-	BEGe	0.2		0.25	(Smith et al., 2008)
	24-h composed	1	Addition of cellulose powder	HPGe	n.r.	0.07 - 3.89	0.04 - 0.98	(Fischer et al., 2009)
	n.r.	n.r.	-	HPGe	n.r.	< MDA	0.41 - 1.49	(Chang et al., 2011)
	Spot	1	Ag ¹³¹ I precipitation in acidic medium Precipitation with NH ₄ OH	LSC	0.011 (Bq/kg)		0.18 - 0.93 (Bq/kg)	(Jiménez et al., 2011b)
	24-h composed		Acidify sample to < pH 2 with HNO ₃	HPGe	0.1		< MDA - 4.7	(Veilscek Carolan et al., 2011)
	Grab	1	Filtering by using 47 mm 0.7 µm glass fiber filter.	LEGe	50,000 (Bq/kg) ^c		1.8 - 217 2.5 - 227 ^a 61 - 2,801 (Bq/g) ^c	(Rose et al., 2012)
	Spot	n.r.	Dry at 40°C filters overnight Vacuum filter, 47 mm 0.7 µm glass fiber filter	LEGe	0.2		0.9 - 8.1 ^a	(Rose et al., 2013)
	Spot	1	-	HPGe	0.08 - 0.9 (Bq/kg _{sw})		0 - 0.17 (Bq/kg _{sw})	(Cosenza et al., 2015)
Spot	5	2-step iodine extraction procedure: 1- organic fraction 2- inorganic fraction 3- residual iodine fraction	HPGe	0.030 - 0.1 Marinelli 0.002 - 0.015 (PMMA dish)		70 - 80% AEI	(Hormann and Fischer, 2017)	
	24-h composed	0.8	-	HPGe	0.03		0.2 - 0.5	(Montenero et al., 2017a)
	24-h composed	5	-	HPGe	0.2 ¹³¹ I 4.9 ^{99m} Tc	< 5-50	< 0.2-4.4	(Mulas et al., 2019)

(continued on next page)

Table 3 (continued)

Sample	Sampling method		Sample pretreatment	Detector	MDA [Bq/L]	Activity concentration		Ref.
	Type of sample	Volume [L]				^{99m} Tc [Bq/L]	¹³¹ I [Bq/L]	
Hospital wastewater	24-h composed		Acidify with HCl until pH 2	HPGe	0.2	0.9 - 1,789.9		(Martínez et al., 2018)
	Spot hourly	1	Addition of formaldehyde Evaporation of 1 L	HPGe	n.r.	6,519	3,625	(Krawczyk et al., 2013)
Surface water	Spot	500	Filter through a 0.45 µm filter cartridge	BEGe	50 (Bq/kg) ^c		22 (Bq/kg) ^c	(Smith et al., 2008)
	Spot	10	1. Decante 1 L and add H ₂ SO ₄ 2. Reduce by evaporation at 70°C to 50 mL 3. Decante	HPGe	n.r.		0.2 - 1.4	(Giffilan and Timmers, 2012)
	Spot	10	1. Evaporate sample volume < 100°C 2. Rinse any residue with 2.5% HNO ₃ 3. Vacuum filter the sample	LEGe	0.03		0.08 - 6.07	(Rose et al., 2013)
	Spot	180	Filter through 0.7 µm pore size filter Addition of BioRad, filter	HPGe	1·10 ⁴		4·10 ^{3b} 3·10 ^{3c} 1.7·10 ^{3d}	(Montenero et al., 2017a)
Spot	180	Filter through 0.7 µm pore size filter Sequential series of BioRad addition and treatment with iron precipitate	HPGe	n.r.		1.5·10 ³ - 7.5·10 ³ 2·10 ⁵ - 6.5·10 ⁴	(Montenero et al., 2017b)	

^a Filtered effluent

^b Dissolved

^c Suspended particulate material

^d Water column

AEI iodine in organic fraction

BEI iodine in inorganic fraction

n.r. not reported

Table 4. A summary of reported analytical methods for determining medical radionuclides in outdoor solid samples.

Sample	Sample pretreatment	Detector	MDA	Activity concentration		Ref.	
				^{99m} Tc	¹³¹ I		
WWTP sludge	Addition of cellulose powder	HPGe	n.r.	138 - 6040 Bq/kg _{dw} ^a	11.8 - 574 Bq/kg _{dw} ^a	(Fischer et al., 2009)	
				0.19 - 252 Bq/kg _{dw} ^b	0.14 - 201 Bq/kg _{dw} ^b		
	-	-	HPGe	26 Bq/kg	< MDA	203 - 231 Bq/kg ^b	(Chang et al., 2011)
	Dry at 50°C for 20 h and ground to fine powder	HPGe	n.r.	n.r.	8.1 - 45 Bq/kg _{dw} ^b	(Velisek-Carolan et al., 2011)	
	Homogenisation and dry at 100°C for 1h	HPGe	0.1 Bq/kg	n.r.	74.8 - 1,238 Bq/kg _{dw}	(Jiménez et al., 2011a)	
	Dry at 130°C, crushed and siefted	HPGe	67 Bq/kg _{dw}	n.r.	58 - 883 Bq/kg _{dw}	(Camacho et al., 2012)	
	-	LEGe	10 - 500 Bq/kg _{dw}	n.r.	27 - 148,000 Bq/kg _{dw} ^b	(Rose and Swanson, 2013)	
	n.r.	HPGe	0.02 - 0.3 Bq/kg _{sw} ^e	n.r.	12.3 Bq/kg _{sw} ^e	(Cosenza et al., 2015)	
	n.r.	HPGe	0.06 - 0.3 Bq/kg _{sw} ^f	n.r.	n.r.		
	n.r.	HPGe	0.07 - 0.35 Bq/kg _{sw} ^c	n.r.	150 Bq/kg _{sw} ^c		
Formaldehyde addition ^{a,b,g}	Dry at 100°C, crushed in a ball mill and siefted in a 250 µm sieve ^c	HPGe	0.2 Bq/L	119.6 Bq/L ^a	0.5 - 4.2 Bq/L ^a	(Martínez et al., 2018)	
				2.6 Bq/L ^g	4.2 - 28.7 Bq/L ^g		
				3.4 Bq/L ^b	2.1 - 7 Bq/L ^b		
2-step iodine extraction procedure: 1- organic fraction 2- inorganic fraction 3- residual iodine fraction	HPGe	0.002 - 0.015 Bq/L (PMMA dish)	n.d.	1.1 Bq/kg ^c	176.5 - 213.9 Bq/kg _{dw} ^c	(Hormann and Fischer, 2017)	
				0.030 - 0.1 Bq/L (Marinelli)	n.d.		
2-step iodine extraction procedure: 1- organic fraction 2- inorganic fraction 3- residual iodine fraction	HPGe	n.r.	n.r.	80 % AEI and 10% BEI ^g	60 % AEI and 20% BEI ^b	(Martínez et al., 2019b)	
				n.d.	n.d.		
				n.d.	n.d.		
Dehydrate ^c	HPGe	13 Bq/kg _{dw} ^{131I a} 4 Bq/kg _{dw} ^{131I c}	154 - 9,530 Bq/kg _{dw} ^a < MDA - 5,000 Bq/kg _{dw} ^a	154 - 9,530 Bq/kg _{dw} ^a	< MDA - 700 Bq/kg _{dw} ^a	(Mulas et al., 2019)	
				154 Bq/kg _{dw} ^{99mTc a}	60 - 1,000 Bq/kg _{dw} ^c		
				98 Bq/kg _{dw} ^{99mTc c}	60 - 1,000 Bq/kg _{dw} ^c		
Dehydration and homogenization	HPGe	n.r.	n.r.	202 - 1,908 Bq/kg	(Zannoni et al., 2019)		

(continued on next page)

Table 4 (continued)

Sample	Sample pretreatment	Detector	MDA	Activity concentration		Ref.
				^{99m} Tc	¹³¹ I	
Sediments	-	BEGe	0.7 Bq/kg	3.3 - 6 Bq/kg		(Smith et al., 2008)
	-	HPGe	n.r.	0.10 - 106 Bq/kg _{dw}		(Fischer et al., 2009)
	-	HPGe	n.r.	< 0.3 - 0.8 Bq/kg _{ww}		(Malta et al., 2013)
	Dry at 80°C and homogenise using a mortar and pestle	LEGe	3.6 Bq/kg	1.3 - 117 Bq/L		(Rose et al., 2013)
Biota	Homogenize and still wet	HPGe	0.35 Bq/kg	n.d. - 68 Bq/m ²		(Montenero et al., 2017a)
	Algae: Unwash, patted dry and chopped	HPGe	0.039 Bq/kg _{ww}	0.37 ± 0.010 Bq/kg _{ww}		(Morita et al., 2010)
	Carp entrails: -	HPGe	n.r.	9 - 11 Bq/kg		(Giuffilán and Timmers, 2012)
	Mussels: Separate tissue from shells; muscle, liver and gonads	HPGe	n.r.	n.d. - 5 Bq/kg		(Malta et al., 2013)
	Mulletts: Dry, homogenize	HPGe	n.r.	n.d. - 20 Bq/kg	n.d.	
	Algae: Dry at 50 °C for 20 h Ground to fine powder	HPGe	n.r.	1.2 - 73 Bq/kg _{ww}		(Veliseck Carolan et al., 2011)
Algae: Fresh analysed	HPGe	0.4 Bq/kg	n.d. - 91 Bq/kg _{dw}		(Montenero et al., 2017a)	

^a Primary sludge

^b Digested sludge

^c Dewatered sludge

^e Mixed liquor

^f Recycled sludge

^g Secondary sludge

corresponding presented levels. These procedures are based on chemical treatment of the sample presented by Baeza et al. (2004) and in UNE-EN ISO 10703 (AENOR, 2016) with some modifications made so as to optimize the measurement time by LSC counting (Jiménez et al., 2011b) and to selectively separate ^{131}I from other radionuclides measured in a filter geometry using HPGe (Martínez et al., 2018). Other pretreatments are based on the flocculation strategies used in another study from the literature aimed at predicting the ^{131}I dynamics and behaviour in the different WWTP compartments (Hormann and Fischer, 2017). To this end, the procedure consisted of relating the radioactive iodine content to a) the WWTP influent organic fraction, by using aluminium chlorohydrate based flocculant, b) the inorganic fraction, by precipitating ^{131}I as silver iodide, and c) the residual fraction.

In the case of surface water samples, activity concentration levels are usually lower than for WWTP samples and hospital wastewater, in the range of $2 \cdot 10^{-5}$ Bq/L to 6.7 Bq/L. Hence the general strategy when analysing these samples includes as a pretreatment, as reported by various authors, a sample preconcentration based on a variety of approaches including evaporation or the use of anionic resins, among others (Gilfillan and Timmers, 2012; Montenero et al., 2017a, 2017b; Rose et

al., 2013; Smith et al., 2008). Montenero et al. (2017a), for instance, present a method in which a BioRad AG 1-X8 anionic exchange resin was added to 180 L of surface water samples in order to trap the ^{131}I . The authors take advantage of the presence of this radionuclide in WWTP effluent water to trace it in a large lake sample (Montenero et al., 2017a).

As regards detection techniques, HPGe is the most widely used radiometric detector for quantifying ^{131}I and $^{99\text{m}}\text{Tc}$ in liquid samples (Chang et al., 2011; Cosenza et al., 2015; Fischer et al., 2009; Gilfillan and Timmers, 2012; Hormann and Fischer, 2017; Krawczyk et al., 2013; Malta et al., 2013; Martínez et al., 2018; Montenero et al., 2017a, 2017b; Mulas et al., 2019; Veliscek Carolan et al., 2011), although low energy germanium detectors (LEGe) (Rose et al., 2013, 2012) and a broad energy germanium detector (BEGe) (Smith et al., 2008) have also been used. In some cases LSC has also been used for determining ^{131}I content in WWTP influent and effluent water samples (Jiménez et al., 2011b).

Of all the liquid samples of this type measured in studies in the literature, hospital wastewater is the sample with the highest activities, as expected, achieving maximum values of 1,789.9 Bq/L (Martínez et al., 2018) and 6,519.0 Bq/L (Krawczyk et al., 2013) for $^{99\text{m}}\text{Tc}$ and 3,625.0 Bq/L for ^{131}I . Almost all of

these studies have focused on spot samples (Cosenza et al., 2015; Gilfillan and Timmers, 2012; Hormann and Fischer, 2017; Jiménez et al., 2011b; Krawczyk et al., 2013; Montenero et al., 2017a, 2017b; Rose et al., 2013; Smith et al., 2008). ^{131}I has generally been found in influent WWTP samples with activity concentrations ranging from 0.07 Bq/L (Martínez et al., 2018) to 2.6 Bq/L (Jiménez et al., 2011b). This variation in the activities obtained could be due to a number of factors, as Mulas et al. (2019) report in their study. These authors concluded from their results that “activities found in the studies carried out in urban areas, where hospitals were equipped with abatement systems, showed a one-order-of-magnitude lower range where abatement systems are not used”. In the same study, the presence of other NM radionuclides such as $^{99\text{m}}\text{Tc}$ and ^{123}I was also confirmed. There has also been much interest in the literature in determining medical radionuclides in WWTP effluent water samples and surface waters. Activity levels of few Bq/L have been found in such samples (Chang et al., 2011; Cosenza et al., 2015; Fischer et al., 2009; Gilfillan and Timmers, 2012; Jiménez et al., 2011b; Malta et al., 2013; Montenero et al., 2017a, 2017b; Mulas et al., 2019; Rose et al., 2012, 2013; Smith et al., 2008; Velisek Carolan et al., 2011), as in the study by Cosenza et al., for example, in which the ^{131}I activity concentrations in WWTP effluent

samples ranged between 0 - 0.17 Bq/kg_{ww} in the course of a long-term sampling campaign (Cosenza et al., 2015).

As previously mentioned, solid samples can also be influenced by NM departments. In particular, radionuclides can be found in a) WWTP sludge, since this sample may tend to concentrate the radioisotopes present in the influent water due to the facility's processes, and b) sediments and biota, due to the transference of radioisotopes between the aquatic media and these samples. The collection of these types of sample is usually performed using polyethylene containers. The literature includes several alternative proposals for these kinds of solid sample as pretreatment, although in some cases different authors have preferred direct measurement (Chang et al., 2011; Fischer et al., 2009; Gilfillan and Timmers, 2012; Malta et al., 2013; Martínez et al., 2018; Mulas et al., 2019; Rose and Swanson, 2013). Of the different approaches used as pretreatment, the usual choices generally involve drying, sieving and homogenizing the sample (Camacho et al., 2012; Jiménez et al., 2011a; Martínez et al., 2018; Montenero et al., 2017a; Morita et al., 2010; Velisek Carolan et al., 2011; Zannoni et al., 2019). However, some of these treatment procedures have certain operational requirements, such as drying the

sample, and in this case the temperature applied can be dramatic as regards the determination of ^{131}I , since this radionuclide can undergo a volatilization process (Gilfillan and Timmers, 2012; Montenero et al., 2017a; Rose et al., 2012). The highest value found in the literature which ensures the preservation of this radioisotope in a sludge sample after drying is around 100 °C (Sundell-Bergman et al., 2009). Other studies in the literature, such as those by Hormann and Fischer (2017) and Martínez et al. (2019b), aim to qualitatively evaluate the behaviour of ^{131}I in the different compartments of a WWTP. The procedures are mainly based on isolating the radioactive iodine content present in three fractions (organic, inorganic and residual) of the different kinds of generated sludge by using flocculants and chemical precipitation in the form of silver iodide. Both the studies mentioned related their results to the WWTP processes, concluding that a) the ^{131}I present in the secondary sludge is associated mainly with the organic fraction (particles, colloids and organic matter) due to the microbiological process involved in the aeration tank, and b) the presence of ^{131}I in the digested sludge organic fraction diminished, probably due to oxidation of the organic matter brought about by anaerobic microorganisms.

Concerning detection systems, HPGe is the radiometric detector most frequent-

ly used to quantify ^{131}I and $^{99\text{m}}\text{Tc}$ in solid samples (Camacho et al., 2012; Chang et al., 2011; Cosenza et al., 2015; Fischer et al., 2009; Gilfillan and Timmers, 2012; Hormann and Fischer, 2017; Jiménez et al., 2011a; Malta et al., 2013; Martínez et al., 2019b, 2018; Montenero et al., 2017a; Morita et al., 2010; Mulas et al., 2019; Veliscek Carolan et al., 2011; Zannoni et al., 2019), although LEGe (Rose et al., 2013; Rose and Swanson, 2013) and BEGe (Smith et al., 2008) have also been used. The presence of these two radionuclides – and to a lesser extent others such as ^{67}Ga , ^{111}In and ^{123}I – in WWTP sludge samples is common in almost all the studies reviewed. ^{131}I has been found in a wide range of activity values in different WWTP sludges, ranging from 0.14 Bq/kg_{dw} (dry weight) to 148,000 Bq/kg_{dw} (Camacho et al., 2012; Chang et al., 2011; Cosenza et al., 2015; Fischer et al., 2009; Hormann and Fischer, 2017; Jiménez et al., 2011a; Martínez et al., 2019b, 2018; Mulas et al., 2019; Rose and Swanson, 2013; Veliscek Carolan et al., 2011; Zannoni et al., 2019). Activated sludge is the WWTP sludge type that tends to accumulate the highest activity levels of this radionuclide, mainly due to microorganism action during the previous biological treatment and interactions with organic matter (Cosenza et al., 2015; Hormann and Fischer, 2017; Kaplan et al., 2014; Martínez et al., 2019b, 2018; Mulas et al., 2019). The radionuclide accumu-

lation in sludge due to the settlement of particles or microbiological treatment is generally thought also to be governed by factors related to the WWTP facility, such as a) the time the wastewater takes to reach the WWTP, b) the population equivalents, c) the hydraulic retention time, and d) the age of the sludge (Mulas et al., 2019; Zannoni et al., 2019). In spite of the high activity concentrations found in this type of sample, the authors conclude that its handling and land use pose no occupational radiological risk (Cosenza et al., 2015; Jiménez et al., 2011a; Martínez et al., 2018; Mulas et al., 2019; Zannoni et al., 2019).

Since the removal of medical radionuclides in WWTP facilities is incomplete (Mulas et al., 2019), they have also been found in sediments and biota at a variety of lower activity levels ranging from < 0.3 Bq/kg_{ww} to 73 Bq/kg_{ww} (Malta et al., 2013; Veliscek Carolan et al., 2011). The determination of ^{131}I in these samples is today used to trace WWTP radioactive effluent in the aquatic environment. For example, there are different species of marine alga that are capable of concentrating this radionuclide, and these can therefore be used as biomonitoring organisms of ^{131}I levels (Morita et al., 2010; Veliscek Carolan et al., 2011).

3. Biological samples: radioanalytical methods

Both NM workers and the general public can be radiologically exposed due to the presence of medical radionuclides in the NM department environment. In recent years the individual monitoring of these people to detect any radionuclide intake has been an issue of concern. Although the use of *in vivo* measurements (i.e. whole body counting or thyroid counting (Bitar et al., 2016)) is recommended for almost all short half-life radionuclides, the analysis of biological samples from these individuals is also important to complement the previous information and is useful for estimating internal occupational exposure (ISO, 2016).

Patients undergoing NM treatment can also act as radioactive sources, exposing caregivers and family members (Uhrhan et al., 2014), and therefore any protective measures that may have been taken by these people could be assessed by analysing the patients' body fluids.

The most frequently analysed biological sample in the reviewed studies is generally urine, since it is one of the main radionuclide excretion pathways from the human body and sample collection is easy and non-invasive (Hou, 2011; International Atomic Energy Agency (IAEA), 2009). Urine-based mea-

surements have been commonly used as a) a screening method, b) when *in vivo* measurements cannot be performed, c) to verify possible internal contamination, and d) after a supposed accidental intake (Bitar et al., 2013; Breustedt et al., 2018). According to the literature, the radionuclides most usually found in urine samples are a) ^{18}F (Noh et al., 2016), $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (Bitar et al., 2016; Ferdous, 2016; Ferdous et al., 2012; Martínez et al., 2019a; Matheoud et al., 2018) and ^{131}I (Bitar et al., 2016, 2013; Díaz-Londoño et al., 2017; Ferdous, 2016; Ferdous et al., 2012; Happel et al., 2013; Jeong et al., 2011; Kim et al., 2018; Lucena et al., 2007; Matheoud et al., 2018; Peekhunthod et al., 2017; Rodríguez-Laguna et al., 2010; Shoji et al., 2007) from exposed workers, and b) ^{99}Tc (Barrera et al., 2016; Eichrom Technologies, 2014; Khan and Um, 2015; Villar et al., 2015, 2013) and ^{131}I (Demir et al., 2013) from treated patients. In addition, ^{131}I is also excreted in saliva, sweat and in air exhaled by the patient (Gründel et al., 2008; Guillot et al., 2016; Hamizah et al., 2012; International Atomic Energy Agency (IAEA), 2009; Schomäcker et al., 2011). So far, however, these patient samples have been investigated in very few studies, although the results obtained should be taken into consideration since they may provide valuable information as regards setting radiation safety precautions.

The following sections (3.1 and 3.2) contain a discussion of the different approaches found in the recent literature for determining different medical radionuclides in biological samples. A selection of the most significant studies is given in **Table 5**, which includes details of the collection, pretreatment and measurement strategies commonly used for biological samples, along with the radiological content in terms of activity concentrations of the different radionuclides found in the samples.

3.1. *Biological samples from NM workers*

The analysis of biological samples, mainly urine, from workers involves individual internal monitoring, the results of which provide information about a) estimated intake, by using the corresponding biokinetic model, and b) the corresponding committed effective dose (Breustedt et al., 2018). ISO 20553 (2006) sets out the need to perform this assessment on those workers who are exposed and receive a relevant dose from unsealed radionuclide intake that is equal to or greater than 6 mSv (Bingham and Etherington, 2018).

The most commonly used bioassays in the literature involve similar steps: a) sample collection, and b) measurement.

The collection of urine samples is a crucial step and there are three

important factors to consider, as recommended in the report on the *Medical monitoring of occupational internal exposure to radionuclides in nuclear installations* (French Occupational Health Medicine Society, 2011): a) it should be carried out in uncontaminated areas to avoid sample contamination, b) the volume of the sample should be recorded, and c) the total activity should be assessed per unit of time from the provided sample. In this regard, ISO 16637:2016 (2016) recommends the collection of 24-hour urine samples in order to carry out an accurate dose assessment based on daily excretion. Some of the studies reviewed do indeed apply this recommendation (Happel et al., 2013; Lucena et al., 2007; Martínez et al., 2019a; Peekhunthod et al., 2017). However, mainly due to technical considerations this practice is not usually carried out and the usual procedure is to collect spot samples (Bitar et al., 2016, 2013; Ferdous, 2016; Ferdous et al., 2012; Martínez et al., 2019a; Matheoud et al., 2018; Noh et al., 2016; Shoji et al., 2007). This provides valuable information regards internal occupational contamination at a particular point in time. These urine samples are commonly taken three to four hours after handling the relevant radionuclide or once a month, depending on the radionuclide and the aim of the monitoring study. The results

obtained, in terms of activity concentrations, are not representative of the whole radionuclide intake, and therefore the specific radionuclide activity needs to be normalized. Two common normalization methods are used for this purpose by the different authors: a) by creatinine content, or b) by volume (European Commission, 2018; Paquet et al., 2015). However, an interesting study published recently by Noh et al. (2016) used urine spot samples without normalization. The main advantage of this procedure is that it is hoped it will serve to monitor internal occupational exposure to ^{18}F and other short half-life radionuclides by using *in vitro* bioassay methodology and the newly developed biokinetic models, thereby avoiding the task of sample normalization.

Measurement methods are generally based on gamma-ray spectrometry, which is used to detect ^{131}I , $^{99\text{m}}\text{Tc}$ and ^{18}F in urine samples, and a positive aspect of this is that no pretreatment is needed (Bitar et al., 2016; Díaz-Londoño et al., 2017; Ferdous, 2016; Ferdous et al., 2012; Jeong et al., 2011; Kim et al., 2018; Matheoud et al., 2018; Rodríguez-Laguna et al., 2010; Shoji et al., 2007). However, some studies in the literature have applied homogenization and acidification with nitric acid to minimize precipitation and prevent bacterial growth (Peekhunthod et al., 2017). The

Table 5. A summary of reported analytical methods for determining medical radionuclides in biological samples.

Sample	Isotope	Sampling method	Sample pretreatment	Detector	MDA	Activity concentration	Ref.
Urine	¹³¹ I	Spot sample	Store at 49C until measure	Nal	72 Bq/L	n.d.	(Shoji et al., 2007)
		24-h sample	Homogenization and determination of initial volume.	HPGe	0.48 - 2.21 Bq/L	1.2 ± 0.1 - 105 ± 1 Bq/L	(Lucena et al., 2007)
		Spot sample	-	HPGe	4.8 Bq/kg	5,045 ± 45 Bq/kg maximum activity	(Jeong et al., 2011)
		Spot sample	-	HPGe		6.47 ± 0.03 Bq/L - 283 ± 0.27 Bq/L	(Ferdous et al., 2012)
		24-h sample	-	HPGe	0.1 Bq	n. r.	(Bitar et al., 2013)
		Spot sample	-	HPGe	n. r.	5.78 ± 0.86 Bq/L - 389.95 ± 11.0 Bq/L	(Ferdous, 2016)
		n.r.	-	HPGe	0.047 Bq/L		(Bitar et al., 2016)
		24-h sample	Addition of 10% (v/v) concentrated HNO3	Nal HPGe	0.88 Bq 0.05 - 0.86 Bq	0.37 ± 0.09 Bq/L	(Peekhuthod et al., 2017)
		Spot sample	-	Nal (TI)	1.7 Bq	n. r.	(Matheoud et al., 2018)
		48 h post incorporation	-	Gammacamera	272 Bq ^a	n. r.	(Rodríguez-Laguna et al., 2010)
		48 h post incorporation	-	Gammacamera	852 Bq ^a	n. r.	(Díaz-Londoño et al., 2017)
		Spot samples	-	HPGe	n.r.	17 - 574 Bq/d	(Kim et al., 2018)
	^{99m} Tc	Spot sample	-	HPGe		8.58 ± 0.03 Bq/L - 314 ± 1.92 Bq/L	(Ferdous et al., 2012)
		n.r.	-	HPGe	0.14 Bq/L		(Bitar et al., 2016)
		Spot sample	-	HPGe	n. r.	24.47 ± 2.14 Bq/L - 1529.5 ± 36.5 Bq/L	(Ferdous, 2016)
		Spot samples	-	HPGe	3 Bq/L	279.3 ± 80.4 - 18.652.4 ± 1.218.7 Bq/L	(Martinez et al., 2019a)
		24-h sample	-	Nal (TI)	1 Bq/L	- 2,100 Bq/d	
		Spot sample	-	Nal (TI)	1 Bq		(Matheoud et al., 2018)

(continued on next page)

Table 5 (continued)

Sample	Isotope	Sampling method	Sample pretreatment	Detector	MDA	Activity concentration	Ref.
Urine	¹³¹ I	Spot sample		HPGe	0.0270 - 0.0580 Bq/g	0.138 ± 0.007 Bq/g - 1.472 ± 0.027 Bq/g	(Noh et al., 2016)
	⁹⁹ Tc	n.r.	Evaporation and TEVA disk filtration	LSC Ultima Gold-LLT	n.r.	n.r.	(Eichrom Technologies, 2014)
		n.r.	SPE TEVA resin automatic LOV	LSC Optiphase Hisafe	1 Bq/L	n.r.	(Villar et al., 2013)
		n.r.	Reduction of salt effect Automatic DLLME	LSC Ultima Gold	21 Bq/L	n.r.	(Villar et al., 2015)
		n.r.	Filtration: 0.45 µm syringe filter	LSC ULG-LLT	0.023 Bq	n.r.	(Khan and Um, 2015)
		n.r.	Colour removal PS _r with Aliquat® 336	LSC	0.0036 Bq	n.r.	(Barrera et al., 2016)
Skin	¹³¹ I	Wipe with alcohol 10 cm ² of surface		Thyroid uptake probe	n. r.	103 Bq/cm ² front skin 214 Bq/cm ² palm skin	(Hamizah et al., 2012)
		Wipe with alcohol 10 cm ² of surface		HGPe	n. r.	125 Bq/cm ² hand < 50 Bq/cm ² other parts	(Guillot et al., 2016)
Saliva	¹³¹ I	Salivette®		Activimeter	n. r.	in order of MBq/g	(Guillot et al., 2016)
Urine	¹³¹ I	Spot sample		Well counter	n. r.	2.928 ± 124 MBq	(Demir et al., 2013)
Exhaled breath	¹³¹ I	AS - LVS Aerosol filter 2 stages of DSM 11 2 layers of AC		γ-spectrometry		10 kBq/m ³ ^a (after 24 h) 0.1 kBq/m ³ ^a (after 25 d)	(Gründel et al., 2008)
		GF50 (borosilicate fibre) BE110 (CdI ₂ on Chromorb-P) CP100 (TEDA on animal charcoal)					
n.r.	not reported						
^a MDA for 1.6 L of urine							
AS - LVS	Active sampling - low volume sampler						
				NaI (TI)		1-90 kBq/m ³ (after 1h)	(Schomäcker et al., 2011)

HPGe detector (Bitar et al., 2016, 2013; Ferdous, 2016; Ferdous et al., 2012; Jeong et al., 2011; Lucena et al., 2007; Martínez et al., 2019a; Noh et al., 2016; Peekhunthod et al., 2017) is the preferred choice, although the NaI scintillator detector has also been employed (Matheoud et al., 2018; Peekhunthod et al., 2017). In a novel approach, Londoño et al. (2017) and Rodríguez-Laguna et al. (2010) took advantage of the gamma cameras present in NM departments to quantify the radionuclide activities of workers' urine samples and to self-assess internal occupational exposure. Both studies used this equipment without the presence of collimators so as to achieve maximum sensitivity and were able to achieve detection of the annual effective dose limit of 1 mSv. This measurement approach is also advantageous because samples can be analysed *in situ*, meaning they do not need to be sent to external laboratories, thus reducing analysis time.

^{18}F , $^{99\text{m}}\text{Tc}$ and ^{131}I have been found in various studies in which NM workers' urine has been analysed. In these studies ^{131}I activity levels vary greatly between workers, ranging from 1.2 Bq/L (Lucena et al., 2007) to a maximum of 390.0 Bq/L (Ferdous, 2016). This variability in terms of ^{131}I activity concentrations depends on a number of aspects including the radionuclide activity administered, the protection

measures undertaken and on the rate of urine excretion, which varies between individuals (Kim and Whang, 2009), among others. Studies into $^{99\text{m}}\text{Tc}$ in urine also illustrate this variability in their results, which range from 8.6 Bq/L (Ferdous et al., 2012) to 18,652.0 Bq/L (Martínez et al., 2019a). Martínez et al. (2019a), for example, evaluated $^{99\text{m}}\text{Tc}$ activity in different NM workers performing different tasks in an NM department. They concluded that those NM nurses involved in the $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -based diagnostic study who were present when the radionuclide activity in air reached its maximum presented the highest $^{99\text{m}}\text{Tc}$ activity in 24-h urine samples, as expected.

3.2. *Biological samples from treated patients*

Those patients undergoing exposure due to medical diagnosis or treatments are in themselves a potential radioactive source. In this regard, a patient's body fluids may cause radiological impact on a) the environment, due to the discharge of radioactive urine and faeces, mainly $^{99\text{m}}\text{Tc}$, into the sewage system, and b) caregivers, medical staff and the general public, due to their exposure to the ^{131}I present in the patient's urine, saliva, sweat or exhaled air.

$^{99\text{m}}\text{Tc}$ is used in approximately 80% of the diagnostic studies performed

worldwide. This short half-life radionuclide decays to ^{99}Tc , which has a long half-life ($T_{1/2}=2.13\cdot 10^5$ years) and high mobility in the environment (Barrera et al., 2016; Clases et al., 2018). The reviewed studies from the literature focus on the presence of ^{99}Tc in patients' urine. Since ^{99}Tc is a beta emitter, the radioanalytical methods used commonly involve a pretreatment step to isolate it from the matrix before measurement (Barrera et al., 2016; Eichrom Technologies, 2014; Khan and Um, 2015; Villar et al., 2015, 2013). Eichrom Technologies present a procedure based on the use of an extraction chromatographic resin for ^{99}Tc separation – TEVA resin in disk format (Eichrom Technologies, 2014) – but it is a manual strategy and time-consuming. With the aim of overcoming the drawbacks associated with such an approach, several attempts based on flow analysis techniques have appeared in recent literature, and these have been used to automate the strategies to provide faster, greener methods and improve the analyst's safety (Villar et al., 2015, 2013). In this regard it is important to highlight that a review setting out and comparing the most frequently used automated extraction and preconcentration strategies has been published (Rodríguez et al., 2016). There are various studies that use these types of automated tools for ^{99}Tc determination in urine samples, such as the two reported by Villar et al. (2015,

2013). In the first of these the authors combined a solid phase extraction (SPE) based on TEVA resin with a lab-on-valve system (**Figure 3, a**) (Villar et al., 2013) to isolate and preconcentrate the radionuclide. In order to avoid backpressure problems due to SPE, the second study was based on lab-in-syringe dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) (Villar et al., 2015). 2015). This study critically tested and discussed extractants and dispersers for DLLME, concluding that the optimal extractant was Aliquat®336 due to its high ^{99}Tc extraction efficiency, while the best dispersant was acetone due to its cheapness and the fact that it provides higher reproducibility than others.

Barrera et al. (2016) (**Figure 3, b**) recently presented an approach based on the use of plastic scintillation resins (PSr), a strategy that unifies the radionuclide separation and the scintillation measurement, thus reducing analysis time, sample handling and reagent consumption. In the case of ^{99}Tc isolation, the PSr employed was a combination of plastic scintillation microspheres with Aliquat® 336 as the extractant, which also acts as a scintillator agent reducing the generation of organic waste. Although this is not a novel methodology, further research into the subject would broaden its application to other radionuclides (Tarancón et al., 2017).

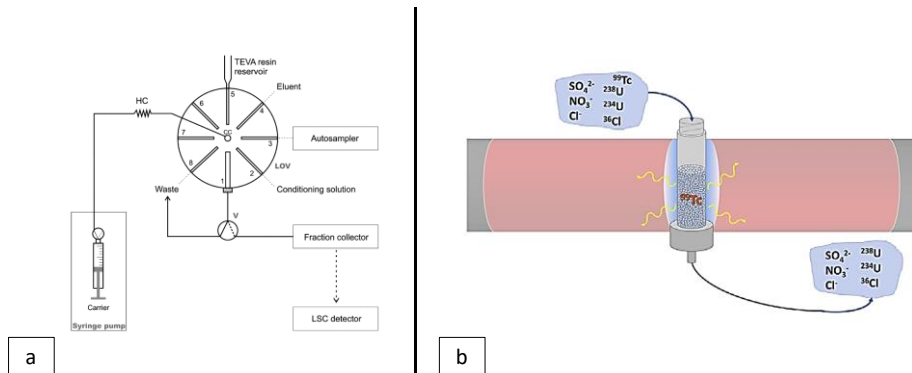


Figure 3. Approaches for determining ^{99}Tc in urine samples. a) Lab-on-valve system with TEVA integrated column. Reproduced with permission from (Villar et al., 2013). Copyright 2013, American Chemical Society; b) Plastic scintillation resin approach with PSr cartridge. Reproduced with permission from (Barrera et al., 2016). Copyright 2016, Elsevier B. V.

Although almost all the strategies found in the literature aiming to determine ^{99}Tc in urine samples need sample pretreatment, Khan and Um (2015) have developed an interesting, fast, economical method to measure urine samples without radionuclide isolation and sample purification. They use a) a ULG-LLT liquid scintillation cocktail for urine and samples with a high degree of quench, and b) ULG for cleaner samples. This strategy also reduces the precount delay time published in automated methods (Villar et al., 2015, 2013), from 12 h to 2 h.

All the strategies mentioned used LSC to determine ^{99}Tc in the processed samples.

^{131}I has also been determined from different biological samples from

treated patients. In this case the most frequently analysed samples are sweat on skin (Guillot et al., 2016; Hamizah et al., 2012), saliva (Guillot et al., 2016) and urine (Demir et al., 2013). The reported sample collection strategies depend on the type of sample, i.e. direct collection in the case of urine, a wipe test for sweat on the skin surface and Salivette© for saliva. The sampling is usually performed some time after the ^{131}I dose is administered, in the range between 4 h to 120 h. In none of these studies was pretreatment performed, and the samples were measured directly by the use of the different detection systems usually present in NM departments, such as a well counter (Demir et al., 2013), HPGe and activimeter (Guillot et al., 2016) and thyroid uptake probe (Hamizah et al., 2012). The highest activities for ^{131}I , in the order of magni-

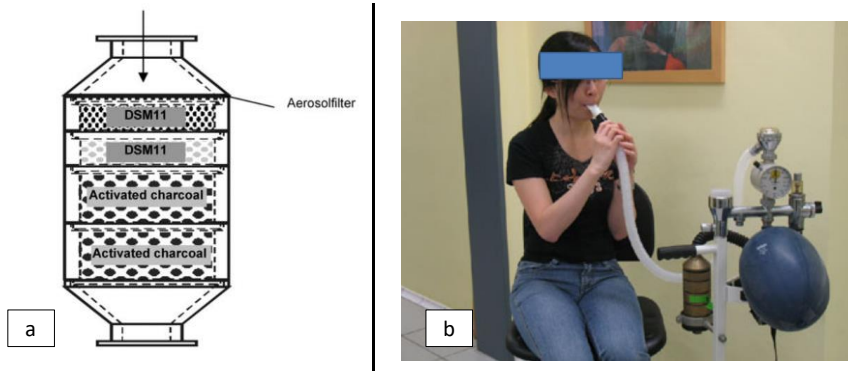


Figure 4. ^{131}I collection strategies for exhaled air from treated patients. a) Composition of a modular support system. Reproduced with permission from (Gründel et al., 2008). Copyright 2007, Oxford University Press; b) Illustration of a collection strategy. Reproduced from the open access study (Schomäcker et al., 2011) (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

tude of MBq, have been found in urine and saliva samples.

Another sample of concern is the patient's exhaled air, since caregivers or family members could be exposed to internal contamination via the inhalation pathway. In this case samples have been directly collected from the patient (Gründel et al., 2008; Schomäcker et al., 2011) with the aim of determining the total ^{131}I activity and also to investigate the activity related to different exhaled iodine compounds. The reviewed studies that focus on this issue have therefore flowed the air sample through modular support systems. Gründel et al. (2008) collected the exhaled air directly from patients on different adsorbents placed in a modular system that can be adapted depending on the aim of the iodine

species separation, as shown in **Figure 4, a**. The maximum exhaled concentration was $2.66 \cdot 10^{-5} \text{ Bq/m}^3$. Similarly, **Figure 4, b** illustrates another collection strategy reported in the literature (Schomäcker et al., 2011). In this case patients filled fifteen balloons, the air from which was then conducted by an air pump into a modular filter system. From both studies it was concluded that the proportion of organic iodine species exhaled by a patient was greater than 90% of the total iodine present in the air sample.

4. Conclusions

Despite the current good practices applied by hospitals with NM departments, several research studies in recent years have demonstrated the presence of medical radionuclides, mainly ^{99}Tc , $^{99\text{m}}\text{Tc}$ and ^{131}I , in

environmental and biological samples. This review compiles and summarizes the most recent developments in determining these radionuclides, in almost all cases using gamma-ray spectrometry and liquid scintillation counting.

As regards the samples tested, in order to successfully analyse these radionuclides in a variety of matrices, different collection and pretreatment strategies have been developed.

In the case of indoor air samples, sampling approaches based on AS have usually been performed, but future trends should focus on the application of real-time strategies comprising both collection and detection steps. This would allow for the determination of short half-life radionuclides, the detection of activity fluctuations and possible evaluation of the occupational dose received in real time.

The existing literature based on biological samples, with urine being the most commonly used matrix, includes automated pretreatment strategies to determine ^{99}Tc so as to minimize waste generation and avoid sample handling. However, further work is needed to develop automated tools suitable for analysing different types of matrices, such as hospital wastewaters.

Finally, bearing all of this in mind, the future challenge is to develop collection, pretreatment and detection strategies to enable the determination of medical radionuclides that are sensitive enough to assess potential internal occupational contamination and to monitor environmental impacts due to medical radioactive releases.

5. References

AENOR, 2016. Water quality. Determination of the activity concentration of radionuclides. Method by high resolution gamma-ray spectrometry. (ISO 10703:2007). Madrid.

Andrés, C., Barquero, R., Tortosa, R., Nuñez, C., Del Castillo, A., Vega-Carrillo, H.R., Alonso, D., 2011. ^{131}I activity in urine to the sewer system due to thyroidal treatments. *Health Phys.* 101, 110–115. <https://doi.org/10.1097/HP.0b013e318209459c>.

ARPANSA, 2008. Safety Guide for Radiation Protection in Nuclear Medicine. Radiation Protection Series Publication N°. 14. 2. [WWW Document]. URL https://www.arpansa.gov.au/sites/default/files/legacy/pubs/rps/rps14_2.pdf (accessed 2.18.19).

Baeza, A., Miró, C., Soleto, C., 2004. Spectrometric determination of low activities of gamma emitters in water samples. *Appl. Radiat. Isot.* 61, 203–6. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2004.03.046>.

Banerjee, S., Mitra, S., 2013. Radioactive and Hospital Waste Management : A Review. *Int. J. Latest Trends Eng. Technol.* 3, 275–282.

- Barquero, R., Agulla, M.M., Ruiz, A., 2008a. Liquid discharges from the use of radionuclides in medicine (diagnosis). *J. Environ. Radioact.* 99, 1535–1538. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2007.12.009>.
- Barquero, R., Basurto, F., Nuñez, C., Esteban, R., 2008b. Liquid discharges from patients undergoing ^{131}I treatments. *J. Environ. Radioact.* 99, 1530–1534. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2007.12.010>.
- Barrera, J., Tarancón, A., Bagán, H., García, J.F., 2016. A new plastic scintillation resin for single-step separation, concentration and measurement of technetium-99. *Anal. Chim. Acta* 936, 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.07.008>.
- Biersack, H.J., Freeman, L.M., 2007. *Clinical Nuclear Medicine*, 1st ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Bingham, D., Etherington, G., 2018. Recommendations and standards for monitoring individuals for occupational intakes of radionuclides. *Radiat. Meas.* 115, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.06.014>.
- Bitar, A., Maghrabi, M., Doubal, A.W., 2016. Evaluation of in vivo and in vitro dose detection limits for different radionuclides and measurement techniques. *Appl. Radiat. Isot.* 113, 5–9. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.04.009>.
- Bitar, A., Maghrabi, M., Doubal, A.W., 2013. Assessment of intake and internal dose from iodine-131 for exposed workers handling radiopharmaceutical products. *Appl. Radiat. Isot.* 82, 370–375. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.09.011>.
- Bombardier, P., Gensdarmes, F., Dageron, D., Roche, A., Veyre, A., Giammarile, F., Houzard, C., Fraysse, M., Quisefit, J.-P., 2012. Qualification des émissions d'aérosols radioactifs liées à l'utilisation d'un générateur de technétium en service de médecine nucléaire. *Radioprotection* 47, 521–532. <https://doi.org/10.1051/radiopro/2012019>.
- Breustedt, B., Giussani, A., Noške, D., 2018. Internal dose assessments – Concepts, models and uncertainties. *Radiat. Meas.* 115, 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.06.013>.
- Brudecki, K., Szczodry, A., Mróz, T., Kowalska, A., Mietelski, J.W., 2018. Measurement of ^{131}I activity in air indoor Polish nuclear medical hospital as a tool for an internal dose assessment. *Radiat. Environ. Biophys.* 57, 77–82. <https://doi.org/10.1007/s00411-017-0724-3>.
- Camacho, A., Montaña, M., Vallés, I., Devesa, R., Céspedes-Sánchez, R., Serrano, I., 2012. Temporal evolution of radionuclides in sludge from wastewater treatment plants. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 297–306. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-1977-6>.
- Canga Rodríguez, J., 2012. BioChroma - A New and Patented Technology for Processing Radioactive Wastewater from Nuclear Medicine Therapy Facilities in Hospitals and Clinics. *World J. Nucl. Med.* 11, 12–18. <https://doi.org/10.4103/1450-1147.98735>.
- Carneiro, L.G., de Lucena, E.A., Sampaio, C. da S., Dantas, A.L.A., Sousa, W.O., Santos, M.S., Dantas, B.M., 2015. Internal dosimetry

of nuclear medicine workers through the analysis of ^{131}I in aerosols. *Appl. Radiat. Isot.* 100, 70–74. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2014.11.021>.

Castellani, C., Marsh, J.W., Hurtgen, C., Blanchardon, E., Berard, P., Giussani, A., Lopez, M.A., 2013. IDEAS Guidelines (Version 2) for the Estimation of committed doses from incorporation monitoring data. EURADOS Report 2013-01 [WWW Document]. URL http://www.euradosonline.de/~media/Files/Eurados/documents/EURADOS_Report_2013-01_online_version.pdf (accessed 2.14.19).

Chain, Y., Illanes, L., 2015. Radiofármacos en medicina nuclear [WWW Document]. URL http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/46740/Documento_completo.pdf?sequence=1&isAllowed=y (accessed 2.13.19).

Chang, B.U., Choi, S.W., Song, M.H., Lee, J.S., Kim, Y., 2011. Medically used radionuclides (^{131}I , $^{99\text{m}}\text{Tc}$) in the urban sewage system: The case of the Daejeon metropolitan city, Korea. *Radiat. Prot. Dosimetry* 146, 318–321. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncr108>.

Clases, D., Sperling, M., Karst, U., 2018. Analysis of metal-based contrast agents in medicine and the environment. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 104, 135–147. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.011>.

Cosenza, A., Rizzo, S., Sansone Santamaria, A., Viviani, G., 2015. Radionuclides in wastewater treatment plants: monitoring of Sicilian plants. *Water Sci. Technol.* 71, 252–258. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.501>.

Damien, P., Guilloux, V., Blanc-Béguin, F., Guillo, P., Salaün, P.Y., 2015. Recherche de contamination atmosphérique dans un service de médecine nucléaire. *Med. Nucl.* 39, 192–198. <https://doi.org/10.1016/j.mednuc.2014.10.001>.

De Massimi, B., Bianchini, D., Sarnelli, A., D'Errico, V., Marcocci, F., Mezzenga, E., Mostacci, D., 2017. Air contamination measurements for the evaluation of internal dose to workers in nuclear medicine departments. *Radiat. Phys. Chem.* 140, 198–201. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.03.003>.

Demir, M., Parlak, Y., Çavdar, I., Yeyin, N., Tanyildizi, H., Gümüşer, G., Sayit, E., Erees, S., Sayman, H., 2013. The evaluation of urine activity and external dose rate from patients receiving radioiodine therapy for thyroid cancer. *Radiat. Prot. Dosimetry* 156, 25–29. <https://doi.org/10.1093/rpd/nct036>.

Díaz-Londoño, G., García, M., Astudillo, R., Hermosilla, A., 2017. Development and implementation of tools for self-monitoring of staff exposed to ^{131}I in nuclear medicine centres of Chile. *Radiat. Prot. Dosimetry* 173, 302–307. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncv554>

Eichrom Technologies, 2014. Technetium-99 in urine. Method nº TCU01 [WWW Document]. URL https://www.eichrom.com/wpcontent/uploads/2018/02/tcu01-13_tc-urine-disc.pdf (accessed 3.3.19).

EN 14175-4, 2004. Fume Cupboards - Part 3: Type Test Methods.

European Commission, 2018. Radiation Protection N° 188. Technical Recommendations for Monitoring Individuals for Occupational Intakes of Radionuclides [WWW Document]. URL https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/rp_188.pdf (accessed 1.26.19).

European Commission, 2000. Management of radioactive waste arising from medical establishments in the European Union. Proceedings of a Workshop, Brussels, 16-17 February 1999, EUR 19254. Luxembourg.

Ferdous, J., 2016. Assessment of Activity Concentration and Effective Doses from Bioassay Sample of Occupational Workers in NINMAS, Bangladesh. *Int. J. Radiol. Radiat. Ther.* 1, 8–11. <https://doi.org/10.15406/ijrrt.2016.01.00008>.

Ferdous, J., Sharmin, N., Begum, A., Begum, A., 2017. Airborne Radioactivity in Hot Lab of Nuclear Medicine. *J. Sci. Res.* 9, 159–166. <http://dx.doi.org/10.3329/jsr.v9i2.29873>.

Ferdous, M.J., Alam, Z., Khan, R.K., Iqbal, S.M., Islam, A., Rahman, M.A., Begum, A., 2012. Internal Radiation Monitoring of Occupational Staff in nuclear medicine facility. *Bangladesh J. Med. Phys.* 5, 63–70. <https://doi.org/https://doi.org/10.3329/bjm.p.v5i1.14670>.

Ferrand, O., Brouquières, G., Puech, B., Bussy, E., 2010. Zonage radiologique d'un service de médecine nucléaire: exemple de l'hôpital d'instruction des armées Sainte-Anne. *Med. Nucl.* 34, 664–674. <https://doi.org/10.1016/j.mednuc.2010.10.006>.

Fischer, H.W., Ulbrich, S., Pittauerová, D., Hettwig, B., 2009. Medical radioisotopes in the environment - following the pathway from patient to river sediment. *J. Environ. Radioact.* 100, 1079–1085. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2009.05.002>.

French Occupational Health Medicine Society, 2011. Good practice recommendations. Medical monitoring of occupational internal exposure to radionuclides in nuclear installations [WWW Document]. URL http://www.churouen.fr/sfmt/autres/Internal_exposure_nuclear_install_medical_monitoring_nov_2012.pdf (accessed 2.25.19).

Giardina, M., Tomarchio, E., Greco, D., 2015. Analysis of radionuclide concentration in air released through the stack of a radiopharmaceutical production facility based on a medical cyclotron. *Radiat. Phys. Chem.* 116, 368–372. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.04.020>.

Gilfillan, N.R., Timmers, H., 2012. Detection and tracing of the medical radioisotope ¹³¹I in the Canberra environment. *EPJ Web Conf.* 35, 1–4. <https://doi.org/10.1051/epjconf/20123504002>.

González-García, C.M., González, J.F., Román, S., 2011. Removal efficiency of radioactive methyl iodide on TEDA-impregnated activated carbons. *Fuel Process. Technol.* 92, 247–252. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.014>.

Gourani, M., Sadighzadeh, A., Mizani, F., 2014. Effect of impregnating materials in activated carbon on Iodine-131 (¹³¹I) removal efficiency. *Radiat. Prot. Environ.* 37, 179–

183. <https://doi.org/10.4103/0972-0464.154882>.

Gründel, M., Kopka, B., Schulz, R., 2008. ¹³¹I exhalation by patients undergoing therapy of thyroid diseases. *Radiat. Prot. Dosimetry* 129, 435–438. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncm459>.

Guillot, S., Tylski, P., Scheiber, C., Bournaud-Salinas, C., Bolot, C., Harthe, C., Jalade, P., 2016. Quantification des risques de contamination et d'exposition externe du personnel en radiothérapie interne vectorisée par iode-131. *Radioprotection* 51, 171–177. <https://doi.org/10.1051/radiopro/2016030>.

Hamizah, N., Juliana, M., Waidi, A., Ismalina, S., Ahmad, Z., 2012. Surface Contamination in Skin and Room during Hospitalization of Thyroid Cancer Patient Receiving Radioiodine Ablation. *IOSR J. Dent. Med. Sci.* 2, 27–33.

Happel, C., Kratzel, U., Selkinski, I., Bockisch, B., Etzel, M., Korkusuz, H., Sauter, B., Staudt, J., von Müller, F., Grünwald, F., Kranert, W.T., 2013. Incorporation monitoring of employees of a radioiodine therapy ward. Is incorporation monitoring required for routine? *Nuklearmedizin* 52, 43–50. <https://doi.org/10.3413/Nukmed0522-12-07>.

Hoi, T.X., Phuong, H.T., Van Hung, N., 2017. Estimating the Internal Dose for ¹³¹I Production Workers From Air Sampling Method. *Radiat. Prot. Dosimetry* 175, 58–64. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncw269>.

Hoi, T.X., Phuong, H.T., Van Hung, N., 2016. Using smartphone as a motion detector to collect time-micro-environment data for estimating the inhalation dose. *Appl. Radiat. Isot.* 115, 267–273. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.06.024>.

Hormann, V., Fischer, H.W., 2017. The physicochemical distribution of ¹³¹I in a municipal wastewater treatment plant. *J. Environ. Radioact.* 178–179, 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.07.008>.

Hou, X., 2011. Analysis of urine for pure beta emitters: Methods and application. *Health Phys.* 101, 159–169. <https://doi.org/10.1097/HP.0b013e31821497c0>.

Huve, J., Ryzhikov, A., Nouali, H., Lalia, V., Augé, G., Daou, T.J., 2018. Porous sorbents for the capture of radioactive iodine compounds: A review. *RSC Adv.* 8, 29248–29273. <https://doi.org/10.1039/c8ra04775h>.

International Atomic Energy Agency (IAEA), 2018. Occupational Radiation Protection. General Safety Guide No. GSG-7 [WWW Document]. URL https://www.pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/PUB1785_web.pdf (accessed 3.2.19).

International Atomic Energy Agency (IAEA), 2009. Release of Patients After Radionuclide Therapy/with contributions from the International Commission on Radiological Protection. Safety Reports Series No. 63 [WWW Document]. URL https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/pub1417_web.pdf (accessed 2.23.19).

- International Atomic Energy Agency (IAEA), 1999. Assessment of Occupational Exposure Due to Intakes of Radionuclides. Safety Guide No. RS-G-1.2 [WWW Document]. URL https://www.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/P077_scr.pdf (accessed 2.23.19).
- ISO, 2016. Radiological protection — Monitoring and internal dosimetry for staff members exposed to medical radionuclides as unsealed sources (ISO 16637:2016). Switzerland.
- ISO, 2006. Radiation protection — Monitoring of workers occupationally exposed to a risk of internal contamination with radioactive material (ISO 20553:2006).
- Janssens, A., Necheva, C., Tanner, V., Turai, I., 2013. The new Basic Safety Standards Directive and its implications for environmental monitoring. *J. Environ. Radioact.* 125, 99–104. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.12.008>.
- Jeong, G., Jang, H., Kim, J., Lee, J., 2011. Estimation of Concentrations and Committed Effective Doses from Urine Samples of Nuclear Medicine Workers in Korea Due to Inhalation of ^{131}I . *Prog. Nucl. Sci. Technol.* 1, 541–544. <https://doi.org/10.15669/pnst.1.541>.
- Jiemwutthisak, P., Sritongkul, N., Chaudakshetrin, P., Kanchana-phiboon, P., Tuntawiroon, M., 2012. Air Monitoring to Control the Intake of Airborne Radioiodine-131 Contaminants by Nuclear Medicine Workers, in: 6th Annual Scientific Meeting on Challenges of Quality Assurance in Radiation Medicine. Phitsanulok, Thai-land.
- Jiménez, F., Deban, L., Pardo, R., García-Talavera, P., 2012. Combination of liquid scintillation counting and passive sampling strategy for the determination of I-131 in air and application to estimate the inhalation dose to the staff of a nuclear medicine service. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 47, 1843–1848. <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.689550>.
- Jiménez, F., Debán, L., Pardo, R., López, R., García-Talavera, M., 2011a. Levels of ^{131}I and six natural radionuclides in sludge from the sewage treatment plant of Valladolid, Spain. *Water. Air. Soil Pollut.* 217, 515–521. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0605-8>.
- Jiménez, F., López, R., Pardo, R., Debán, L., García-Talavera, M., 2011b. The determination and monitoring of ^{131}I activity in sewage treatment plants based on A2/O processes. *Radiat. Meas.* 46, 104–108. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2010.07.030>.
- Kaplan, D.I., Denham, M.E., Zhang, S., Yeager, C., Xu, C., Schwehr, K.A., Li, H.P., Ho, Y.F., Wellman, D., Santschi, P.H., 2014. Radioiodine Biogeochemistry and Prevalence in Groundwater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44, 2287–2335. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.828273>.
- Kawase, S., Ohno, K., Miyatake, H., 2015. Safety management of nuclear medicine personnel with visualisation of air dose rate. *Radiat. Prot. Dosimetry* 165, 439–442. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncv120>.

- Khan, M., Um, W., 2015. Liquid Scintillation Counting Methodology for ^{99}Tc Analysis: A Remedy for Radiopharmaceutical Waste. *Anal. Chem.* 87, 9054–9060. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b02279>.
- Kim, J.H., Whang, J., 2009. Measuring the Daily Rate of Radioactive Iodine (^{131}I) Uptake in the Thyroid Glands and Excretion through the Urine of Korean Adult Males. *J. Nucl. Sci. Technol.* 46, 12–17. <https://doi.org/10.1080/18811248.2007.9711501>.
- Kim, S., Yoo, J., Park, M.J., 2018. An investigation into internal exposure management needs for nuclear medicine practitioners and temporary visitors through I-131 internal dose assessment Focusing on large hospitals in South Korea. *PLoS One* 13, 1–15. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0209244>.
- Kopisch, A., Martin, C.B., Grantham, V., 2011. Exposure to Technologists from Preparing and Administering Therapeutic ^{131}I : How Frequently Should We Bioassay? *J. Nucl. Med. Technol.* 39, 60–62. <https://doi.org/10.2967/jnmt.110.077297>.
- Krawczyk, E., Piñero-García, F., Ferro-García, M.A., 2013. Discharges of nuclear medicine radioisotopes in Spanish hospitals. *J. Environ. Radioact.* 116, 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.08.011>.
- Leners, N., Sinnen, C., Kaphammel, O., Schreiner, A., Als, C., 2011. Procédures de ventilation pulmonaire par aérosol $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -DTPA: contamination aérienne, contaminations interne et cutanée externe des manipulateurs. *Med. Nucl.* 35, 553–557. <https://doi.org/10.1016/j.mednuc.2011.07.005>.
- Lucena, E.A., Rebelo, A.M.O., Araújo, F., Sousa, W.O., Dantas, A.L.A., Dantas, B.M., Corbo, R., 2007. Evaluation of internal exposure of nuclear medicine staff through in vivo and in vitro bioassay techniques. *Radiat. Prot. Dosimetry* 127, 465–468. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncm365>.
- Malta, M., Oliveira, J.M., Silva, L., Carvalho, F.P., 2013. Radioactivity from Lisboa urban wastewater discharges in the Tejo River Estuary. *Rev. Gestão Costeira Integr.* 13, 399–408. <https://doi.org/10.5894/rgci339>.
- Martínez, J., Baciú, T., Artigues, M., Danús, M., Peñalver, A., Aguilar, C., Borrull, F., 2019a. Nuclear medicine: workplace monitoring and internal occupational exposure during a ventilation/perfusion single-photon emission tomography. *Radiat. Environ. Biophys.* <https://doi.org/10.1007/s00411-019-00798-x>.
- Martínez, J., Baciú, T., Peñalver, A., Aguilar, C., Borrull, F., 2019b. The partitioning of ^{131}I in sludge samples from a wastewater treatment plant. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 319, 1243–1250. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06431-x>.
- Martínez, J., Peñalver, A., Baciú, T., Artigues, M., Danús, M., Aguilar, C., Borrull, F., 2018. Presence of artificial radionuclides in samples from potable water and wastewater treatment plants. *J. Environ. Radioact.* 192, 187–193. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.06.024>.
- Matheoud, R., Cannillo, B., Sacchetti, G.M., Brambilla, M., 2018. [OA199] Internal contamination monitoring of workers in a nuclear medicine department: Results of one year

routine monitoring. *Abstr. Medica* 52, 1–98. <https://doi.org/10.1016/jejmp.2018.06.271>.

Mietelski, J.W., Grabowska, S., Nowak, T., Bogacz, J., Gaca, P., Bartyzel, M., Budzanowski, M., 2005. Inhalation dose due to presence of ^{131}I in air above septic tank system of an endocrinology hospital. *Radiat. Prot. Dosimetry* 117, 395–401. <https://doi.org/10.1093/rpd/nci306>.

Montenero, M.P., Dilbone, E.K., Waples, J.T., 2017a. Using medically-derived iodine-131 to track sewage effluent in the Laurentian Great Lakes. *Water Res.* 123, 773–782. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.022>.

Montenero, M.P., Dilbone, E.K., Waples, J.T., 2017b. The removal of particle-reactive radionuclides in shallow water: Bottom scavenging versus particle settling of iodine-131 and beryllium-7. *J. Environ. Radioact.* 177, 128–134. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.06.013>.

Morita, T., Niwa, K., Fujimoto, K., Kasai, H., Yamada, H., Nishiutch, K., Sakamoto, T., Godo, W., Taino, S., Hayashi, Y., Takeno, K., Nishigaki, T., Fujiwara, K., Aratake, H., Kamonoshita, S., Hashimoto, H., Kobayashi, T., Otsuka, S., Imanaka, T., 2010. Detection and activity of iodine-131 in brown algae collected in the Japanese coastal areas. *Sci. Total Environ.* 408, 3443–3447. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.04.001>.

Mróz, T., Brudecki, K., Mietelski, J.W., Bartyzel, M., Misiak, R., 2018. Medical activated charcoal tablets as a cheap tool for passive monitoring of gaseous ^{131}I activity in air of nuclear medicine departments. *J.*

Radioanal. Nucl. Chem. 723–726. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6107-7>.

Mulas, D., Camacho, A., Garbayo, A., Devesa, R., Duch, M.A., 2019. Medically-derived radionuclides levels in seven heterogeneous urban wastewater treatment plants: The role of operating conditions and catchment area. *Sci. Total Environ.* 663, 818–829. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.349>.

Nandanwar, S.U., Coldsnow, K., Utgikar, V., Sabharwall, P., Eric Aston, D., 2016. Capture of harmful radioactive contaminants from off-gas stream using porous solid sorbents for clean environment – A review. *Chem. Eng. J.* 306, 369–381. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.073>.

Noh, S., Jeong, S., An, M., Jang, H.K., Kwon, T.E., Lee, J.I., Park, T.J., Lee, J.K., 2016. Internal Dosimetry for Intake of ^{18}F FDG Using Spot Urine Sample. *Radiat. Prot. Dosimetry* 168, 343–349. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncv346>.

Orsini, F., Lorenzoni, A., Erba, P.A., Mariani, G., 2010. Radiopharmaceuticals for Single-Photon Emission Imaging and for Therapy, in: Strauss, H.W. (Ed.), *Nuclear Oncology: Pathophysiology and Clinical Applications*. Springer Science+Business Media, New York. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-48894-3>.

Palomo, M., Peñalver, A., Aguilar, C., Borrull, F., 2010. Presence of Naturally Occurring Radioactive Materials in sludge samples from several Spanish water treatment plants. *J. Hazard. Mater.* 181, 716–721. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.071>.

- Paquet, F., Etherington, G., Bailey, M.R., Leggett, R.W., Lipsztein, J., Bolch, W., Eckermann, J.D.H., 2015. Occupational Intakes of Radionuclides: Part 1. ICRP Publication 130. Ann. ICRP 44, 5–188. doi.org/10.1177/0146645315577539.
- Peekhunthod, D., Bangvirunrak, J., Sansakon, S., Nukultham, A., Pukkhaw, T., 2017. Baseline quantity of ^{131}I , ^{137}Cs , ^{134}Cs and ^{40}K in urinary excretions from Thai people and internal exposure dose. J. Phys. Conf. Ser. 860, 1–7. https://doi.org/10.1088/1742-6596/86/0/1/012038.
- Petrucci, C., Traino, A.C., 2015. Focus on the legislative approach to short half life radioactive hospital waste releasing. Phys. Medica 31, 726–732. https://doi.org/10.1016/j.ejmp.2015.06.001.
- Punt, A., Wood, M., Rose, D., 2007. Radionuclide discharges to sewer – A field investigation Science Report - SC020150/SR2 [WWW Document]. URL http://www.philly-watersheds.org/doc/ThamesEstuaryIodineSourceStudy.pdf (accessed 2.8.19).
- Qaim, S.M., 2017. Nuclear data for production and medical application of radionuclides: Present status and future needs. Nucl. Med. Biol. 44, 31–49. https://doi.org/10.1016/j.nucmedbio.2016.08.016.
- Ravichandran, R., 2017. Management of Radioactive Wastes in a Hospital Environment, in: Sengupta, D., Agrahari, S. (Eds.), Modelling Trends in Solid and Hazardous Waste Management. Springer Science+Business Media, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-2410-8.
- Rodríguez-Laguna, A., Estrada-Lobato, E., Brandan, M., Medina, L., 2010. ^{131}I intake survey and effective dose calculation for personnel in a nuclear medicine department. Rev Fis Med 11, 43–54.
- Rodríguez, R., Avivar, J., Leal, L.O., Cerdà, V., Ferrer, L., 2016. Strategies for automating solid-phase extraction and liquid-liquid extraction in radiochemical analysis. TrAC - Trends Anal. Chem. 76, 145–152. https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.09.009.
- Rose, P.S., Smith, J.P., Aller, R.C., Swanson, R.L., 2013. Behavior of medically-derived ^{131}I in the tidal Potomac River. Sci. Total Environ. 452–453, 87–97. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.055.
- Rose, P.S., Swanson, R.L., 2013. Iodine-131 in sewage sludge from a small water pollution control plant serving a thyroid cancer treatment facility. Health Phys. 105, 115–120. https://doi.org/10.1097/HP.0b013e31828459ef.
- Rose, P.S., Swanson, R.L., Cochran, J.K., 2012. Medically-derived ^{131}I in municipal sewage effluent. Water Res. 46, 5663–71. https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.045.
- Saha, G., 2004. Fundamentals of Nuclear Pharmacy, 5th ed. Springer Verlag New York.
- Schomäcker, K., Fischer, T., Zimmermanns, B., Bregulla, J., Sudbrock, F., Prante, O., Drzezga, A., 2017. Retention efficacy and release of radioiodine in fume hoods. J. Environ. Radioact. 166, 175–180. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.01.006.

- Schomäcker, K., Sudbrock, F., Fischer, T., Dietlein, M., Kobe, C., Gaidouk, M., Schicha, H., 2011. Exhalation of ^{131}I after radioiodine therapy: Measurements in exhaled air. *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging* 38, 2165–2172. <https://doi.org/10.1007/s00259-011-1888-8>.
- Shoji, M., Kondo, T., Honoki, H., Nakajima, T., Muraguchi, A., Saito, M., 2007. Investigation of monitoring for internal exposure by urine bioassay in a biomedical research facility. *Radiat. Prot. Dosimetry* 127, 456–460. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncm409>.
- Smith, J.P., Oktay, S.D., Kada, J., Olsen, C.R., 2008. Iodine-131: A potential short-lived, wastewater specific particle tracer in an urbanized estuarine system. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5435–5440. <https://doi.org/10.1021/es800418c>.
- Sudbrock, F., Schomäcker, K., Drzezga, A., 2017. The effectiveness of wastewater treatment in nuclear medicine: Performance data and radioecological considerations. *J. Environ. Radioact.* 166, 202–207. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.04.002>.
- Suhariyono, G., Bunawas, 2015 Comparative Analysis of Direct and Indirect ^{131}I Measurement Methods from the Stack to Outdoor. *Atom Indones.* 43, 127–136. <https://doi.org/10.17146/aij.2017.756>.
- Sundell-Bergman, S., de la Cruz, I., Avila, R., Hasselblad, S., 2008. A new approach to assessment and management of the impact from medical liquid radioactive waste. *J. Environ. Radioact.* 99, 1572–1577. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2007.12.005>.
- Sundell-Bergman, S., Sigurgeirsson, M., Avila, R., Cruz, I. de la., Xu, S., Puhakainen, M., Heikkinene, T., Rahola, T., Hosseini, A., Nielsen, S., Nordisk Kernesikkerhedsforskning., 2009. NKS-B LUCIA: Assessing the impact of releases of radionuclides into sewage systems in urban environment - simulation, modelling and experimental studies, in: *Nordisk Kernesikkerhedsforskning (Ed.), Proceedings of the NKS-R and NKS-B Joint Summary Seminar*. Roskilde.
- Tarancón, A., Bagán, H., García, J.F., 2017. Plastic scintillators and related analytical procedures for radionuclide analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 314, 555–572. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5494-5>.
- Uhrhan, K., Drzezga, A., Sudbrock, F., 2014. The patient as a radioactive source: An intercomparison of survey meters for measurements in nuclear medicine. *Radiat. Prot. Dosimetry* 162, 101–104. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncu238>.
- Veliscek Carolan, J., Hughes, C.E., Hoffmann, E.L., 2011. Dose assessment for marine biota and humans from discharge of ^{131}I to the marine environment and uptake by algae in Sydney, Australia. *J. Environ. Radioact.* 102, 953–963. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2009.10.002>.
- Villar, M., Avivar, J., Ferrer, L., Borràs, A., Vega, F., Cerdà, V., 2015. Automatic in-syringe dispersive liquid-liquid microextraction of ^{99}Tc from biological samples and hospital residues prior to liquid scintillation counting. *Anal. Bioanal. Chem.* 407, 5571–5578. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8761-8>.

Villar, M., Avivar, J., Ferrer, L., Galmés, M., Vega, F., Cerdà, V., 2013. Automatic and simple method for ^{99}Tc determination using a selective resin and liquid scintillation detection applied to urine samples. *Anal. Chem.* 85, 5491–5498. <https://doi.org/10.1021/ac4006217>.

Yamamoto, S., Kato, K., Fujita, N., Yamashita, M., Nishimoto, T., Kameyama, H., Abe, S., 2018. Detection of alpha radionuclides in air from patients during Ra-223 alpha radionuclide therapy. *Sci. Rep.* 8, 1–6. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29449-9>.

Zannoni, D., Cantaluppi, C., Ceccotto, F., Giacetti, W., Lovisetto, B., 2019. Human and environmental factors affecting the activity of ^{131}I and ^{137}Cs in urban wastewater : A case study. *J. Environ. Radioact.* 198, 135–146. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.12.026>.

Zimmermann, R., 2006. *Nuclear Medicine. Radioactivity for Diagnosis and Therapy.* EDP Sciences.

1.4. Avaluació de l'exposició ocupacional interna als radionúclids mèdics

Les radiacions ionitzants que es troben presents en el medi ambient i en els llocs de treball podrien produir danys o efectes negatius en la salut de l'individu com a conseqüència de la seva exposició. Concretament, tal i com s'ha documentat al llarg d'aquesta Introducció, en un departament de MN s'utilitzen fonts de radiació no encapsulades, la manipulació de les quals podria implicar una exposició dels treballadors. Tanmateix, la presència en el medi, fora del centre hospitalari, dels radionúclids mèdics freqüentment utilitzats en el departament de MN també podrien donar lloc a una potencial exposició de l'individu.

En general, els individus poden estar exposats a la radiació de manera externa o interna. L'exposició externa o irradiació externa té lloc quan l'individu està exposat a una font externa a ell. D'altra banda, l'exposició interna o contaminació es defineix com la presència no desitjada de radionúclids en l'ésser humà (contaminació personal) o en medi (contaminació ambiental). En el cas de la contaminació personal, aquesta pot ser externa si els radionúclids s'han dipositat sobre la pell, o bé interna si s'han incorporat a l'interior de l'organisme a través de les vies respiratòries (inhalació), el tracte gastrointestinal (ingestió) o a través de ferides o lesions de la pell [134].

El propòsit de la protecció radiològica és "protegir als individus dels riscos derivats d'aquelles activitats que, degut als equips o materials que utilitzen, suposen l'exposició a radiacions ionitzants". En altres paraules, "la protecció radiològica pretén proporcionar un nivell apropiat de protecció pels individus i pel medi ambient, sense limitar indegudament les pràctiques beneficioses que s'obtenen de l'ús de la radiació" [135]. La Comissió Internacional de Protecció Radiològica (ICRP, en anglès *International Commission on Radiological Protection*) és l'organisme que s'encarrega d'establir la filosofia de la protecció radiològica i que proporciona les recomanacions generals i fonamentals relacionades amb l'ús segur de les radiacions ionitzants. Aquestes recomanacions són la base per a l'elaboració de normes i lleis relacionades amb aquest àmbit, concretament en forma de normatives europees i que s'han de transposar posteriorment a la normativa legal de cada país. En aquest sentit, la directiva europea 2013/59/EURATOM [6] (que té en compte les recomanacions de la Publicació 103 de la ICRP [136]), és d'obligat

compliment pels estats membre de la Unió Europea. En el cas d'Espanya, actualment s'està a l'espera d'un nou text reglamentari que transposi la directiva 2013/59/EURATOM i derogui la normativa vigent, el Reial decret 783/2001 sobre *Protección Sanitaria contra las Radiaciones Ionizantes* [47].

Per tal d'avaluar les exposicions (per les que els éssers humans reben radiació) d'un mode quantitatiu la ICRP presenta diferents magnituds dosimètriques, com són la dosi equivalent en un teixit o òrgan i la dosi efectiva. En la pràctica però, aquestes dues magnituds no són mesurables i és necessari determinar-les mitjançant l'ús de coeficients que les relacionin amb magnituds mesurables. En el cas específic de les exposicions ocupacionals, la publicació 103 de la ICRP proposa l'ús de la dosi efectiva com una magnitud de protecció per finalitats reguladores amb l'objectiu de demostrar el compliment dels límits de dosi, entre altres [136]. La dosi efectiva pot ser obtinguda utilitzant l'Equació 1.1 i proporciona una estimació de la exposició total a la radiació, tenint en compte totes les vies d'exposició de l'individu, les externes i les internes[87].

$$E \cong H_p(10) + E(50) \quad (\text{Eq. 1.1})$$

on:

- $H_p(10)$ és l'equivalent de dosi personal mesurat.
- $E(50)$ és la dosi efectiva compromesa de l'exposició interna i que s'avalua mitjançant l'Equació 1.2:

$$E(50) = \sum_j e_{j,inh}(50) \times I_{j,inh} + \sum_j e_{j,ing}(50) \times I_{j,ing} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

on $e_j(50)$ és el coeficient de dosi (dosi efectiva compromesa per inhalació, inh, o per ingestió, ing, Sv/Bq) d'un radionúclid, integrat durant 50 anys després de la incorporació i $I_{j,inh}/I_{j,ing}$ són les incorporacions corresponents per inhalació i ingestió.

Per a la contribució a la dosi efectiva de l'exposició externa normalment es mesura l'equivalent personal de dosi utilitzant dosímetres personals. En canvi, en el cas de l'exposició interna, les dosis efectives compromeses es determinen en base a l'estimació de les activitats dels radionúclids incorporats al cos. En aquest cas, tal i com mostra la Figura 1.9, l'estimació de la dosi per exposició interna es duu a terme habitualment mitjançant el càlcul de la incorporació del radionúclid al cos a partir, o bé d'un enfoc prospectiu o bé d'un enfoc retrospectiu. Posteriorment, la dosi efectiva s'avalua en base

a la incorporació i als coeficients de dosi de referència especificats per la ICRP i extrets a partir de models dosimètrics i biocinètics [136,137].

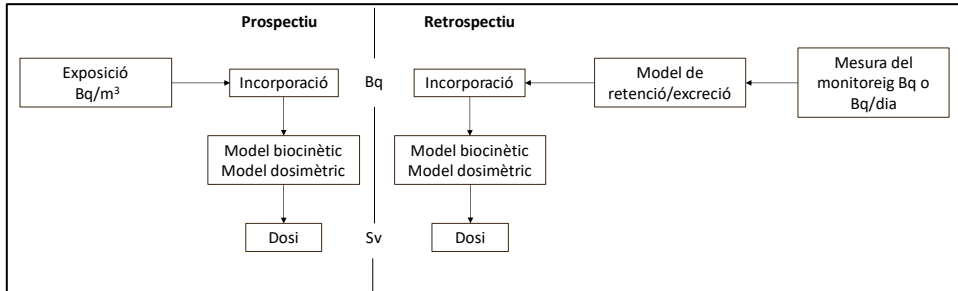


Figura 1.9. Enfocs usats en l'avaluació de la dosi interna [137].

Tal i com s'ha mencionat, la incorporació del radionúclid al cos de l'individu és un paràmetre d'interès per a l'avaluació de la dosi efectiva per exposició interna que s'obté a partir de la mesura de l'activitat en mostres d'aire (enfoc prospectiu) o bé a partir de la mesura d'activitat en el cos sencer, en òrgans específics o en orina o femtes (enfoc retrospectiu). A continuació es mostren les dues equacions utilitzades en ambdós enfoc.

Per calcular la incorporació a partir de l'enfoc prospectiu s'utilitza l'Equació 1.3 [138]:

$$I = d \times t \times C \quad (\text{Eq. 1.3})$$

on:

- d és la taxa de respiració d'un individu, $1,2 \text{ m}^3/\text{h}$.
- t és el temps d'exposició de l'individu en l'atmosfera radioactiva.
- C és la concentració del radionúclid en aire, en Bq/m^3 .

D'altra banda, quan el càlcul de la incorporació es basa en l'enfoc retrospectiu s'utilitza l'Equació 1.4:

$$I = M/m(t) \quad (\text{Eq.1.4})$$

on:

- M és l'activitat de radionúclid determinada en una mostra d'orina de 24 h (Bq/dia).
- $m(t)$ és el factor d'excreció del radionúclid i que correspon a un període de temps d'un dia entre la incorporació i la mesura.

Finalment, l'estimació de la dosi efectiva compromesa, $E(50)$, deguda a l'exposició interna es realitza a partir de l'Equació 1.5, en la que es consideren els factors de conversió de dosi corresponents a cada radionúclid, publicats en diversos documents de la Comissió Internacional de Protecció Radiològica (ICRP) [139,140].

$$E(50) = I \times e_{inh}(50) \quad (\text{Eq. 1.5})$$

on:

- I (Bq) és el valor d'incorporació obtingut a partir d'una mostra d'aire de l'ambient de treball o bé d'una mostra biològica.
- $e_{inh}(50)$ (Sv/Bq) és el factor de conversió de dosi per inhalació del radionúclid corresponent.

Un dels principis del sistema de protecció radiològica és la limitació de la dosi per garantir que els individus no estiguin exposats a un nivell de risc inacceptable. En aquest sentit, la dosi total rebuda per un individu com a conseqüència de les activitats autoritzades que impliquin l'exposició a radiacions, sense tenir en compte les contribucions que pugui rebre com a pacient en diagnòstic o teràpia, no ha de superar els límits de dosi establerts en la normativa, en aquest cas en l'estatal, seguint les recomanacions de la ICRP. Els límits vigents a l'estat espanyol corresponen als publicats en el Reial decret 783/2001 [47], el qual està a la espera de ser transposat per la directiva europea 2013/59 EURATOM [6]. El límit de dosi efectiva per treballadors exposats que s'exposa en aquesta última normativa és de 20 mSv en un únic any. No obstant, en circumstàncies especials o en situacions d'exposició específiques, l'autoritat competent podrà autoritzar una dosi efectiva de fins 50 mSv en un únic any, sempre que la mitjana anual de les dosi en un còmput de 5 anys consecutius no superi els 20 mSv.

En les següents línies es realitza una revisió bibliogràfica on s'exemplifiquen diversos casos en els quals s'estima la dosi efectiva deguda a l'exposició de treballadors als radionúclids mèdics en a) l'ambient dels departaments de MN i b) fora dels centres hospitalaris, en mostres d'aigua residual de la xarxa de clavegueram i en mostres procedents d'EDARs.

1.4.1. Exposició ocupacional en departaments de medicina nuclear

Tal i com s'ha explicat en seccions anteriors, degut a la presència de radionúclids com el ^{131}I , el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ i el ^{223}Ra , entre altres, en mostres d'aire podria implicar un risc per als treballadors dels departaments de MN. Donat que la via d'exposició principal per la qual el treballador incorpora els radionúclids presents en les mostres d'aire és la inhalació, les mostres habitualment analitzades per tal d'estimar la dosi efectiva a la que un treballador està exposat són les mostres d'aire de l'ambient de treball i les mostres d'orina o femtes dels treballadors.

En la literatura hi ha diversos treballs que estimen la dosi ocupacional a partir de les mostres d'aire de l'àrea on treballa l'individu [79,103]. En aquest sentit, Damien i col. [103] van dur a terme una campanya de mostreig d'aire en l'àrea d'administració de ^{131}I per tractaments terapèutics del departament de MN del Centre Hospitalari Regional i Universitari de Brest (França), durant la qual es van obtenir nivells d'activitat entre 73,25 Bq/m³ i 7563,81 Bq/m³. Aquests valors es van utilitzar per estimar la dosi efectiva rebuda per via inhalació. Els valors obtinguts van ser de 0,08 mSv/any suposant una inhalació de la concentració mínima de ^{131}I en aire i de 1,8 mSv/any en suposar la inhalació anual de l'activitat màxima. Els resultats derivats d'aquesta monitorització van permetre l'aplicació d'accions correctores, com ara reduir el temps de contacte entre el treballador i el pacient durant les primeres 24 h després de l'administració del radiofàrmac.

Recentment, Sudbrock i col. [141] van estimar la dosi que rebria un individu com a conseqüència d'inhalat l'aire exhalat procedent d'un pacient tractat amb ^{131}I . Les activitats d'aquest radionúclid en aire exhalat eren variables segons la malaltia a tractar i el pacient, però en general, eren de l'ordre de kBq una hora després de l'administració i inferiors a 100 Bq passades 100 h. Les dosi per inhalació corresponents a les dues situacions esmentades eren de 0,1 mSv i com a màxim 0,01 mSv per individu adult. Amb aquests resultats els autors van concloure que tenint en compte la contribució de l'exposició externa i la interna, seria obligatori que un pacient romangués ingressat de dos a tres dies per tal de reduir la dosi que puguin rebre els altres individus.

D'altra banda, els estudis relacionats amb $^{99\text{m}}\text{Tc}$ fan referència a la presència d'aquest radionúclid com a conseqüència de la seva administració en forma de radioaerosol en estudis de diagnòstic de V/P_{SPECT}. Així doncs, recentment Brudecki i col [79] van detectar

concentracions d'aquest radionúclid en aire d'entre $6,1 \text{ kBq/m}^3$ i 99 kBq/m^3 , les quals van utilitzar per calcular les incorporacions mitjanes diàries de diferents treballadors, obtenint valors de $5,4 \text{ kBq}$ i $4,4 \text{ kBq}$ per a homes i dones amb el perfil de tècnic, respectivament, i de 3 kBq i $2,5 \text{ kBq}$ per a homes i dones amb el perfil d'infermer. Finalment van estimar la dosi efectiva anual obtenint valors de $0,0018 \text{ mSv}$ per als tècnics i $0,0009 \text{ mSv}$ per les infermeres. Les infermeres estaven menys exposades ja que van treballar menys temps que els tècnics en la zona on hi havia presència de $^{99\text{m}}\text{Tc}$. En aquest estudi així com en altres que avaluen una situació similar en altres centres hospitalaris es conclou que l'administració d'aquest radionúclid en estudis de diagnòstic V/P_{SPECT} no implica un risc significatiu per a la salut dels treballadors.

En relació a l'estimació de la dosi efectiva a partir de mostres biològiques, hi ha diferents estudis que l'avaluen a partir dels resultats d'activitat dels radionúclids en mostres d'orina o femtes. Ferdous i col. [88] van presentar en el seu estudi els resultats obtinguts en l'avaluació de dosi com a conseqüència de la presència de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ i ^{131}I en orina de treballadors d'un hospital de Bangladesh. En aquest cas, la dosi màxima de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ corresponia a una manipulació d'una font de 560 mCi (20720 MBq), que representava una activitat en orina de $1529,5 \pm 36,05 \text{ Bq/L}$ i una dosi de $0,0717 \text{ mSv}$. D'altra banda, la dosi màxima per manipulació d'una font de 2000 mCi de ^{131}I (74000 MBq) es traduïa en $389,95 \pm 11 \text{ Bq/L}$ d'aquest radionúclid en orina i una dosi de $0,00767 \text{ mSv}$. Els autors van concloure que tot i que les activitats estaven sota els límits de dosi establerts s'haurien d'aplicar mesures de protecció per evitar la inhalació com ara sistemes de ventilació adequats, campanes extractores i l'ús de mascaretes.

Actualment s'estan publicant estudis d'avaluació de la dosi per inhalació de ^{223}Ra , emissor alfa amb l'objectiu de posar a punt mètodes de monitorització per poder confirmar possibles incidents amb aquest radionúclid i poder avaluar les mesures de protecció existents per evitar l'exposició interna [89,119].

1.4.2. Exposició fora del centre hospitalari

Els radionúclids mèdics també es troben presents en mostres ambientals de l'exterior d'un centre hospitalari, essent els valors més elevats d'activitat reportats els obtinguts en mostres de fangs generats en les EDARs, principalment corresponents a la presència de

¹³¹I. Concretament, l'exposició dels treballadors de les EDARs als fangs deshidratats és una de les situacions més estudiades per avaluar la dosi efectiva. En aquest sentit, les vies d'exposició que s'estudien en la literatura relacionades amb la manipulació dels fangs són: l'exposició per irradiació externa i l'exposició via inhalació [121,123,142].

L'estimació de la dosi que es rep per irradiació externa es justifica per la proximitat del treballador a zones on hi ha de fangs que contenen ¹³¹I o inclús per la seva manipulació [91,92,121,125,142–144]. Aquesta estimació es pot dur a terme mitjançant models i programes informàtics [91,121]. D'altres com Jiménez i col. [142] fan ús de fórmules matemàtiques, com la de l'Equació 1.6:

$$E_{ext} = \Gamma_{131I} \times A \times f / d^2 \quad (\text{Eq. 1.6})$$

on:

- Γ_{131I} és la constant específica per radiació gamma per al ¹³¹I, 52,20 µGy·m²/GBq·h [145].
- A és l'activitat de ¹³¹I en fang en fang produït durant un dia.
- f és el temps total d'hores treballades en un any de manera conservativa, 2000 h/any.
- d és la distància en metres entre la font radioactiva i el treballador.

Els valors de dosi efectives que l'individu rep per irradiació externa varien entre els estudis de la literatura ja que l'activitat present en els fangs depèn directament de l'activitat descarregada per cada centre hospitalari, entre altres factors. En el cas de Jiménez i col. [142] els autors van estimar un valor de dosi efectiva per irradiació externa de 0,8 mSv/any quan el treballador estava exposat a un fang sec l'activitat diària del qual era 7,2 MBq. Aquests treballadors no tenen la categoria de treballadors exposats (persona que treballa sotmesa a l'exposició en el treball realitzat en una pràctica regulada per la directiva europea 2013/59 EURATOM [6], i que pot rebre dosi que superin algun dels límits de dosi per l'exposició poblacional) i per tant el límit d'exposició assignat és el del públic general, 1 mSv.

L'altra via d'exposició d'un treballador d'una EDAR podria ser la inhalació, per la qual es realitza una incorporació en l'organisme del fang generat en aquestes instal·lacions i que es troba resuspès en l'aire [92,125,142,143]. Per exemplificar aquest cas, l'estudi de Jiménez i col. [142] també va estimar la dosi efectiva per exposició interna, obtenint un

valor de 0,000032 mSv/any, assumint que tot el fang inhalat era sec i que tenia una concentració mitja de ^{131}I de 323 Bq/kg. Els autors van concloure que el risc per a la salut per la inhalació de fang resuspès en aire amb ^{131}I és negligible i que l'exposició externa aporta el major pes a la dosi efectiva total.

1.5. Bibliografia

- [1] R. Guillaumont, La découverte de la matière radioactive par Marie Curie, *Hist. des Sci.* (2012). http://www.academie-sciences.fr/archivage_site/activite/hds/textes/tsf_Guillaumont1.pdf (accedit 24 gener 2019).
- [2] R. Bailey, H. Clark, J. Ferris, S. Krause, R. Strong, *Chemistry of the Environment*, 2a ed., Academic Press, 2002.
- [3] D. Atwood, *Radionuclides in the Environment*, 1a ed., John Wiley & Sons, New York, 2010.
- [4] United States Environmental Protection Agency, Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials (TENORM). <https://www.epa.gov/radiation/technologically-enhanced-naturally-occurring-radioactive-materials-tenorm> (accedit 29 abril 2019).
- [5] UNSCEAR, Sources and effects of ionizing radiation. Volume I: Sources, (2000). https://www.unscear.org/docs/publications/2000/UNSCEAR_2000_Report_Vol.I.pdf (accedit 3 abril 2019).
- [6] Diario Oficial de la Unión Europea, DIRECTIVA 2013/59/EURATOM por la que se establecen normas de seguridad básicas para la protección contra los peligros derivados de la exposición a radiaciones ionizantes., (2014). <http://www.boe.es/doue/2014/013/L00001-00073.pdf> (accedit 6 abril 2019).
- [7] B.F. Myasoedov, S.N. Kalmykov, Nuclear power industry and the environment, *Mendeleev Commun.* 25 (2015) 319-328. doi:10.1016/j.mencom.2015.09.001.
- [8] Q.H. Hu, J.Q. Weng, J.S. Wang, Sources of anthropogenic radionuclides in the environment: A review, *J. Environ. Radioact.* 101 (2010) 426-437. doi:10.1016/j.jenvrad.2008.08.004.
- [9] M. Palomo Gálvez, Determinació de radionúclids en mostres ambientals. Tesi doctoral, Universitat Rovira i Virgili, 2010.
- [10] M. Mola, Desenvolupament de tècniques analítiques per a la determinació de radionúclids. Tesi Doctoral, Universitat Rovira i Virgili, 2013.
- [11] E. Fonollosa, Impacte radiològic ambiental causat per la industrialització al tram baix del riu Ebre. Tesi Doctoral, Universitat Rovira i Virgili, 2016.
- [12] M. Palomo, A. Peñalver, C. Aguilar, F. Borrull, Impact of industries in the accumulation of radionuclides in the lower part of Ebro river (Catalonia, Spain), *Radioprotection.* 45 (2010) 459-475. doi:10.1051/radiopro/2010032.

- [13] M. Palomo, A. Peñalver, C. Aguilar, F. Borrull, Radioactivity evaluation of Ebro river water and sludge treated in a potable water treatment plant located in the South of Catalonia (Spain)., *Appl. Radiat. Isot.* 68 (2010) 474-80. doi:10.1016/j.apradiso.2009.11.071.
- [14] E. Fonollosa, A. Nieto, A. Peñalver, F. Borrull, C. Aguilar, Determination of artificial beta-emitters in sludge samples, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 309 (2016) 1077-1085. doi:10.1007/s10967-016-4705-9.
- [15] E. Fonollosa, A. Peñalver, C. Aguilar, F. Borrull, Bioaccumulation of natural radionuclides in molluscs from the Ebro Delta area, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 208-214. doi:10.1007/s11356-016-7783-x.
- [16] M. Mola, M. Palomo, a. Peñalver, C. Aguilar, F. Borrull, Radionuclides in biota collected near a dicalcium phosphate plant, southern Catalonia, Spain, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 298 (2013) 2017-2024. doi:10.1007/s10967-013-2690-9.
- [17] M. Donya, M. Radford, A. ElGuindy, D. Firmin, M.H. Yacoub, Radiation in medicine: Origins, risks and aspirations, *Glob. Cardiol. Sci. Pract.* 57 (2014) 437-448. doi:10.5339/gcsp.2014.57.
- [18] J.K. Timins, Communication of benefits and risks of medical radiation: A historical perspective, *Health Phys.* 101 (2011) 562-565. doi:10.1097/HP.0b013e3182259a71.
- [19] Consejo de Seguridad Nuclear, La protección radiológica en el medio sanitario, (2012). <https://www.csn.es/documents/10182/914805/La+protección+radiológica+en+el+medio+sanitario> (accedit 15 març 2019).
- [20] International Atomic Energy Agency (IAEA), Tratamiento del cáncer: Radioterapia. <https://www.iaea.org/es/temas/tratamiento-del-cancer-radioterapia> (accedit 7 maig 2019).
- [21] International Atomic Energy Agency (IAEA), Tratamiento del cáncer: Braquiterapia. <https://www.iaea.org/es/temas/tratamiento-del-cancer-braquiterapia> (accedit 7 maig 2019).
- [22] C. Álvarez García, C. Escalada Pastor, P. Fernández Letón, N. Ferrer García, L. Martínez Gómez, M. Paredes García, *Fundamentos de Física Médica. Volumen 7. Protección radiológica hospitalaria*, Sociedad Española de Física Médica, 2016.
- [23] E. Boros, A.B. Packard, Radioactive Transition Metals for Imaging and Therapy, *Chem. Rev.* 119 (2019) 870-901. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00281.
- [24] Foro de la Industria Nuclear Española, Rafael Herranz: "El 80% del diagnóstico médico se basa en pruebas de imagen", (2018). <https://www.foronuclear.org/es/noticias/ultimas-noticias/124207-rafael-herranz-el-80-del-diagnostico-medico-se-basa-en-pruebas-de-imagen> (accedit 5 maig 2019).
- [25] Consejo de Seguridad Nuclear, Informe del Consejo de Seguridad Nuclear al Congreso de los Diputados y al Senado. Año 2017, (2018). <https://www.csn.es/documents/10182/13529/Informe+anual+2017> (accedit 15 gener 2019).

- [26] European Association of Nuclear Medicine, The Radiopharmacy. A Technologist's Guide, (2008). https://www.eanm.org/content-eanm/uploads/2016/11/tech_radiopharmacy.pdf (accedit 8 març 2019).
- [27] Ley 29/2006, de 26 de julio, de garantías y uso racional de los medicamentos y productos sanitarios, Boletín Oficial del Estado. Madrid 27 de julio de 2006, España, 2006.
- [28] Real decreto 1345/2007, de 11 de octubre, por el que se regula el procedimiento de autorización, registro y condiciones de dispensación de los medicamentos de uso humano fabricados industrialmente, Boletín Oficial del Estado. Madrid, 7 de noviembre de 2007, España, 2013.
- [29] A. Vertés, N. Sándor, Z. Klencsár, R. Lovas, F. Rösch, Handbook of Nuclear Chemistry., 2a ed., Springer, 2011.
- [30] J. Mallol, Manual de Radiofarmacia, (2008). <https://www.editdiazdesantos.com/wwwdat/pdf/9788479788544.pdf> (accedit 9 març 2019).
- [31] J. Gómez-Perales, Radiofarmacia en pdf, (2018). <http://www.radiopharmacy.net/RADIOFARMACIA.pdf> (accedit 10 maig 2019).
- [32] M.A. Synowiecki, L.R. Perk, J.F.W. Nijssen, Production of novel diagnostic radionuclides in small medical cyclotrons, EJNMMI Radiopharm. Chem. 3 (2018) 1-25. doi:10.1186/s41181-018-0038-z.
- [33] International Atomic Energy Agency, Cyclotron produced radionuclides: principles and practice, Tech. Reports Ser. no. 465. (2008). https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/trs465_web.pdf (accedit 2 maig 2019).
- [34] K. Willowson, Production of radionuclides for clinical nuclear medicine, Eur. J. Phys. 40 (2019) 043001. doi:10.1088/1361-6404/ab169b.
- [35] Consejo de Seguridad Nuclear, Proyecto DOMNES. Prospección nacional de procedimientos de diagnóstico en medicina nuclear utilizados en los centros sanitarios españoles. Estimación de dosis recibidas por los pacientes y la población,. https://www.csn.es/documents/10182/1006281/Proyecto_DOMNES. (accedit 24 gener 2019).
- [36] European Commission, Technopolis Group, European Study on Medical , Industrial and Research Applications of Nuclear and Radiation Technology, (2019). https://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/6ae3e9cd-2e7a-11e9-8d04-01aa75ed71a1/language-en?WT.mc_id=Searchresult&WT.ria_c=null&WT.ria_f=3608&WT.ria_ev=search (accedit 5 maig 2019).
- [37] J.H. Thrall, H.A. Ziessman, Nuclear Medicine: The Requisites, 2a ed., Mosby, 2001.
- [38] N. Barrie Smith, A. Webb, Nuclear medicine: Planar scintigraphy, SPECT and PET/CT, en: Introd. to Med. Imaging. Physics, Eng. Clin. Appl., Cambridge University Press, 2010: p. 89-144. doi:10.1017/CBO9780511760976.003.

- [39] A. Keresztes, A. Borics, C. Tömböly, Therapeutic and diagnostic radiopharmaceuticals, *Sel. Top. from Contemp. Exp. Biol.* Vol. 2. (2015) 225-247. http://www.brc.hu/file/documents/itc/BRC_2015_Vol_2.pdf (accedit 17 maig 2019).
- [40] T.I. Kostelnik, C. Orvig, Radioactive Main Group and Rare Earth Metals for Imaging and Therapy, *Chem. Rev.* 119 (2019) 902-956. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00294.
- [41] J.R. Ballinger, Theranostic radiopharmaceuticals: established agents in current use, *Br. Inst. Radiol.* 91 (2018) 1-8. doi:10.1259/bjr.20170969.
- [42] Consejo de Seguridad Nuclear, Tema 5. Protección operacional: vigilancia y control de la instalación radiactiva, (2015). http://csn.ciemat.es/MDCSN/recursos/ficheros_md/869329576_912019101444.pdf (accedit 5 maig 2019).
- [43] International Atomic Energy Agency, Predisposal Management of Radioactive Waste from the Use of Radioactive Material in Medicine, Industry, Agriculture, Research and Education, *Specif. Saf. Guid. No. SSG-45.* (2019). https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/PUB1758_web.pdf (accedit 25 abril 2019).
- [44] ARPANSA, Safety Guide for Radiation Protection in Nuclear Medicine. Radiation Protection Series Publication N° 14. 2., (2008). https://www.arpansa.gov.au/sites/default/files/legacy/pubs/rps/rps14_2.pdf (accedit 18 febrer 2019).
- [45] Consejo de Seguridad Nuclear, Tema 11. Los residuos radiactivos en las instalaciones radiactivas, (2013). http://csn.ciemat.es/MDCSN/recursos/ficheros_md/995299789_1572009114211.pdf (accedit 5 maig 2019).
- [46] A. Janssens, C. Necheva, V. Tanner, I. Turai, The new Basic Safety Standards Directive and its implications for environmental monitoring, *J. Environ. Radioact.* 125 (2013) 99-104. doi:10.1016/j.jenvrad.2012.12.008.
- [47] Real Decreto 783/2001, de 6 de Julio, por el que se aprueba el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes, *Boletín Oficial del Estado.* Madrid, 26 de julio de 2001.
- [48] Consejo de Seguridad Nuclear, Instrucción de 22 de septiembre de 2010, del Consejo de Seguridad Nuclear, número IS-28, sobre las especificaciones técnicas de funcionamiento que deben cumplir las instalaciones radiactivas de segunda y tercera categoría, (2010). <http://piramidenormativa.sne.es/Repositorio/CSN/is-28.pdf> (accedit 26 maig 2019).
- [49] C. Díaz, E. Figueroa, F. López, F. Carrera, I. Vázquez, J. Ferreras, J. Carrasco, J. Salido, M. Calero, M. Cameán, M. Díaz, M. Huerta, M. Medina, M. Amparo, M. Blanco, M. Herrador, R. Barroso, R. Jiménez, Plan de Gestión de Residuos. Servicio Andaluz de Salud, (2007). http://www.sspa.juntadeandalucia.es/servicioandaluzdesalud/hinmaculada/web/gambienal/material/planes_guias/Plan_Gestion_Residuos.pdf (accedit 15 setembre 2019).
- [50] International Atomic Energy Agency, Radiation Protection and Safety in Medical Uses of Ionizing Radiation. SSG-46, *Specif. Saf. Guid. No. SSG-46.* (2018). https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/PUB1775_web.pdf (accedit 18 març 2019).

- [51] S.M. Qaim, I. Spahn, Development of novel radionuclides for medical applications, *J. Label. Compd. Radiopharm.* 61 (2018) 126-140. doi:10.1002/jlcr.3578.
- [52] Los Alamos National Laboratory, Periodic table of elements: technetium, (2016). <https://periodic.lanl.gov/43.shtml> (accedit 16 maig 2019).
- [53] E. V. Johnstone, M.A. Yates, F. Poineau, A.P. Sattelberger, K.R. Czerwinski, Technetium: The First Radioelement on the Periodic Table, *J. Chem. Educ.* 94 (2017) 320-326. doi:10.1021/acs.jchemed.6b00343.
- [54] A. Sulieman, E. Yousif, M. Alkhorayef, E. Mattar, E. Babikir, D. Bradley, Lens dose and radiogenic risk from ^{99m}Tc nuclear medicine examinations, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 318 (2018) 797-801. doi:10.1007/s10967-018-6178-5.
- [55] International Atomic Energy Agency, Technetium-99m Radiopharmaceuticals: Status and Trends, (2010). http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1405_web.pdf (accedit 13 abril 2019).
- [56] L.A. Stothers, X. Hou, M. Vuckovic, K. Buckley, F. Bénard, P. Schaffer, A. Celler, Analysis of radioactive waste generated during the cyclotron production of ^{99m}Tc , *Phys. Med. Biol.* 64 (2019). doi:10.1088/1361-6560/ab00bc.
- [57] National Academies of Sciences Engineering and Medicine, Molybdenum-99 for Medical Imaging, The National Academies Press, Washington DC, 2016. doi:10.17226/23563.
- [58] Consejo de Seguridad Nuclear, Tema 1. Los radionucleidos y la medicina nuclear, Curso Superv. Instal. Radiact. Módulo Med. Nucl. (2015). http://csn.ciemat.es/MDCSN/recursos/ficheros_md/1092744304_2611201593828.pdf (accedit 15 setembre 2019).
- [59] International Atomic Energy Agency (IAEA), Design principles of the $^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99m}\text{Tc}$ radionuclide generator, (2016). https://humanhealth.iaea.org/HHW/Radiopharmacy/Vir-Rad/Eluting_the_Generator/Generator_Module/Design_principles/index.html (accedit 6 novembre 2019).
- [60] A. Boschi, P. Martini, M. Pasquali, L. Uccelli, Recent achievements in Tc-99m radiopharmaceutical direct production by medical cyclotrons, *Drug Dev. Ind. Pharm.* 43 (2017) 1402-1412. doi:10.1080/03639045.2017.1323911.
- [61] K. Shi, X. Hou, P. Roos, W. Wu, Determination of technetium-99 in environmental samples: a review., *Anal. Chim. Acta.* 709 (2012) 1-20. doi:10.1016/j.aca.2011.10.020.
- [62] D. Clases, M. Sperling, U. Karst, Analysis of metal-based contrast agents in medicine and the environment, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 104 (2018) 135-147. doi:10.1016/j.trac.2017.12.011.
- [63] V.S. Le, ^{99m}Tc Generator Development: Up-to-date ^{99m}Tc Recovery Technologies for Increasing the Effectiveness of ^{99}Mo Utilisation, *Sci. Technol. Nucl. Install.* 2014 (2014) 1-41.

- [64] International Atomic Energy Agency, Technetium-99m Radiopharmaceuticals: Manufacture of Kits, (2008). https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/trs466_web.pdf (accedit 15 gener 2019).
- [65] P.J. Blower, A nuclear chocolate box: The periodic table of nuclear medicine, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 4819-4844. doi:10.1039/c4dt02846e.
- [66] B. Costa, D. Ilem-Özdemir, R. Santos-Oliveira, Technetium-99m metastable radiochemistry for pharmaceutical applications: old chemistry for new products, *J. Coord. Chem.* (2019) 1-26. doi:10.1080/00958972.2019.1632838.
- [67] A. Boschi, L. Uccelli, P. Martini, A Picture of Modern Tc-99m Radiopharmaceuticals: Production, Chemistry, and Applications in Molecular Imaging, *Appl. Sci.* 9 (2019) 1-16. doi:10.3390/app9122526.
- [68] United States Environmental Protection Agency, Radionuclide Basics: Iodine, (2019). <https://www.epa.gov/radiation/radionuclide-basics-iodine> (accedit 18 juny 2019).
- [69] T.-J. Wu, H.-Y. Chiu, J. Yu, M.P. Cautela, B. Sarmento, J. das Neves, C. Catala, N. Pazos-Perez, L. Guerrini, R.A. Alvarez-Puebla, S. Vranješ-Đurić, N.L. Ignjatović, Nanotechnologies for early diagnosis, in situ disease monitoring, and prevention, en: V. Uskoković, D.P. Uskoković (Ed.), *Nanotechnologies Prev. Regen. Med.*, 1a ed., Matthew Deans, 2018.
- [70] R. Zimmermann, *Nuclear Medicine. Radioactivity for Diagnosis and Therapy*, EDP Sciences, 2006.
- [71] Nucleonica, ¹²³I Decay Scheme, (2015). https://www.nucleonica.com/wiki/index.php?title=Decay_Schemes#53_I_123_.28Z.3D53.2C_N.3D70.29 (accedit 15 juny 2019).
- [72] Nucleonica, ¹³¹I Decay Schema, (2012). <https://www.nucleonica.com/wiki/images/b/b4/I131DS.png> (accedit 15 juny 2019).
- [73] M.E. Lyra, M. Andreou, A. Georgantzoglou, S. Kordolaimi, N. Lagopati, A. Ploussi, A.-L. Salvara, I. Vamvakas, Radionuclides Used in Nuclear Medicine Therapy – From Production to Dosimetry, *Curr. Med. Imaging Rev.* 9 (2013) 51-75. doi:10.2174/1573405611309010008.
- [74] M. Aldridge, K. Bacher, B. Brans, C. Chiesa, F. Cicone, C. Kobe, P. Minguez Gabina, M. Paphiti, M. Sandstrom, P. Solny, J. Tipping, M. Wissmeyer, Internal Dosimetry Task Force Report on: Treatment Planning For Molecular Radiotherapy: Potential And Prospects, (2017). https://www.eanm.org/content-eanm/uploads/documents/EANM_2017_iDTF-Report_online.pdf (accedit 12 setembre 2019).
- [75] International Atomic Energy Agency (IAEA), Release of Patients After Radionuclide Therapy/with contributions from the International Commission on Radiological Protection. Safety Reports Series No. 63, (2009). https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/pub1417_web.pdf (accedit 23 febrer 2019).

- [76] CSN/SEPR/SEFM, Criterios de alta de pacientes y medidas para la protección radiológica del público después de tratamientos metabólicos con I-131, Foro sobre protección radiológica en el medio Sanitario. (2011). <https://www.csn.es/documents/10182/1006281/Criterios de alta de pacientes y medidas para la protección radiológica del público - después de tratamientos metabólicos con Yodo-131> (accedit 9 desembre 2018).
- [77] B. De Massimi, D. Bianchini, A. Sarnelli, V. D'Errico, F. Marcocci, E. Mezzenga, D. Mostacci, Air contamination measurements for the evaluation of internal dose to workers in nuclear medicine departments, *Radiat. Phys. Chem.* 140 (2017) 198-201. doi:10.1016/j.radphyschem.2017.03.003.
- [78] K. Brudecki, A. Szczydry, T. Mróz, A. Kowalska, J.W. Mietelski, Measurement of ¹³¹I activity in air indoor Polish nuclear medical hospital as a tool for an internal dose assessment, *Radiat. Environ. Biophys.* 57 (2018) 77-82. doi:10.1007/s00411-017-0724-3.
- [79] K. Brudecki, E. Borkowska, K. Gorzkiewicz, M. Kostkiewicz, T. Mróz, ^{99m}Tc activity concentrations in room air and resulting internal contamination of medical personnel during ventilation-perfusion lung scans, *Radiat. Environ. Biophys.* (2019). doi:10.1007/s00411-019-00793-2.
- [80] S. Yamamoto, K. Kato, N. Fujita, M. Yamashita, T. Nishimoto, H. Kameyama, S. Abe, Detection of alpha radionuclides in air from patients during Ra-223 alpha radionuclide therapy, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1-6. doi:10.1038/s41598-018-29449-9.
- [81] K. Schomäcker, T. Fischer, B. Zimmermanns, J. Bregulla, F. Sudbrock, O. Prante, A. Drzezga, Retention efficacy and release of radioiodine in fume hoods, *J. Environ. Radioact.* 166 (2017) 175-180. doi:10.1016/j.jenvrad.2016.01.006.
- [82] K. Schomäcker, F. Sudbrock, T. Fischer, M. Dietlein, C. Kobe, M. Gaidouk, H. Schicha, Exhalation of ¹³¹I after radioiodine therapy: Measurements in exhaled air, *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.* 38 (2011) 2165-2172. doi:10.1007/s00259-011-1888-8.
- [83] O. Ferrand, G. Brouquières, B. Puech, E. Bussy, Zonage radiologique d'un service de médecine nucléaire: exemple de l'hôpital d'instruction des armées Sainte-Anne, *Med. Nucl.* 34 (2010) 664-674. doi:10.1016/j.mednuc.2010.10.006.
- [84] S. Guillot, P. Tylski, C. Scheiber, C. Bournaud-Salinas, C. Bolot, C. Harthe, P. Jalade, Quantification des risques de contamination et d'exposition externe du personnel en radiothérapie interne vectorisée par iode-131, *Radioprotection.* 51 (2016) 171-177. doi:10.1051/radiopro/2016030.
- [85] International Atomic Energy Agency (IAEA), Medical Management of Persons Internally Contaminated with Radionuclides in a Nuclear or Radiological Emergency, *EPR-Internal Contam.* (2018). https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/EPR-Contamination_web.pdf (accedit 12 setembre 2019).
- [86] F. Paquet, G. Etherington, M.R. Bailey, R.W. Leggett, J. Lipsztein, W. Bolch, J.D.H. Eckermann, Occupational Intakes of Radionuclides: Part 1. ICRP Publication 130, *Ann. ICRP.* 44 (2015) 5-188. doi:<https://doi.org/10.1177/0146645315577539>.

- [87] International Atomic Energy Agency (IAEA), Occupational Radiation Protection. General Safety Guide No. GSG-7, (2018). https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/PUB1785_web.pdf (accedit 2 març 2019).
- [88] J. Ferdous, Assessment of Activity Concentration and Effective Doses from Bioassay Sample of Occupational Workers in NINMAS, Bangladesh, *Int. J. Radiol. Radiat. Ther.* 1 (2016) 8-11. doi:10.15406/ijrrt.2016.01.00008.
- [89] D. Saurat, O. Aupée, E. Gontier, D. Métivier, A. Cazoulat, Y. Lecompte, Recommendations for monitoring and internal dosimetry for nuclear medicine staff exposed to radiopharmaceuticals ²²³Ra dichloride, *Radiat. Prot. Dosimetry.* 182 (2018) 299-309. doi:10.1093/RPD/NCY065.
- [90] D. Mulas, A. Camacho, A. Garbayo, R. Devesa, M.A. Duch, Medically-derived radionuclides levels in seven heterogeneous urban wastewater treatment plants: The role of operating conditions and catchment area, *Sci. Total Environ.* 663 (2019) 818-829. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.01.349.
- [91] A. Cosenza, S. Rizzo, A. Sansone Santamaria, G. Viviani, Radionuclides in wastewater treatment plants: monitoring of Sicilian plants, *Water Sci. Technol.* 71 (2015) 252-258. doi:10.2166/wst.2014.501.
- [92] M. Chapel Gómez, N. Ferrer García, L. Ramos Salvador, M. Sánchez Sánchez, Grupo de efluentes del foro de protección radiológica en el medio hospitalario. Informe de actividades, (2002). [https://www.csn.es/documents/10182/1006281/Grupo de efluentes del foro de protección radiológica en el medio hospitalario. Informe de actividades](https://www.csn.es/documents/10182/1006281/Grupo+de+efluentes+del+foro+de+protección+radiológica+en+el+medio+hospitalario.+Informe+de+actividades) (accedit 6 maig 2019).
- [93] S. Banerjee, S. Mitra, Radioactive and Hospital Waste Management : A Review, *Int. J. Latest Trends Eng. Technol.* 3 (2013) 275-282.
- [94] J. Canga Rodríguez, BioChroma - A New and Patented Technology for Processing Radioactive Wastewater from Nuclear Medicine Therapy Facilities in Hospitals and Clinics, *World J. Nucl. Med.* 11 (2012) 12-18. doi:10.4103/1450-1147.98735.
- [95] F. Sudbrock, K. Schomäcker, A. Drzezga, The effectiveness of wastewater treatment in nuclear medicine: Performance data and radioecological considerations, *J. Environ. Radioact.* 166 (2017) 202-207. doi:10.1016/j.jenvrad.2016.04.002.
- [96] CSN/SEPR/SEFM, Gestión de efluentes radiactivos, 2009. https://www.sefm.es/userfiles/8_procedimiento_gestion_efluentes_radiactivos.pdf (accedit 22 març 2019).
- [97] P.S. Rose, J.P. Smith, R.C. Aller, R.L. Swanson, Behavior of medically-derived ¹³¹I in the tidal Potomac River, *Sci. Total Environ.* 452-453 (2013) 87-97. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.01.055.
- [98] M. Malta, J.M. Oliveira, L. Silva, F.P. Carvalho, Radioactivity from Lisboa urban wastewater discharges in the Tejo River Estuary, *Rev. Gestão Costeira Integr.* 13 (2013) 399-408. doi:10.5894/rgci339.

- [99] U. Lee, M.J. Kim, H.R. Kim, Radioactive iodine analysis in environmental samples around nuclear facilities and sewage treatment plants, *Nucl. Eng. Technol.* 50 (2018) 1355-1363. doi:10.1016/j.net.2018.07.017.
- [100] P.H. Santschi, C. Xu, S. Zhang, K.A. Schwehr, R. Grandbois, D.I. Kaplan, C.M. Yeager, Iodine and plutonium association with natural organic matter: A review of recent advances, *Appl. Geochemistry*. 85 (2017) 121-127. doi:10.1016/j.apgeochem.2016.11.009.
- [101] S. Sariaslani, G. Gadd, *Advances in Applied Microbiology*. Volume 101, 1a ed., Elsevier Inc., 2017.
- [102] Water Research Foundation, *Workshop Report: Potential Impacts and Significance of Elevated ¹³¹I on Drinking Water Sources*, 2013.
- [103] P. Damien, V. Guilloux, F. Blanc-Béguin, P. Guillo, P.Y. Salaün, Recherche de contamination atmosphérique dans un service de médecine nucléaire, *Med. Nucl.* 39 (2015) 192-198. doi:10.1016/j.mednuc.2014.10.001.
- [104] T. Mróz, K. Brudecki, J.W. Mietelski, M. Bartyzel, R. Misiak, Medical activated charcoal tablets as a cheap tool for passive monitoring of gaseous ¹³¹I activity in air of nuclear medicine departments, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (2018) 723-726. doi:10.1007/s10967-018-6107-7.
- [105] University of Michigan: Environment Health and Safety, *Radionuclide toxicity classification*, (2016). <https://ehs.umich.edu/wp-content/uploads/2016/02/Table1-RadionuclideToxicityClassification-.pdf> (accedit 11 juliol 2018).
- [106] A. Kopisch, C.B. Martin, V. Grantham, Exposure to Technologists from Preparing and Administering Therapeutic ¹³¹I: How Frequently Should We Bioassay?, *J. Nucl. Med. Technol.* 39 (2011) 60-62. doi:10.2967/jnmt.110.077297.
- [107] M. Gründel, B. Kopka, R. Schulz, ¹³¹I exhalation by patients undergoing therapy of thyroid diseases, *Radiat. Prot. Dosimetry*. 129 (2008) 435-438. doi:10.1093/rpd/ncm459.
- [108] P. Jiemwutthisak, N. Sritongkul, P. Chaudakshetrin, P. Kanchanaphiboon, M. Tuntawiroon, Air Monitoring to Control the Intake of Airborne Radioiodine-131 Contaminants by Nuclear Medicine Workers, en: 6th Annu. Sci. Meet. challenges Qual. Assur. Radiat. Med., Phitsanulok, Thailand, 2012.
- [109] F. Jiménez, L. Deban, R. Pardo, P. García-Talavera, Combination of liquid scintillation counting and passive sampling strategy for the determination of I-131 in air and application to estimate the inhalation dose to the staff of a nuclear medicine service, *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 47 (2012) 1843-1848. doi:10.1080/10934529.2012.689550.
- [110] N. Hamzah, M. Juliana, A. Waidi, S. Ismalina, Z. Ahmad, Surface Contamination in Skin and Room during Hospitalization of Thyroid Cancer Patient Receiving Radioiodine Ablation, *IOSR J. Dent. Med. Sci.* 2 (2012) 27-33.
- [111] J. Ferdous, N. Sharmin, A. Begum, A. Begum, Airborne Radioactivity in Hot Lab of Nuclear Medicine, *J. Sci. Res.* 9 (2017) 159-166. doi: 10.3329/jsr.v9i2.29873.

- [112] L.G. Carneiro, E.A. de Lucena, C. da S. Sampaio, A.L.A. Dantas, W.O. Sousa, M.S. Santos, B.M. Dantas, Internal dosimetry of nuclear medicine workers through the analysis of ^{131}I in aerosols, *Appl. Radiat. Isot.* 100 (2015) 70-74. doi:10.1016/j.apradiso.2014.11.021.
- [113] N. Leners, C. Sinnen, O. Kaphammel, A. Schreiner, C. Als, Procédures de ventilation pulmonaire par aérosol $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -DTPA: contamination aérienne, contaminations interne et cutanée externe des manipulateurs, *Med. Nucl.* 35 (2011) 553-557. doi:10.1016/j.mednuc.2011.07.005.
- [114] E.A. Bailey, D.L. Bailey, P.J. Roach, V/Q Imaging in 2010: A quick start guide, *Semin. Nucl. Med.* 40 (2010) 408-414. doi:10.1053/j.semnuclmed.2010.07.003.
- [115] M. Bajc, J.B. Neilly, M. Miniati, C. Schuemichen, M. Meignan, B. Jonson, EANM guidelines for ventilation/perfusion scintigraphy: Part 1. Pulmonary imaging with ventilation/perfusion single photon emission tomography, *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.* 36 (2009) 1356-1370. doi:10.1007/s00259-009-1170-5.
- [116] M. Avison, G. Hart, The use of a modified technique to reduce radioactive air contamination in aerosol lung ventilation imaging, *J. Radiol. Prot.* 21 (2001) 155-161. doi:10.1088/0952-4746/21/2/305.
- [117] B. Achey, K. Miller, M. Erdman, S. King, Potential Dose to Nuclear Medicine Technologists from $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -DTPA Aerosol Lung Studies, *Health Phys.* 86 (2004) 85-87. doi:10.1097/0004032-200405002-00009.
- [118] Iba Molecular, Product catalogue. A complete palette in Nuclear Medicine, (2013). <http://globalscientifict.com/files/2013/04/IBA-catalog-GB-int60p-12v7.pdf> (accedit 6 setembre 2019).
- [119] C. Scholl, R. Bundschuh, S.E. Hirzebruch, T. Glanert, X. Wei, S. Kürpig, R. Rödel, M. Essler, L. Thomas, H. Ahmadzadehfar, Radionuclide intake risks in the clinical administration of $^{223}\text{RaCl}_2$, *J. Radiol. Prot.* 39 (2019) 387-398. doi:10.1088/1361-6498/ab044d.
- [120] Institute of Physics and Engineering in Medicine, Excretion Factors: the percentage of administered radioactivity released to sewer for routinely used radiopharmaceuticals, (2018). https://www.rp-alba.com/resources/IPEM_excreta_advice.pdf (accedit 5 juliol 2019).
- [121] R. Avila, I. De Cruz, S. Sundell-Bergman, S. Hasselblad, Radiological consequences of radionuclide releases to sewage systems from hospitals in Sweden. SSI rapport: 2007:10, 2007.
- [122] S. Sundell-Bergman, R. Avila, I. De Cruz, S. Xu, M. Puhakainen, T. Heikkinene, T. Rahola, A. Hosseini, S. Nielsen, M. Sigurgeirsson, Assessing the impact of releases of radionuclides into sewage systems in urban environment - simulation, modelling and experimental studies – LUCIA, 2009.
- [123] A. Punt, M. Wood, D. Rose, Radionuclide discharges to sewer – A field investigation Science Report - SC020150/SR2, (2007). <http://www.phillywatersheds.org/doc/ThamesEstuaryIodineSourceStudy.pdf> (accedit 8 febrer 2019).

- [124] M. Zehringer, Fate of Radiopharmaceuticals in the Environment, (2018). doi: 10.5772/intechopen.74665.
- [125] P.S. Rose, R.L. Swanson, Iodine-131 in sewage sludge from a small water pollution control plant serving a thyroid cancer treatment facility, *Health Phys.* 105 (2013) 115-120. doi:10.1097/HP.0b013e31828459ef.
- [126] B.U. Chang, S.W. Choi, M.H. Song, J.S. Lee, Y. Kim, Medically used radionuclides (^{131}I , $^{99\text{m}}\text{Tc}$) in the urban sewage system: The case of the Daejeon metropolitan city, Korea, *Radiat. Prot. Dosimetry.* 146 (2011) 318-321. doi:10.1093/rpd/ncr108.
- [127] F. Jiménez, R. López, R. Pardo, L. Debán, M. García-Talavera, The determination and monitoring of ^{131}I activity in sewage treatment plants based on A2/O processes, *Radiat. Meas.* 46 (2011) 104-108. doi:10.1016/j.radmeas.2010.07.030.
- [128] D. Zannoni, C. Cantaluppi, F. Ceccotto, W. Giacetti, B. Lovisetto, Human and environmental factors affecting the activity of ^{131}I and ^{137}Cs in urban wastewater : A case study, *J. Environ. Radioact.* 198 (2019) 135-146. doi:10.1016/j.jenvrad.2018.12.026.
- [129] D. Mulas, A. Camacho, I. Serrano, S. Montes, R. Devesa, M. Amor, Natural and artificial radionuclides in sludge , sand, granular activated carbon and reverse osmosis brine from a metropolitan drinking water treatment plant, *J. Environ. Radioact.* 177 (2017) 233-240. doi:10.1016/j.jenvrad.2017.07.001.
- [130] B. Salbu, L. Skipperud, Speciation of Radionuclides in the Environment, *J. Environ. Radioact.* 100 (2009) 281-282. doi:10.1016/j.jenvrad.2008.12.008.
- [131] V. Hormann, H.W. Fischer, A Simple Compartment Model for the Dynamical Behavior of Medically Derived ^{131}I in a Municipal Wastewater Treatment Plant, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 9235-9242. doi:10.1021/acs.est.8b01553.
- [132] A. Coma, A. Tarancón, H. Bagán, J. García, Automated separation of ^{99}Tc using plastic scintillation resin PSresin and openview automated modular separation system (OPENVIEW - AMSS), *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 3 (2019) 1057-165. doi:10.1007/s10967-019-06659-7.
- [133] D. Esparza, M. Valiente, A. Borràs, M. Villar, L.O. Leal, F. Vega, V. Cerdà, L. Ferrer, Fast-response flow-based method for evaluating ^{131}I from biological and hospital waste samples exploiting liquid scintillation detection, *Talanta.* 206 (2019) 120224. doi:10.1016/j.talanta.2019.120224.
- [134] Consejo de Seguridad Nuclear, Tema 3. Riesgos radiológicos asociados al uso de fuentes no encapsuladas, Curso Superv. Instal. Radiact. Med. Nucl. (2015). http://csn.ciemat.es/MDCSN/recursos/ficheros_md/417486362_2611201593857.pdf (accedit 15 setembre 2019).
- [135] Consejo de Seguridad Nuclear, Protección Radiológica, (2012). <https://www.csn.es/documents/10182/914805/Protección+radiológica> (accedit 16 setembre 2018).
- [136] ICRP 2007, The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection on Radiological Protection. ICRP Publication 103., *Ann. ICRP.* 3(2007).

- [137] E. Blanchardon, Development and application of methods for the assessment of radiation dose from internal radioactive contamination, (2018). https://www.irsn.fr/FR/Larecherche/publications-documentation/collection-ouvrages-IRSN/Documents/HDR_EBI_anhardon_web_nonimprimable.pdf (accedit 16 febrer 2019).
- [138] ISO, Radiological protection — Monitoring and internal dosimetry for staff members exposed to medical radionuclides as unsealed sources (ISO 16637:2016), Switzerland, 2016.
- [139] ICRP, Occupational Intakes of Radionuclides: Part 2. ICRP Publication 134, Ann. ICRP. 45 (2016).
- [140] F. Paquet, M.R. Bailey, R.W. Leggett, J. Lipsztein, J. Marsh, T.P. Fell, T. Smith, D. Nosske, K.F. Eckerman, V. Berkovski, E. Blanchardon, D. Gregoratto, J.D. Harrison, ICRP Publication 137: Occupational Intakes of Radionuclides: Part 3, Ann. ICRP. 46 (2017) 1-486. doi:10.1177/0146645317734963.
- [141] F. Sudbrock, T. Fischer, B. Zimmermanns, A. Drzezga, K. Schomäcker, Exhalation of ¹³¹I after radioiodine therapy: Dosimetric considerations based on measurements in exhaled air, J. Environ. Radioact. 166 (2017) 162-165. doi:10.1016/j.jenvrad.2016.06.024.
- [142] F. Jiménez, L. Debán, R. Pardo, R. López, M. García-Talavera, Levels of ¹³¹I and six natural radionuclides in sludge from the sewage treatment plant of Valladolid, Spain, Water. Air. Soil Pollut. 217 (2011) 515-521. doi:10.1007/s11270-010-0605-8.
- [143] S. Sundell-Bergman, M. Sigurgeirsson, R. Avila, I. de la Cruz, S. Xu, M. Puhakainen, T. Heikkinene, T. Rahola, A. Hosseini, S. Nielsen, Nordisk Kernesikkerhedsforskning., NKS-B LUCIA: Assessing the impact of releases of radionuclides into sewage systems in urban environment - simulation, modelling and experimental studies, en: Nordisk Kernesikkerhedsforskning (Ed.), Proc. NKS-R NKS-B Jt. Summ. Semin., Roskilde, 2009.
- [144] J. Ortiz, L. Ballesteros, I. Zarza, V. Serradell, Radioactivity study in a Sewage Treatment Plant (STP). Radiological Impact Evaluation., en: IRPA Congr. 5G, 2004.
- [145] M.M. Ninkovic, F. Adrovic, Chapter 1. Air Kerma Rate Constants for Nuclides Important to Gamma Ray Dosimetry and Practical Application, en: Gamma Radiat., 2005: p. 3-16. doi:10.5772/39170.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

CAPÍTOL 2

Objectius

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

L'objectiu principal de la present Tesi Doctoral és disposar de coneixements sobre la determinació de radionúclids artificials d'origen mèdic en el laboratori URAIS. Concretament, s'aprofundeix en l'anàlisi i en la presència de radionúclids com el ^{99m}Tc i el ^{131}I , entre altres, en mostres ambientals i biològiques procedents del medi de treball d'un departament de MN així com de plantes de tractament d'aigua potable i residual. Addicionalment, es durà a terme un anàlisi d'especiació per intentar predir el comportament del ^{131}I en els diferents compartiments d'una EDAR.

També és objectiu d'aquesta Tesi Doctoral l'avaluació de les dosis efectives que reben els treballadors d'un departament de MN degut a la possible exposició per inhalació de radionúclids presents en l'atmosfera de treball. A banda, i donat que aquests radionúclids mèdics poden arribar a les EDARs a través de la xarxa de clavegueram públic, també s'avalua la dosi efectiva total que podria rebre un treballador pel fet d'estar exposat a la presència de radionúclids mèdics en aquestes instal·lacions.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

CAPÍTOL 3

Part experimental, resultats i discussió

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

El laboratori URAIS, que és on s'ha desenvolupat el treball de recerca de la present Tesi Doctoral, està dedicat a la prestació de serveis analítics i en aquest sentit, es treballa per desenvolupar i aplicar procediments d'assaig que permetin determinar el contingut radioactiu de diferents mostres ambientals com aigües de consum, sòls i aliments, entre altres. Un dels objectius del laboratori és dur a terme estudis de recerca enfocats en profunditzar i ampliar en el coneixement radiològic de l'entorn de les Terres de l'Ebre. En aquest sentit, en aquest laboratori s'han desenvolupat i presentat amb anterioritat tres Tesis Doctorals en les quals s'han posat a punt diferents mètodes radioquímics, alguns d'ells automatitzats, per analitzar diferents radionúclids en diverses mostres com aigua, aliments, plantes, sediments i fangs d'ETAP i EDAR. Els resultats obtinguts han permès avaluar la possible relació entre la presència de diversos radionúclids en aquestes mostres analitzades amb les activitats industrials que poden tenir un impacte sobre el riu Ebre (la indústria de fosfat bicàlcic de Flix i la central nuclear d'Ascó), i amb la pròpia geologia i composició del terreny. A banda, en alguns dels estudis previs realitzats també s'ha avaluat el risc de radiotoxicitat associat a la ingesta de mostres de bivalves cultivats en la zona del delta de l'Ebre. No obstant, al llarg dels anys en què aquest laboratori està en funcionament, no s'ha realitzat cap estudi totalment centrat en la determinació de radionúclids d'origen mèdic, tot i que aquests, tal i com s'ha documentat al llarg de la Introducció també poden estar presents en el medi (tant en l'interior dels departaments de MN on s'administren com a l'exterior d'aquests) degut al seu ús en forma de fonts radioactives no encapsulades. En aquest sentit, la present Tesi Doctoral neix de la voluntat de disposar d'informació per tal d'avaluar la presència de radionúclids mèdics en mostres ambientals que podrien estar influenciades, principalment, per l'activitat que es duu a terme a l'Hospital Universitari Sant Joan de Reus, així com per les possibles descàrregues procedents dels domicilis de pacients tractats.

Aquest capítol conté la part experimental, els resultats i la discussió dels resultats dels diferents estudis de la recerca que s'han dut a terme en la present Tesi Doctoral. Els resultats s'han recopilat en tres estudis que ja han estat publicats en revistes científiques de reconeixement internacional. Aquest capítol s'ha estructurat en dos blocs que inclouen cadascun una breu introducció que descriu el context de la recerca, la presentació dels resultats en format d'article científic i la discussió dels resultats més rellevants de cada estudi. En l'Annex II, hi ha un llistat de tots els articles científics que es deriven dels estudis realitzats.

La Figura 4.1 correspon a un diagrama en el qual es mostren les instal·lacions o els llocs on s'ha dut a terme la presa de mostra i que són objecte d'estudi dels diferents treballs desenvolupats durant la realització d'aquesta Tesi Doctoral.

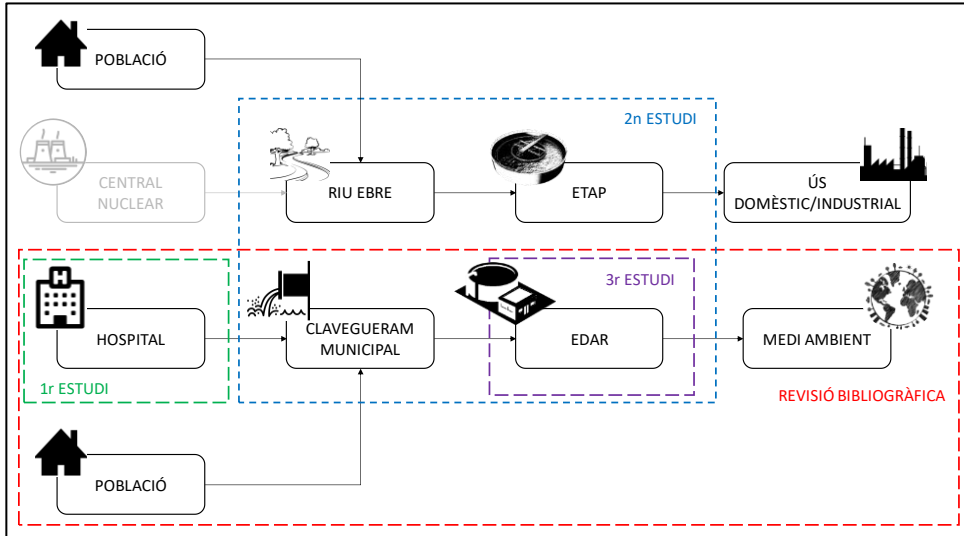


Figura 4.1. Diagrama resum dels estudis que es desenvolupen en la present Tesi Doctoral.

El primer bloc d'aquest capítol es focalitza en la determinació de ^{99m}Tc , tal i com s'indica en el 1r estudi marcat en la Figura 4.1, en mostres d'aire del medi de treball i en mostres biològiques procedents dels treballadors del departament de MN de l'Hospital Universitari Sant Joan de Reus. La revisió bibliogràfica realitzada corrobora la presència i la dispersió d'aquest radionúclid en l'interior dels departaments de MN degut a l'administració de radiofàrmacs marcats amb ^{99m}Tc en forma de radioaerosol en els procediments V/P_{SPECT} [1–6]. En aquest sentit, l'Hospital Universitari Sant Joan de Reus empra habitualment aquest radionúclid, havent realitzat 192 procediments V/P_{SPECT} l'any 2018, utilitzant el radiofàrmac ^{99m}Tc -HDP. Addicionalment, aquest treball també se centra en l'avaluació de la dosi efectiva ocupacional a la que estan potencialment exposats els treballadors del departament de MN. Per a la realització d'aquest estudi es duran a terme els següents mostrejos: a) d'aire de diferents zones del departament de MN com el passadís, la sala d'administració i la sala de la gamma càmera, b) de mostres de diferents superfícies de la sala d'administració que podrien estar potencialment contaminades com la maneta de la porta, la barana del llit i les rajoles de les parets i del terra i finalment, c)

de mostres d'orina de diferents treballadors del departament amb l'objectiu de determinar el seu contingut en ^{99m}Tc . A més, també es podrà avaluar la possible contaminació ambiental i la possible dosi efectiva per contaminació interna que podrien rebre els treballadors del departament de MN de l'hospital objecte d'estudi.

En el segon bloc d'aquest capítol es presenten, tal i com mostra el 2n i 3r estudi de la Figura 1.4, dos treballs enfocats a determinar la presència, la mobilitat i el comportament i l'impacte radiològic de radionúclids mèdics en l'ETAP de l'Ampolla i dues EDARs situades concretament a Reus i Tarragona.

Tal i com s'ha comentat en la Introducció, les plantes de tractament d'aigua, ETAPs i EDARs, tenen la capacitat de concentrar en els fangs que generen els radionúclids d'origen natural i artificial que es troben presents en l'aigua d'entrada [7–9]. En aquest sentit, hi ha diversos estudis a la bibliografia que se centren, particularment, a determinar radionúclids d'origen mèdic en mostres d'aigua d'entrada i sortida de les plantes així com en els fangs generats en aquest tipus d'instal·lacions [10–14]. No obstant, fins la data no es coneix cap estudi científic publicat centrat en aquest àmbit en la província de Tarragona. Per aquest motiu i donat el cas que els efluents mèdics radioactius procedents de l'Hospital Universitari Sant Joan de Reus podrien influenciar l'EDAR del mateix municipi es planteja dur a terme el primer estudi d'aquest bloc. Aquest té com a objectiu la determinació dels radionúclids mèdics d'ús freqüent en l'hospital objecte d'estudi, com el ^{67}Ga , el ^{99m}Tc , l' ^{111}In i el ^{131}I , en mostres d'aigua residual de la xarxa de clavegueram públic, recollides prop de l'hospital, així com també en mostres d'aigua d'entrada i de fangs procedents de l'EDAR de Reus. Per tal de realitzar una comparativa amb els resultats obtinguts d'aquesta EDAR també s'analitzaran mostres de fang procedents de l'EDAR de Tarragona que podria estar influenciada pels efluents radioactius provinents d'un centre mèdic amb unitat de MN situat en la mateixa ciutat. Finalment, tot i no ser una instal·lació que rebí les descàrregues de cap centre mèdic amb departament de MN, també es pretén determinar la presència de radionúclids mèdics en mostres d'aigua i de fang procedents de l'ETAP de l'Ampolla. Aquests radionúclids hi podrien estar presents si la planta rebés els efluents radioactius dels pacients tractats residents en la zona d'influència de l'ETAP. Degut a la possible variabilitat en els nivells d'activitat esperats en les mostres així com en les diferències entre els períodes de semidesintegració dels radionúclids quantificats, es preveu sotmetre a les mostres a diversos pretractaments previs a la mesura

radiomètrica. Els mètodes de pretractament emprats en aquest estudi consistiran en: a) evaporació i precipitació del ^{131}I amb nitrat de plata en el cas de mostres d'efluent d'entrada a l'ETAP i EDAR, respectivament i b) deshidratació i moltura de fangs deshidratats de les EDARs. Addicionalment, s'estimarà la dosi efectiva deguda a les contribucions per irradiació externa i per contaminació interna a la que els treballadors de l'EDAR estan potencialment exposats pel fet de manipular o treballar en les immediacions de les àrees on s'emmagatzema el fang deshidratat amb un determinat contingut radioactiu en ^{131}I o pel fet d'inhal·lar el pols d'aquest fang que es troba resuspès en l'aire.

La presència de ^{131}I en els diferents tipus de fangs generats en una EDAR, degut a la seva elevada freqüència d'ús en tractaments terapèutics i al seu període de semidesintegració d'aproximadament 8 dies, ha estat estudiada en diversos estudis de la bibliografia [10,12,13]. En aquests s'obtenen resultats d'activitat total amb la que no es pot avaluar ni el comportament ni la distribució d'aquest radionúclid en els fangs primari, secundari, digerit i deshidratat que es generen en les EDARs. En aquest sentit i per dur a terme aquest objectiu, recentment Hormann i col. [15] han desenvolupat una anàlisi d'especiació per determinar la concentració de ^{131}I present en les fraccions orgànica, inorgànica i residual de mostres de fangs dels diferents compartiments d'una EDAR de Bremen-Seehausen (Alemanya). No obstant, davant la falta d'estudis que abordin aquesta temàtica en la província de Tarragona i, donat que en l'EDAR de Reus s'espera poder determinar la presència de ^{131}I en les diferents mostres de fang, el segon estudi d'aquest bloc pretén contribuir a ampliar els resultats bibliogràfics publicats aplicant l'anàlisi d'especiació a mostres de fang de l'EDAR de Reus, tal i com s'observa en el 3r estudi de la Figura 4.1, la qual presenta una configuració i condicions operacionals diferents a les de les plantes estudiades en la bibliografia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C.D. Greaves, R. Sanderson, W.B. Tindale, Air contamination following aerosol ventilation in the gamma camera room, Nucl. Med. Commun. 16 (1995) 901-904.
- [2] M. Avison, G. Hart, The use of a modified technique to reduce radioactive air contamination in aerosol lung ventilation imaging, J. Radiol. Prot. 21 (2001) 155-161. doi:10.1088/0952-4746/21/2/305.

- [3] B. Achey, K. Miller, M. Erdman, S. King, Potential Dose to Nuclear Medicine Technologists from ^{99m}Tc -DTPA Aerosol Lung Studies, *Health Phys.* 86 (2004) 85-87. doi:10.1097/00004032-200405002-00009.
- [4] N. Leners, C. Sinnen, O. Kaphammel, A. Schreiner, C. Als, Procédures de ventilation pulmonaire par aérosol ^{99m}Tc -DTPA: contamination aérienne, contaminations interne et cutanée externe des manipulateurs, *Med. Nucl.* 35 (2011) 553-557. doi:10.1016/j.mednuc.2011.07.005.
- [5] P. Bombardier, F. Gensdarmes, D. Daugeron, A. Roche, A. Veyre, F. Giammarile, C. Houzard, M. Fraysse, J.-P. Quisefit, Qualification des émissions d'aérosols radioactifs liées à l'utilisation d'un générateur de technétium en service de médecine nucléaire, *Radioprotection.* 47 (2012) 521-532. doi:10.1051/radiopro/2012019.
- [6] K. Brudecki, E. Borkowska, K. Gorzkiewicz, M. Kostkiewicz, T. Mróz, ^{99m}Tc activity concentrations in room air and resulting internal contamination of medical personnel during ventilation-perfusion lung scans, *Radiat. Environ. Biophys.* 58 (2019) 469-475. doi:10.1007/s00411-019-00793-2.
- [7] E. Fonollosa, A. Nieto, A. Peñalver, C. Aguilar, F. Borrull, Presence of radionuclides in sludge from conventional drinking water treatment plants. A review., *J. Environ. Radioact.* 141C (2014) 24-31. doi:10.1016/j.jenvrad.2014.11.017.
- [8] M. Palomo, A. Peñalver, C. Aguilar, F. Borrull, Presence of Naturally Occurring Radioactive Materials in sludge samples from several Spanish water treatment plants, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 716-721. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.071.
- [9] D. Mulas, A. Camacho, I. Serrano, S. Montes, R. Devesa, M. Amor, Natural and artificial radionuclides in sludge, sand, granular activated carbon and reverse osmosis brine from a metropolitan drinking water treatment plant, *J. Environ. Radioact.* 177 (2017) 233-240. doi:10.1016/j.jenvrad.2017.07.001.
- [10] F. Jiménez, L. Debán, R. Pardo, R. López, M. García-Talavera, Levels of ^{131}I and six natural radionuclides in sludge from the sewage treatment plant of Valladolid, Spain, *Water. Air. Soil Pollut.* 217 (2011) 515-521. doi:10.1007/s11270-010-0605-8.
- [11] A. Cosenza, S. Rizzo, A. Sansone Santamaria, G. Viviani, Radionuclides in wastewater treatment plants: monitoring of Sicilian plants, *Water Sci. Technol.* 71 (2015) 252-258. doi:10.2166/wst.2014.501.
- [12] P.S. Rose, R.L. Swanson, Iodine-131 in sewage sludge from a small water pollution control plant serving a thyroid cancer treatment facility, *Health Phys.* 105 (2013) 115-120. doi:10.1097/HP.0b013e31828459ef.
- [13] D. Mulas, A. Camacho, A. Garbayo, R. Devesa, M.A. Duch, Medically-derived radionuclides levels in seven heterogeneous urban wastewater treatment plants: The role of operating conditions and catchment area, *Sci. Total Environ.* 663 (2019) 818-829. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.01.349.

Part experimental, resultats i discussió | 110

- [14] B.U. Chang, S.W. Choi, M.H. Song, J.S. Lee, Y. Kim, Medically used radionuclides (^{131}I , $^{99\text{m}}\text{Tc}$) in the urban sewage system: The case of the Daejeon metropolitan city, Korea, *Radiat. Prot. Dosimetry*. 146 (2011) 318-321. doi:10.1093/rpd/ncr108.
- [15] V. Hormann, H.W. Fischer, The physicochemical distribution of ^{131}I in a municipal wastewater treatment plant, *J. Environ. Radioact.* 178-179 (2017) 55-62. doi:10.1016/j.jenvrad.2017.07.008.

3.1. ^{99m}Tc en el departament de medicina nuclear

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

En els departaments de MN s'utilitzen generalment radionúclids mèdics en forma de fonts radioactives no encapsulades per dur a terme procediments de diagnòstic i de teràpia tal i com s'ha posat de manifest en la Introducció d'aquesta Tesi Doctoral. Tot i que els radiofàrmacs són administrats per via oral o per injecció i són preparats i manipulats sota campanes extractores, hi ha diversos treballs de la literatura que han determinat la seva presència en mostres d'aire de l'interior de departaments de MN així com en els inodors o les aixetes. D'entre els diferents radionúclids utilitzats en MN, el ^{131}I és un dels radionúclids més estudiats a la bibliografia degut a la seva volatilitat i radiotoxicitat [1–5], tot i que altres radionúclids com és el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ també s'ha detectat habitualment en l'ambient de treball mèdic [2,6–11]. La presència d'aquest últim en diferents àrees de departaments de MN es pot relacionar amb la forma en què s'administra, que és un radioaerosol (en radiofàrmacs com $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -DTPA o Technegas, una dispersió ultrafina de partícules de carboni marcades amb $^{99\text{m}}\text{Tc}$) quan es duu a terme el procediment V/P_{SPECT} amb l'objectiu de diagnosticar PEs.

L'Hospital Universitari Sant Joan de Reus, amb qui s'ha col·laborat per aquest estudi, utilitza habitualment $^{99\text{m}}\text{Tc}$ administrat com a $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -HDP en estudis de diagnòstic de V/P_{SPECT}. Tenint com a referència els resultats obtinguts en els estudis bibliogràfics consultats, seria d'esperar que hi hagués $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en l'atmosfera de treball del departament de MN d'aquest hospital. A més, en aquest cas particular, un dels indicis que van postular la presència i la dispersió de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ per diverses zones del departament de MN, concretament pel passadís i la sala de la gamma càmera, va ser una alteració de la imatge adquirida amb la gamma càmera (Figura 3.1).

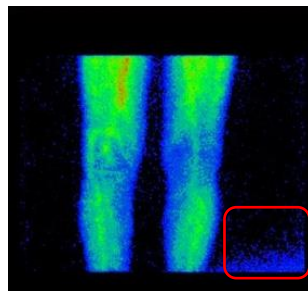


Figura 3.1. Imatge d'una gammagrafia òssia de genolls on s'observa una contaminació radioactiva en la part inferior dreta.

Tal i com es mostra en aquesta imatge, en la zona enquadrada del marge inferior dret s'observa una contaminació radioactiva que es posava de manifest quan, simultàniament a dur a terme l'adquisició de la imatge, s'estava realitzant l'administració de ^{99m}Tc -HDP en forma de radioaerosol a la sala d'administració de la dosi. Tal i com es pot observar en les imatges a i b de la Figura 3.2, aquestes dues sales es troben ubicades relativament a prop.

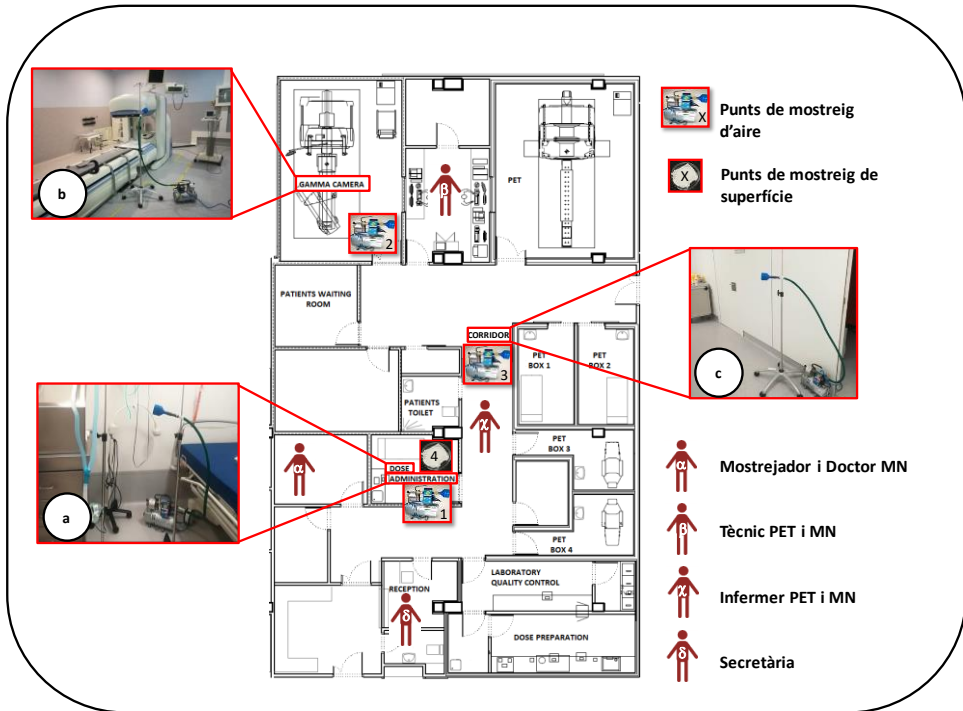


Figura 3.2. Plànol del departament de medicina nuclear de l'Hospital Universitari Sant Joan de Reus.

Així doncs, l'estudi que es presenta en aquest bloc sorgeix de la necessitat de determinar la presència de ^{99m}Tc en l'atmosfera de treball del departament de MN de l'hospital objecte d'estudi així com de poder avaluar la dosi efectiva per contaminació interna que podrien rebre els treballadors d'aquest departament degut a: a) l'administració de 1110 MBq de ^{99m}Tc -HDP en forma de radioaerosol, quan es duu a terme un procediment V/P_{SPECT} i la seva possible dispersió en les zones de treball en què es va plantejar aquest estudi per l'aire i b) la possible inhalació del ^{99m}Tc dispers en l'atmosfera de l'àrea de treball. Fins la data no es té constància de cap treball científic enfocat en

aquest àmbit en el que l'agent de ventilació administrat sigui el ^{99m}Tc -HDP. Tenint en compte aquestes idees i per tal de poder avaluar la dispersió del radionúclid i l'exposició dels treballadors es durà a terme dos mostrejos.

En primer lloc es realitza un mostreig de l'aire de la sala d'administració de la dosi, de la gamma càmera i del passadís fent ús d'una bomba de baix cabdal i de filtres de fibra de borosilicat. Aquesta metodologia és comuna a altres estudis de la literatura, els quals també fan ús de suports o filtres capaços de retenir partícules de mida superior a 0,1-0,3 μm amb un 99% d'eficiència com els filtres HEPA H14 [10], els filtres Petryanov [11] i el paper de filtre [12], posicionant-los a 1,5 metres sobre la superfície del terra per simular la zona de respiració d'una persona. La recollida de les mostres s'efectuarà:

- abans de realitzar l'administració del radioaerosol (per determinar el fons radioactiu de les sales).
- durant l'administració de la dosi a la sala d'administració.
- durant l'adquisició de la imatge a la gamma càmera.
- durant tot el procediment (ventilació i perfusió) al passadís.

Posteriorment, amb aquest resultat, s'estimarà, mitjançant un enfoc prospectiu, la dosi interna a la que està exposat un individu en romandre present en les àrees esmentades. A més, també s'han recollit mostres de superfície de la maneta de la porta, de la barana del llit i de les rajoles de les parets i de terra de la sala d'administració de la dosi abans i després del procés de ventilació que es duu a terme sobre un pacient per avaluar si es produeix una possible deposició del radioaerosol. Finalment, s'han analitzat les mascaretes de paper que duen els pacients un cop finalitzada l'administració de l'aerosol per comprovar si són una mesura de protecció radiològica adequada i suficient.

En segon lloc, es durà a terme la recollida d'orina dels treballadors que duen a terme diferents tasques en el departament de MN per tal de fer una avaluació del possible risc que la inhalació del radioaerosol tindria sobre la salut d'aquests. Per això s'han recollit tant mostres puntuals, per confirmar i determinar la presència de ^{99m}Tc en aquesta matriu, com mostres recollides durant 24 hores, amb les quals s'avaluarà la dosi efectiva mitjançant un enfoc retrospectiu. En la Figura 3.2 es mostren les zones de mostreig descrites fins ara, així com la posició habitual on desenvolupen les seves tasques els treballadors esmentats.

Finalment, les concentracions d'activitat d'aquest radionúclid en mostres d'aire, de superfícies contaminades, de mascaretes de pacients i d'orina dels treballadors es mesuraran per espectrometria γ .

A continuació, en l'apartat 3.1.1, s'inclou l'article que ha sorgit d'aquesta recerca i que ha estat publicat a la revista *Radiation and Environmental Biophysics* 58(3):407-415 l'any 2019. Posteriorment, en l'apartat 3.1.2 es fa una discussió dels principals resultats obtinguts en aquest treball.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J.W. Mietelski, S. Grabowska, T. Nowak, J. Bogacz, P. Gaca, M. Bartyzel, M. Budzanowski, Inhalation dose due to presence of ^{131}I in air above septic tank system of an endocrinology hospital, *Radiat. Prot. Dosimetry*. 117 (2005) 395-401. doi:10.1093/rpd/nci306.
- [2] J. Ferdous, N. Sharmin, A. Begum, A. Begum, Airborne Radioactivity in Hot Lab of Nuclear Medicine, *J. Sci. Res.* 9 (2017) 159-166. doi: 10.3329/jsr.v9i2.29873.
- [3] T. Mróz, K. Brudecki, J.W. Mietelski, M. Bartyzel, R. Misiak, Medical activated charcoal tablets as a cheap tool for passive monitoring of gaseous ^{131}I activity in air of nuclear medicine departments, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 318 (2018) 723-726. doi:10.1007/s10967-018-6107-7.
- [4] K. Brudecki, A. Szczodry, T. Mróz, A. Kowalska, J.W. Mietelski, Measurement of ^{131}I activity in air indoor Polish nuclear medical hospital as a tool for an internal dose assessment, *Radiat. Environ. Biophys.* 57 (2018) 77-82. doi:10.1007/s00411-017-0724-3.
- [5] F. Jiménez, L. Deban, R. Pardo, P. García-Talavera, Combination of liquid scintillation counting and passive sampling strategy for the determination of I-131 in air and application to estimate the inhalation dose to the staff of a nuclear medicine service, *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 47 (2012) 1843-1848. doi:10.1080/10934529.2012.689550.
- [6] C.D. Greaves, R. Sanderson, W.B. Tindale, Air contamination following aerosol ventilation in the gamma camera room, *Nucl. Med. Commun.* 16 (1995) 901-904.
- [7] M. Avison, G. Hart, The use of a modified technique to reduce radioactive air contamination in aerosol lung ventilation imaging, *J. Radiol. Prot.* 21 (2001) 155-161. doi:10.1088/0952-4746/21/2/305.

- [8] B. Achey, K. Miller, M. Erdman, S. King, Potential Dose to Nuclear Medicine Technologists from ^{99m}Tc -DTPA Aerosol Lung Studies, *Health Phys.* 86 (2004) 85-87. doi:10.1097/00004032-200405002-00009.
- [9] N. Leners, C. Sinnen, O. Kaphammel, A. Schreiner, C. Als, Procédures de ventilation pulmonaire par aérosol ^{99m}Tc -DTPA: contamination aérienne, contaminations interne et cutanée externe des manipulateurs, *Med. Nucl.* 35 (2011) 553-557. doi:10.1016/j.mednuc.2011.07.005.
- [10] P. Bombardier, F. Gensdarmes, D. Daugeron, A. Roche, A. Veyre, F. Giammarile, C. Houzard, M. Fraysse, J.-P. Quisefit, Qualification des émissions d'aérosols radioactifs liées à l'utilisation d'un générateur de technétium en service de médecine nucléaire, *Radioprotection.* 47 (2012) 521-532. doi:10.1051/radiopro/2012019.
- [11] K. Brudecki, E. Borkowska, K. Gorzkiewicz, M. Kostkiewicz, T. Mróz, ^{99m}Tc activity concentrations in room air and resulting internal contamination of medical personnel during ventilation-perfusion lung scans, *Radiat. Environ. Biophys.* 58 (2019) 469-475. doi:10.1007/s00411-019-00793-2.
- [12] O. Ferrand, G. Brouquières, B. Puech, E. Bussy, Zonage radiologique d'un service de médecine nucléaire: exemple de l'hôpital d'instruction des armées Sainte-Anne, *Med. Nucl.* 34 (2010) 664-674. doi:10.1016/j.mednuc.2010.10.006.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

3.1.1. Nuclear medicine: workplace monitoring and internal occupational exposure during a ventilation/perfusion single-photon emission tomography

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

NUCLEAR MEDICINE: WORKPLACE MONITORING AND INTERNAL OCCUPATIONAL EXPOSURE DURING A VENTILATION/PERFUSION SINGLE-PHOTON EMISSION TOMOGRAPHY

J. Martínez¹, T. Baciú¹, M. Artigues², M. Danús³, A. Peñalver¹, C. Aguilar^{1*}, F. Borrull¹

¹Departament de Química Analítica i Química Orgànica, Universitat Rovira i Virgili Unitat de Radioquímica Ambiental i Sanitària (URAI), Consorci d'Aigües de Tarragona (CAT), Carretera Nacional 340, Km. 1094, 43895 L'Ampolla, Tarragona, Spain

²Servei de Protecció Radiològica i Física Mèdica. ³Departament de Medicina Nuclear Hospital Universitari Sant Joan de Reus, Av. del Dr. Laporte, 2, 43204 Reus, Spain

*Corresponding author: carme.aguilar@urv.cat

Abstract

The administration of ^{99m}Tc-HDP to diagnose pulmonary thromboembolisms leads to the presence of ^{99m}Tc in the environment of a nuclear medicine department, which could pose a potential risk of internal contamination to medical staff. Therefore, air samples from the administration room, gamma camera room and corridor of such department were taken for the purpose of performing a workplace monitoring program of the medical centre under study, with maximum activity values of 640 ± 30 kBq/m³, 1.5 ± 0.1 kBq/m³ and 54 ± 3 kBq/m³, respectively, being obtained. These results correspond to committed effective doses received by exposed employees, via inhalation, when one ventilation/perfusion single photon emission tomography study was performed, of 0.7 μSv, 0.004 μSv and 0.2 μSv, respectively. As inhalation is the employees' main exposure pathway to radio-aerosols, the internal dose of the nuclear medicine department's medical staff was also evaluated via urine bioassay measurements. Nuclear medicine nurses showed the highest ^{99m}Tc activity in 24-hour urine samples ($2,100 \pm 130$ Bq/day), resulting in a committed effective dose of 21 μSv for each diagnostic study performed. Even so, the performance of ventilation/perfusion diagnostic studies did not constitute a substantial radiological risk since the annual dose limit for exposed employees was not exceeded.

Keywords: *Ventilation-perfusion lung scintigraphy / ^{99m}Tc-HDP / Occupational radiation exposure / Nuclear medicine / Urine samples / Air samples*

Introduction

More than 80% of the radiopharmaceuticals used in nuclear medicine are compounds labelled with ^{99m}Tc (Silva et al. 2010). It has been documented that in 2010, in Spain, ^{99m}Tc was the most widely-used radionuclide in diagnostic studies, with over 11,000 procedures being carried out per million inhabitants (European Commission 2015). Its use in diagnostics is common because (a) its short physical half-life (six hours) avoids prolonged patient exposure, (b) its monochromatic gamma radiation emission, with an energy of 140 keV, is optimal for planar NaI (TI) gamma camera imaging and single photon emission computed tomography (SPECT), (c) it has multiple oxidation states that offer labelling versatility with a wide variety of molecules, and (d) it is readily available and easy to obtain *in situ* in the nuclear medicine departments (NMDs), using a generator of $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ (Kwon et al. 2014).

Of all the diagnostic procedures in which this radionuclide is used, one of the most usual procedure is that aimed at determination of the probability of pulmonary thromboembolism (PE) by ventilation/perfusion scans (V/P_{SPECT}). This procedure includes a dual study comprising two parts, the first consisting of a ventilation process and the second of a perfusion (Schiepers 2006). The ventilation process is generally

performed first and several agents such as radioactive gases (^{81m}Kr , ^{127}Xe , ^{133}Xe) or radio-aerosols (^{99m}Tc -compounds) are suitable for the purpose. ^{99m}Tc -diethylene triamine pentaacetic acid (^{99m}Tc -DTPA) and ^{99m}Tc -carbon compounds (Technegas) are the most widely-used (Metter et al. 2017). However, due to the high cost of ^{99m}Tc -DTPA, other technetium radiopharmaceuticals labelled with different compounds have also been considered (Opanowski et al. 2015; Schembri et al. 2015; Evbuomwan et al. 2018). As an example, ^{99m}Tc -hydroxyl ethylene diphosphonate (^{99m}Tc -HDP), traditionally used for bone scintigraphy, has also been satisfactorily tested for use as a ventilation agent (Young and Prasad 2017; Wondergem et al. 2018). The ventilation procedure is then followed by the perfusion, and in this process ^{99m}Tc macroaggregates of albumin are administered (^{99m}Tc -MAA) by intravenous injection (Bajc et al. 2009). After both procedures, the corresponding images are acquired in a gamma camera room, and a three-dimensional image that allows clear visualization of all the lung segments is obtained (Bailey et al. 2010).

One of the hazards of working in an NMD is the possibility of long-term occupational exposure to low-level radiation doses. The inhalation of airborne radioactive particles that could be present in the working environment, is one of the most important routes of entry of

radionuclides into the human body, i.e. ^{99m}Tc when performing one V/P_{SPECT} study. For this reason, it is important to evaluate the radiation dose associated with this intake. There are different studies in the literature that focused on this topic, in which the administered radiopharmaceuticals were ^{99m}Tc -DTPA, Technegas or ^{133}Xe gas (Greaves et al. 1995; Chen et al. 2000; Ferrand et al. 2010; Leners et al. 2011; Kawase et al. 2015). These studies also dealt with the potential internal exposure of medical staff. However, to the best of the authors' knowledge, there is no published study on this subject that considered ^{99m}Tc -HDP. The main aim of the present study was therefore to carry out a workplace monitoring program during the administration of ^{99m}Tc -HDP radio-aerosol as a ventilation agent in V/P_{SPECT} , assessing the presence of this radiopharmaceutical in NMD areas and evaluating the resulting occupational exposure through the collection of air samples from the treatment room and urine samples from the employees.

Materials and methods

Nuclear medicine department studied and sample collection

The present study was performed in the NMD of a hospital located in Reus, southern Catalonia. It was carried out during the administration of ^{99m}Tc -HDP radio-aerosol during a V/P_{SPECT} procedu-

re, which was performed according to the following methodology. The patients were placed in supine position with their torso covered by a disposable medical soaker pad to prevent contamination of clothes. The radio-aerosol delivery system used was a Venticis® II Medical, in which the mouthpiece has been replaced by a transparent facial mask to facilitate administration of ^{99m}Tc -HDP radio-aerosol to patients. The activity deposited in the nebulization vial of the system was 30 mCi (1,110 MBq) of ^{99m}Tc -HDP and, after adjustment of the oxygen flow, the patient inhaled the activity for 20 minutes. Approximately 10% of the initial activity was deposited in the patient's lungs (Thrall and Ziesman 2001; Fernández Tena and Casan Clarà 2012).

^{99m}Tc was then determined in air and wipe samples to carry out a workplace monitoring program. Urine samples from the employees in this NMD were also taken.

Specifically, 14 air samples were collected using a low-volume portable pump, DF-1E model (F&J Specialty Products), equipped with borosilicate fibre filters, FP47 (F&J Specialty Products), with a 99.98% microparticle retention efficiency of 0.3 microns (F&J Speciality Products). The holder was located at a height of 1.5 m from ground level to simulate the employee breathing zone, and the sampling time was from 20

minutes to 4 hours per sample depending on the sampling site, at a flow of 90 litres per minute (LPM). Air samples were collected in (a) the administration room where the ^{99m}Tc -HDP administration via inhalation took place, (b) the image acquisition room including the gamma camera where the ventilation and perfusion images were acquired, and (c) the corridor which is a common area for all employees in the NMD. The radiological background of the sampling sites was evaluated by collecting air samples before the start of the ventilation study.

In addition, surface contamination sampling was carried out in the administration room. Collection of these samples involved wiping the sampling surface with an absorbent material, a square piece of cotton dipped in ethyl alcohol. The different surfaces wiped were (a) wall tiles, (b) a bed rail with an area of 200 cm^2 , and (c) a door handle with an area of 60 cm^2 .

Finally, spot and 24-hour urine samples were collected from seven employees who carried out different tasks in the NMD, among them the NM doctor and the sampler, the positron-emission tomography (PET) and NM technicians, the PET and NM nurses, and the secretary working in NMD the reception. Of these, five are medical staff who had direct contact with patients and doses, whereas the secretary and the sampler

had no contact with any patients or radiopharmaceuticals. Regarding the spot urine samples, which were collected to identify the possible employee radio-aerosol inhalation, three different samplings were performed, corresponding to three V/P_{SPECT} studies performed on three different days. Blank urine samples were collected before the start of each ventilation study. Three hours after the study was performed, urine spot samples were collected and kept in 100 mL polyethylene beakers. As the physiological conditions of each employee could vary and urine activity concentrations fluctuate during the day, 24-hour samples were collected to provide the best basis for assessing exposure during this period and estimating the daily excretion fraction. These were kept in 3 L polyethylene bottles, of which an aliquot of 500 mL was used for gamma-ray analysis. All urine samples were identified with a reference code, date and time of collection. They were processed immediately after sampling, homogenized without any chemical preparation and their total volume was recorded. The gamma-ray geometry beakers were covered with a plastic film to avoid contamination of the detector.

Instrumentation

^{99m}Tc was measured with a high-resolution germanium detector (HPGe) (model 2020, Canberra Industries,

Meriden, USA) equipped with a standard multichannel analyser. The operating conditions were a voltage of 4,500 V, negative polarity and relative efficiency of 20%. Genie 2000 software (Canberra Industries, Meriden, USA) was used to acquire and analyse the information provided by the gamma-ray spectra. A gamma-ray radionuclide GC2 cocktail (0.515 Bq/g of ^{241}Am , 7.973 Bq/g of ^{109}Cd , 0.540 Bq/g of ^{139}Ce , 0.830 Bq/g of ^{57}Co , 1.426 Bq/g of ^{60}Co , 0.491 Bq/g of ^{137}Cs , 0.732 Bq/g of ^{54}Mn and 0.522 Bq/g of ^{113}Sn), covering an energy range of 59.54 - 1,332.49 keV and supplied by CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas), was used to prepare the different geometries and perform the energy/efficiency calibration. The geometries included a filter, a paper facial mask, a wipe, a 100-mL polyethylene beaker and a 500-mL Marinelli geometry. The counting efficiency of the detector was determined for each photoelectric peak and for each geometry used, in accordance with the specifications of Spanish Standard UNE-EN ISO 10703 (AENOR 2016).

Gamma-ray spectrometry measurement and validation

The activity concentrations of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ in the air, masks, wipe and urine samples were measured using the HPGe detector described above. The counting time for the air, masks, wipe and spot urine

samples was 1,800 s, and the number of counts obtained was decay-corrected for the time of sampling. The 24-hour urine samples were counted for 3,600 s, as recommended in ISO 16637:2016 (2016) as the standard method for quantifying gamma-ray emitting radionuclides in these types of samples. The measurement results were decay-corrected for the time of intake, corresponding to the start of the ventilation procedure. The uncertainties reported in this study correspond to the combined expanded uncertainty ($k=2$) and these are below 10% for the different geometries used.

To validate the measurement of the air samples under these conditions, a fibre glass filter sample taken from an intercomparison exercise conducted in 2017 by the Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) was used. This sample contained ^{57}Co and ^{60}Co with certified activities of 0.397 ± 0.079 Bq/filter and 0.720 ± 0.144 Bq/filter, respectively. The Z-score values obtained were below one in both cases, with a relative bias of 7.81% and 1.25%, respectively.

$^{99\text{m}}\text{Tc}$ was also determined in urine samples and the measurement was validated using an intercomparison sample from the IAEA conducted in 2017. This was a tap water sample from Seibersdorf, Austria, spiked with a mixture of fresh fission products (^{95}Zr , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{99}Mo , ^{103}Ru , ^{131}I , ^{140}Ba , ^{141}Ce , ^{143}Ce ,

^{144}Ce , ^{147}Nd , ^{239}Np). The $^{99\text{m}}\text{Tc}$ certified activity value in that sample was 53.8 ± 2.0 Bq/L. In this case, the Z-score value was around zero, with a relative bias of 5.4%.

Taken together, the results from the intercomparison sample measurements indicated that the applied procedures were robust and satisfactory for the intended purpose.

Evaluation of the committed effective dose

The concentration of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ found in the collected air and urine samples was then used to estimate the committed effective dose received by the exposed employees when one V/P_{SPECT} study was performed. As Etherington *et al.* (2006) stated and depending on the type of available data (either the activity of radionuclides to which an individual could be exposed (air) or the activity in biological samples such as urine samples), a distinction between two different types of dose assessment, prospective and retrospective, can be made.

It is also important to bear in mind that currently there is no specific dosimetry data or biokinetic model for $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -HDP available. Kwon *et al.* (2014) used the biokinetic models for occupational intakes described in ICRP 103 (2007) and ICRP 130 (2015). However, the results they obtained showed various limitations

in terms of dosimetry and blood absorption. ICRP 134 (2016) was published more recently but their values do not still replaced those published in the Spanish Royal Decree 783/2001 (Official State Gazette 2001) and in 2013/59/EURATOM (Council of the European Union 2014). Taking this into consideration, the parameter values used to perform the dose assessment in the present study were those published in ICRP 119 (2012) and ICRP 68 (1994).

Air samples - Prospective dose assessment

The committed dose assessment due to inhalation of the radio-aerosols in the previously mentioned rooms was performed using the following equation:

$$E_{(inh)} = I * e_{inh}(50) \quad (1)$$

where E is the committed effective dose (Sv), I is the intake (Bq) and $e_{inh}(50)$ is the dose coefficient per unit intake via inhalation (Sv/Bq).

It should be pointed out that the biokinetics of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ after uptake is dependent on the type of ligand and, consequently, for the studied case the $e_{inh}(50)$ value of $2.9 \cdot 10^{-11}$ Sv/Bq was chosen, considering an activity median aerodynamic diameter (AMAD) of $5 \mu\text{m}$ (recommended for workplace exposures) and an M absorption type (ICRP 2012) (absorption type for $^{99\text{m}}\text{Tc}$ was used,

since absorption type in the blood through the inhalation pathway of ^{99m}Tc -HDP was not available).

The intake was calculated using the following equation (ISO 2016):

$$I = d * t * C \quad (2)$$

where d is the breathing rate of a sitting individual ($1.2 \text{ m}^3/\text{h}$) taken from ISO 16637:2016 (ISO 2016), t is the time spent by an individual in the radioactive atmosphere and C is the air concentration of the radionuclide (Bq/m^3).

Urine samples - Retrospective dose assessment

The committed effective dose in the retrospective dose assessment was evaluated using the ^{99m}Tc activity levels found in the 24-hour urine samples taken after the intake had taken place. The intake was calculated using the following equation:

$$I = \frac{M}{m(t)} \quad (3)$$

where I is the intake (Bq), M is the ^{99m}Tc activity in the 24-hour urine samples (Bq/d), and $m(t)$ is the excretion factor of this radionuclide corresponding to a time period of 1 day between the intake and the measurement [obtained using the AIDE (Activity and Internal Dose Estimates) software (Bertelli et al. 2008)]. The numerical value for $m(t)$ of $2.88 \cdot 10^{-3}$

was chosen considering an AMAD of $5 \mu\text{m}$ and an M absorption type. With this value and assuming that the pathway of the intake was via inhalation, the dose assessment was performed by using Eq. 1 (1).

Results and discussion

Activity levels in air samples

During the performance of a V/P_{SPECT} , particularly when carrying out the ventilation process, the medical staff of the NMD assumed dispersion of ^{99m}Tc -HDP radio-aerosols to the outside of the administration room, since in one of the borders of the image obtained by the gamma camera a possible presence of ^{99m}Tc -HDP was observed. This could suggest that the radioaerosols generated may be dispersed through the administration room and distributed in further rooms of the NMD. The radio-aerosol dispersion could happen for several reasons, such as (a) losses in the ventilation system, (b) non-cooperative patients or patients with breathing difficulties, or (c) the presence of leaks between the mask and the patient's face. Despite improvements in the air extraction system, the image alteration was usually detected after the performance of two or three ventilations per day. This suggests that a considerable fraction of the administered radio-aerosols still remained in the environment.

Therefore, collection of air samples from the administration room, gamma camera room and corridor was carried out to evaluate the radiological background two days after a ventilation procedure and before performing another one, with results below the minimum detectable activity (MDA), i.e., $2.8 \cdot 10^{-5}$ kBq/m³. These low activity values indicate that, although the radio-aerosols could indeed be dispersed in the ambient air, they are efficiently eliminated by the air extraction system, taking also into account their physical decay. Air samples were also collected in the administration room during the administration of 1,110 MBq of ^{99m}Tc-HDP via inhalation to five different patients on five different days. ^{99m}Tc was detected in all five air samples, with concentrations of 200 ± 9 kBq/m³, 220 ± 10 kBq/m³, 330 ± 18 kBq/m³, 400 ± 20 kBq/m³ and 640 ± 30 kBq/m³. It is important to note that although all ventilation studies were performed under the same conditions, some activity variability between samples was observed. The reason for this might be that all the patients were elderly and each showed their own individual respiratory capabilities and willingness to cooperate. Achey *et al.* (2004) stated that when they performed a ^{99m}Tc-DTPA ventilation study, the highest ^{99m}Tc air activity values were obtained with uncooperative patients. Another factor to take into account is that NM nurses generally enter the administration room to take care of the patients during the

ventilation study; this could facilitate radio-aerosol dispersion. The activity levels in the administration room obtained in the present study are in accordance with those reported in the literature (Greaves *et al.* 1995; Avison and Hart 2001).

After the ventilation study, patients were moved to the gamma camera room and, as a protective measure, they were provided with paper facial masks. It was in this room that the ventilation image was acquired, as well as the perfusion image. The levels of ^{99m}Tc activity in the air of this room during these procedures were also quantified. More specifically, air samples were collected from the same five patients as before and the values obtained were noticeably lower than those obtained in the administration room (with values of 0.14 ± 0.01 kBq/m³, 0.40 ± 0.02 kBq/m³, 0.70 ± 0.05 kBq/m³, 1.30 ± 0.09 kBq/m³ and 1.5 ± 0.1 kBq/m³), probably due to dilution through radio-aerosol dispersion in the air. The presence of radio-aerosols in the gamma camera room could be attributed to two causes, (a) dispersion throughout all the NMD and (b) exhalation by the patient, since the droplets of inhaled ^{99m}Tc-HDP were probably too small to enter the lungs and are expelled during expiration (Fernández Tena and Casan Clarà 2012). As already mentioned above, patients were provided with paper facial masks, which were also analysed, and a

maximum activity of 360 ± 19 kBq/mask was obtained. It turned out that the higher the activity in the paper facial masks was, the lower was the ^{99m}Tc activity in the gamma camera air, which indicates that use of paper facial masks is an effective radiological protective measure.

The dispersion of ^{99m}Tc -HDP radio-aerosols was also evaluated in a common area, i.e. the corridor, during the overall V/P_{SPECT} study (comprising the ventilation study and the acquisition of images). For this, measurement could only be performed for two different patients, and the values obtained were 24 ± 1 kBq/m³ and 54 ± 3 kBq/m³. As expected, these activities were considerably lower than those found in the administration room (about one order of magnitude). However, they were considerably higher than those obtained as background. Possibly dispersion of ^{99m}Tc during its administration took place. At this point it is important to highlight that the presence of radio-aerosols in common areas of the NMD could be a potential source of internal exposure for anyone working in the service.

Finally, air sampling in the administration room was also performed 5 minutes and 30 minutes after the end of the radio-aerosol administration, when the patient was no longer present in the room. The results obtained were 260 ± 11 kBq/m³ and 0.40 ± 0.02 kBq/m³, respectively. It

was observed that after 5 minutes the activity levels were similar to those during dose administration, while the activity level drastically decreased after 30 minutes. This could be mainly explained (a) by radio-aerosol elimination by the air extraction system, (b) by dispersion through the NMD area, since the door remained open after ventilation, (c) in part by the physical decay of ^{99m}Tc , and (d) by the deposition of the radio-aerosols on the room surfaces.

Another aim of the present study was to verify ^{99m}Tc levels on different surfaces in the administration room: (a) the wall tiles, (b) the bed rail, and (c) the door handle. Wipe samples were collected before the start of a ventilation study, in order to evaluate the radiological background. This revealed the presence of ^{99m}Tc on wall tiles and on the bed rail (0.20 ± 0.03 Bq/cm² and 0.70 ± 0.01 Bq/cm²), probably due to radio-aerosol deposition onto these surfaces, which could not be cleaned well. This means that the radionuclide remained there until physical decay. In contrast, door handle surface showed ^{99m}Tc activities below the MDA value, 0.0014 Bq/cm². After carrying out four ventilation procedures, four wipe sampling campaigns were performed over the door handle, the bed rail and the wall tiles, obtaining activity values of 230 ± 13 Bq/cm², 340 ± 19 Bq/cm² and 160 ± 1 Bq/cm², respectively. These results

indicate that radio-aerosol particles were deposited on the surfaces of the room and remained there until their decay or until they were cleaned off.

Activity levels in urine samples

From all the results obtained, one can conclude that ^{99m}Tc -HDP is dispersed in different areas of the NMD and hence it can be incorporated into the human via Inhalation.

With reference to the literature, it is known that the main pathway of ^{99m}Tc -DTPA elimination is via urine excretion (Kohn et al. 1990). For this reason and because there was no corresponding published data on ^{99m}Tc -HDP elimination from the human body, it has been assumed that, like ^{99m}Tc -DTPA, ^{99m}Tc -HDP is also eliminated via urine. This was confirmed by two-hours images of a young healthy patient who showed great ventilation efficiency (10.7% calculated taking into consideration the procedure used by Leners *et al.* (2011)). These images also revealed that absorption of the inhaled ^{99m}Tc -HDP twenty minutes after the ventilation procedure was mainly to the lungs and urinary bladder, while after two hours it was also slightly absorbed into the skeleton.

On this basis, urine samples from different employees were collected. Specifically, 17 spot urine samples were taken 3 hours after the ventilation

performance, in three independent V/P_{SPECT} studies performed on three different days. As can be seen in **Table 1**, the employees had performed different tasks during the three sampling days. Therefore, depending on these tasks, ^{99m}Tc activities in urine were different. Blank urine samples were collected before the performance of the ventilation, with ^{99m}Tc activity values lower than the MDA, 3 Bq/L. NM nurses were potentially the most exposed employees in the NMD because their tasks included the dose administration and taking care of the patient. The maximum ^{99m}Tc activity found in the urine spot samples was $18,600 \pm 1,200$ Bq/L. Interestingly, the nurses carrying out the same NM tasks showed different levels of ^{99m}Tc in urine (**Table 1**), probably because each individual shows a different metabolism with different excretion rates. During the radionuclide administration, NM doctors stayed near the reception and frequently visited the adjacent room with the gamma cameras. Therefore, they could inhale radio-aerosols dispersed through the corridor, and the maximum activity. The secretary and PET staff were the employees with the lowest activity value in urine. This may be because they mostly stayed at their working area during their working day. Their maximum activity was $1,000 \pm 140$ Bq/L and 540 ± 60 Bq/L, respectively. Finally, the maximum activity level found for the sampler was $4,400 \pm 260$ Bq/L. As mentioned above, this individual perfor-

Table 1. Urine spot sample concentrations in relation to the tasks of the employees investigated

Employee	Task	^{99m} Tc concentration in spot urine samples (Bq/L)		
		28/05/2018	31/05/2018	06/06/2018
1	PET Technician	94 ± 50	540 ± 60	-
2	NM Nurse	280 ± 80	-	-
	PET Nurse	-	-	15 ± 8
3	NM Nurse	-	2,900 ± 140	18,600 ± 1,200
	PET Nurse	160 ± 26	-	-
4	NM Doctor	-	1,000 ± 80	2,800 ± 270
5	Secretary	1,000 ± 140	900 ± 74	770 ± 80
6	NM Doctor	-	1,800 ± 80	750 ± 70
7	Sampler	4,400 ± 260	780 ± 60	1,900 ± 200

- The worker was not in the hospital these days

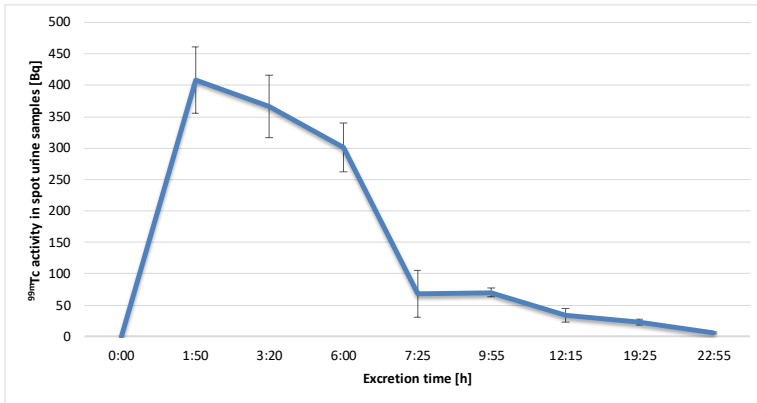


Fig. 1 ^{99m}Tc urine concentrations detected in samples from one individual employee (sampler)

med the wipe tests immediately after the end of the dose administration when ^{99m}Tc activity in the air was high. From all these results one can conclude that the activity values obtained in urine may be correlated with the working activity performed by the medical staff. Moreover, one can confirm that inhalation is an important pathway for radionuclide intake and that this can be

monitored by analysing urine samples, as reported also in previous studies (Clouvas and Xanthos 2012; Ferdous et al. 2012; Ferdous 2016; Noh et al. 2016).

As mentioned above, the spot urine samples were collected 3 hours after the intake had taken place. In order to obtain more information about excretion rate variations during 24 hours, urine samples

from a healthy 30-year-old female employee (sampler) were collected. As can be seen in **Fig. 1**, the maximum ^{99m}Tc activity was excreted during the first two hours after the collection. From this time onwards, the excreted activity progressively decreased until it was almost completely eliminated 24 hours after the intake took place.

24-hour urine samples from the exposed employees were collected to quantify internal occupational doses. The corresponding concentrations in the urine samples are presented in **Fig. 2**. It is obvious that ^{99m}Tc was detected in all the 24-hour urine samples analysed. It can be seen that the NM nurse, secretary and samplers who were located near the radio-aerosol administration room and who could also be present in the corridor during the performance of the V/P_{SPECT} showed the highest activities. This could potentially be related to the dispersion of ^{99m}Tc in the corridor. The ^{99m}Tc activity for the PET nurse is not shown in **Fig. 2** because it was < MDA, with a value of 1 Bq/L.

Radiation exposure assessment

Members of the NMD as well as members of the general public visiting the NMD are those who might inhale ^{99m}Tc -HDP radio-aerosols. This could potentially result in radiation doses from internal exposures.

Prospective dose assessment

Using the equations presented in the "Materials and Methods" and the minimum and maximum ^{99m}Tc activity concentrations detected in the administration room, the gamma camera room and the corridor, the related committed effective doses that an employee could potentially receive due to the performance of a certain task, during a certain time in each mentioned area were calculated (**Table 2**). Assessment of committed effective dose was performed based on estimated intake values. For example, it was assumed that typically an employee had to spend 2 minutes in the administration room thus inhaling air with the ^{99m}Tc activity concentration. It can be observed that in the worst case-scenario (the highest activity in air) the calculated committed effective doses were 0.7 μSv , 0.004 μSv and 0.2 μSv , for an employee present in the dose administration room, gamma camera room or corridor during the performance of one V/P_{SPECT} procedure, respectively. One study in the literature presented doses for a similar situation (Ferrand et al. 2010). These authors sampled air from the administration room while ventilating with Technegas and from the gamma camera room and the resulting doses received by an employee via inhalation were $2.2 \cdot 10^{-3}$ μSv and $7.2 \cdot 10^{-7}$ μSv , respectively. This is lower than the doses

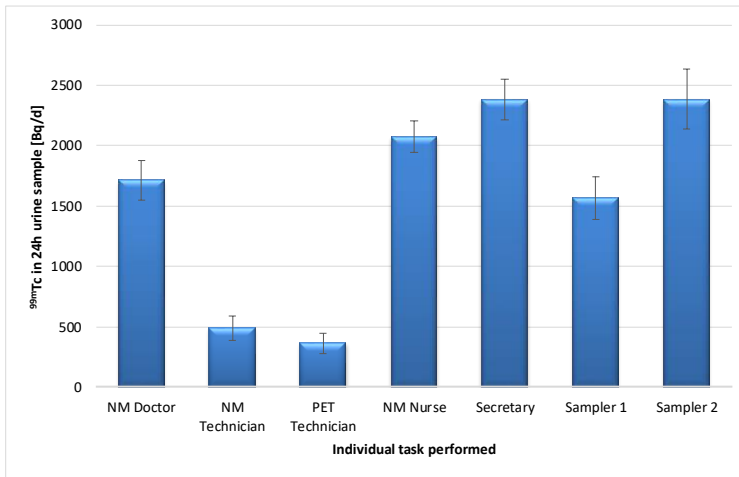


Fig. 2 ^{99m}Tc concentration in 24-hour urine samples collected from the investigated employees with their individual tasks

calculated in the present study, since the camera room and the resulting doses received by an employee via inhalation were $2.2 \cdot 10^{-3} \mu\text{Sv}$ and $7.2 \cdot 10^{-7} \mu\text{Sv}$, respectively. This is lower than the doses calculated in the present study, since the activity concentrations measured in air by these authors were lower.

Retrospective dose assessment

The results in terms of ^{99m}Tc concentration in 24-h urine samples, intake, and committed effective dose for each employer due to one V/P_{SPECT} procedure are presented in Table 3. The external employees that remained in the NMD while the ventilation was performed were also exposed, at approximately the same order of magnitude as the medical staff. The PET

and NM technicians were those with the lowest committed effective dose values. This could be explained by the fact that they do not tend to move towards the dose administration room but remain in the gamma camera room or their work location. In this case the PET nurse was not exposed because the ^{99m}Tc was below the MDA.

Taking into account the annual number of V/P_{SPECT} diagnostic procedures in the NMD under study (approximately 200), the potential annual committed effective dose received by the involved NMD employees through internal contamination is below 20 mSv per year (ICRP 2007), which is the effective dose limit recommended for occupational exposure. For example, the NM nurse could potentially receive 4 mSv annually

Table 2. ^{99m}Tc concentrations in the air from different areas, intakes, and corresponding committed effective doses (prospective dose assessment)

Sampling sites	Employee exposure time, t [min]	^{99m}Tc concentration in air [kBq/m^3]	Estimated Intake [Bq]	Committed effective dose, $E_{\text{inhalation}}$ [μSv]
Administration room	2	200 ± 9	8,300	0.2
		640 ± 30^b	25,500	0.7
Gamma camera room	5	0.14 ± 0.01^a	14	0.0004
		1.5 ± 0.1^b	150	0.004
Corridor	5	24 ± 1^a	2,400	0.07
		54 ± 3^b	5,400	0.2

^aMinimum ^{99m}Tc concentration detected in the area

^bMaximum ^{99m}Tc concentration detected in the area

due to the V/P_{SPECT} diagnostic procedures performed. The secretary could potentially be exposed to a similar annual committed effective dose. In both cases, the dose would be below 6 mSv per year which is the effective dose limit recommended for exposed workers belonging to category B (Official State Gazette 2001). However, the potential annual committed effective dose for external employees (samplers), who are categorized as general public, could probably exceed 1 mSv per year, which is the effective dose limit for a member of the public.

As already commented, the prospective dose assessment provided an estimate of the committed effective doses received by an employee via inhalation, when he/she stayed in a certain studied area, namely administration room, gamma camera and corridor, for a certain time and exposed to the corresponding measured air activities. On the other hand, the retrospective dose assessment

evaluated the committed effective dose received by different employees during a working day in all the NMD areas by the determination of the ^{99m}Tc -HDP present in 24-h urine samples. This latter approach is considered to be more reliable than the former approach since the static air sampler used to collect air samples, generally may underestimate the activity concentrations in air in the breathing zone of an employee.

Conclusions

The workplace monitoring performed in the NMD under study revealed the dispersion of radioactive aerosols throughout the entire area studied, which implies potential internal exposure via inhalation of all the medical staff working there. Of all the sampled sites, the room where the radioactivity was administered to a patient was the one with the highest ^{99m}Tc activity in air. Due to the activity concentration levels in the air, internal occupational monitoring

Table 3. ^{99m}Tc concentrations in 24-hour urine samples from different employees, intakes, and corresponding committed effective doses (retrospective dose assessment)

Task	^{99m} Tc concentration in 24-h urine samples [Bq/d]	Estimated Intake [Bq]	Committed effective dose, E [μSv]
NM Doctor	1,700 ± 160	600,000	17
NM Technician	500 ± 100	170,000	5
PET Technician	360 ± 80	126,000	4
NM Nurse	2,100 ± 130	720,000	21
PET Nurse	< MDA*	-	-
Secretary	2,400 ± 170	827,000	24
Sampler 1	1,600 ± 180	545,000	16
Sampler 2	2,400 ± 250	830,000	24

*MDA (minimum detectable activity): 1 Bq/L

using air and urine analysis was also performed. Using the prospective dose assessment approach (which is based on the air concentration measurements) three specific situations were identified during which an employee could receive a non-negligible committed effective dose. The situation of maximum exposure was the one related to tasks performed in the administration room. According to results obtained by the retrospective dose assessment (which is based on radioactivity measurements in urine samples), the performance of a V/P_{SPECT} procedure would not result in a significant radiological risk for exposed staff. However, external employees (samplers) which are considered as members of the general public would exceed the annual limit dose of 1 mSv recommended for this category. On the basis of the results obtained, further

radiological protection measures should be introduced, such as applying negative pressure in the administration room, to avoid dispersion of ^{99m}Tc to other areas of the NMD.

Acknowledgements The authors would like to thank the staff of the Department de Medicina Nuclear and the Servei de Protecció Radiològica i Física Mèdica at the Hospital Universitari Sant Joan de Reus for their help and collaboration. They are also extremely grateful to the Consorci d'Aigües de Tarragona for their support.

References

Achey B, Miller K, Erdman M, King S (2004) Potential Dose to Nuclear Medicine Technologists from ^{99m}Tc-DTPA Aerosol Lung Studies. *Health Phys* 86:85–87.

AENOR (2016) Water quality. Determination of the activity concentration of radionuclides. Method by high resolution gamma-ray spectrometry. (ISO 107-03:2007). Madrid.

Avison M, Hart G (2001) The use of a modified technique to reduce radioactive air contamination in aerosol lung ventilation imaging. *J Radiol Prot* 21:155–161.

Bailey EA, Bailey DL, Roach PJ (2010) V/Q Imaging in 2010: A quick start guide. *Semin Nucl Med* 40:408–414.

Bajc M, Neilly JB, Miniati M, Schuemichen C, Meingen M, Jonson B (2009) EANM guidelines for ventilation/perfusion scintigraphy: Part 1. Pulmonary imaging with ventilation/perfusion single photon emission tomography. *Eur J Nucl Med Mol Imaging* 36:1356–1370.

Bertelli L, Melo DR, Lipsztein J, Cruz-Suarez R (2008) AIDE: Internal Dosimetry Software. *Radiat Prot Dosim* 130:358–367.

Chen Y, Dai Z, Huang Y, Jong S (2000) Radiation Protect during the Ventilation Scintigraphy of Tc-99m DTPA Radioaerosol in Pediatric Application. In: IRPA-10 Proceedings of the 10th International Congress of the International Radiation Protection Association on harmonization of radiation, human life and the ecosystem. Japan.

Clouvas A, Xanthos S (2012) Gamma radiation measurements and Monte Carlo computations following myocardial perfusion imaging with Tl-201. *Radiat Prot Dosim* 152:414–417.

Council of the European Union (2014) COUNCIL DIRECTIVE 2013/59/EURATOM of 5 December 2013 laying down basic safety standards for protection against the dangers arising from exposure to ionising radiation. <https://eulex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2014:013:0001:0073:EN:PDF>. Accessed 16 May 2019.

Etherington G, Birchall A, Puncher M, Molonkanov A, Blanchardon E (2006) Uncertainties in doses from intakes of radionuclides assessed from monitoring measurements. *Radiat Prot Dosim* 121:40–51.

European Commission (2015) Radiation Protection N° 180. Medical Radiation Exposure of the European Population (Part 1). <https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/RP180.pdf>. Accessed 15 Jan 2019.

Evbomwan O, Purbhoo K, Vangu MDT (2018) A prospective study comparing ^{99m}Tc-MIBI and ^{99m}Tc-MDP with ^{99m}Tc-DTPA for lung ventilation scintigraphy in pulmonary thromboembolism. *Nucl Med Commun* 39:1103–1112.

F&J Speciality Products Product information sheet FP-X glass fiber filter paper where X=dimension of filter paper. <http://www.fjspecialty.com/wpcontent/uplo-ads/FPX-Specs-1.pdf>. Accessed 5 Mar 2019.

Ferdous J (2016) Assessment of Activity Concentration and Effective Doses from Bioassay Sample of Occupational Workers in NINMAS, Bangladesh. *Int J Radiol Radiat Ther* 1:8–11.

Ferdous MJ, Alam Z, Khan RK, Iqbal SM, Islam A, Rahman MA, Begum A (2012) Internal Radiation Monitoring of Occupational Staff in nuclear medicine facility. Bangladesh J Med Phys 5:63–70.

Fernández Tena A, Casan Clarà P (2012) Depósito pulmonar de partículas inhaladas. Arch Bronconeumol 48:240–246.

Ferrand O, Brouquières G, Puech B, Bussy E (2010) Zonage radiologique d'un service de médecine nucléaire: exemple de l'hôpital d'instruction des armées Sainte-Anne. Med Nucl 34:664–674.

Greaves CD, Sanderson R, Tindale WB (1995) Air contamination following aerosol ventilation in the gamma camera room. Nucl Med Commun 16:901–904.

ICRP 1994 Dose Coefficients for Intakes of Radionuclides by Workers. ICRP Publication 68. Ann ICRP 24(4).

ICRP 2007 The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection on Radiological Protection. ICRP Publication 103. Ann ICRP 37(2–4).

ICRP 2012 Compendium of Dose Coefficients based on ICRP Publication 60. ICRP Publication 119. Ann ICRP 41 (Suppl).

ICRP 2015 Occupational Intakes of Radionuclides: Part 1. ICRP Publication 130. Ann ICRP 44(2).

ICRP 2016 Occupational Intakes of Radionuclides: Part 2. ICRP Publication 134. Ann ICRP 45(3/4).

ISO 2016 Radiological protection — Monitoring and internal dosimetry for staff members exposed to medical radionuclides as unsealed sources (ISO 16637:2016). ISO, Geneva, Switzerland.

Kawase S, Ohno K, Miyatake H (2015) Safety management of nuclear medicine personnel with visualisation of air dose rate. Radiat Prot Dosim 165:439–442.

Kohn H, König B, Klech H, Pohl W, Mostbek A (1990) Urine excretion of inhaled technetium-99m-DTPA: an alternative method to assess lung epithelial transport. J Nucl Med 31:441–449.

Kwon T, Noh S, Jeong S, Lee J (2014) Calculation of the intake retention fraction and dose coefficients in ^{99m}Tc-labelled compound for internal exposure for medical workers. Nucl Sci Tech 25:1–5.

Leners N, Sinnen C, Kaphammel O, Schreiner A, Als C (2011) Procédures de ventilation pulmonaire par aérosol ^{99m}Tc-DTPA: contamination aérienne, contaminations interne et cutanée externe des manipulateurs. Med Nucl 35:553–557.

Metter D, Tulchinsky M, Freeman LM (2017) Current status of ventilation-perfusion scintigraphy for suspected pulmonary embolism. Am J Roentgenol 208:489–494.

Noh S, Jeong S, An M, Kwon TE, Lee JI, Park TJ, Lee JK (2016) Internal Dosimetry for Intake of ¹⁸F-FDG Using Spot Urine Sample. Radiat Prot Dosim 168:343–349.

Official State Gazette (2001) Royal Decree 783/2001, of 6th July, which approves the Regulations on sanitary protection against ionizing radiation. Official State Gazette 178. Madrid, 6th July 2001.

Opanowski A, Gross LJ, Tulchinsky M (2015) Radiopharmaceutical options for the ventilation part of ventilation-perfusion scintigraphy performed for the indication of pulmonary embolism: US practice survey. Clin Nucl Med 40:553–558

Schembri GP, Roach PJ, Bailey DL, Freeman L (2015) Artifacts and anatomical variants affecting ventilation and perfusion lung imaging. Semin Nucl Med 45:373–391.

Schiepers C (2006) Diagnostic Nuclear Medicine, 2nd edn. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Silva ICOA, Lucena EA, Souza WO, Dantas ALA, Dantas BM (2010) Estimation of internal exposure to ^{99m}Tc in nuclear medicine patients. Cell Mol Biol 56:37–40.

Thrall JH, Ziessman HA (2001) Nuclear Medicine: The Requisites, 2nd edn. Mosby, St Louis.

Wundergem M, Van Der Zant FM, Knol JJR, Burgers AM, Bos S, de Jong IJ, Pruim J (2018) ^{99m}Tc-HDP bone scintigraphy and ¹⁸F-sodiumfluoride PET/CT in primary staging of patients with prostate cancer. World J Urol 36:27–34.

Young CR, Prasad K (2017) Initial Experience in the Use of Technetium-99 Metastable Hydroxymethylene Diphosphonate as an Alternative Ventilation Agent During Periods of Interim Shortage. World J Nucl Med 16:156–159.

3.1.2. Discussió de resultats

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

A continuació es comenten els resultats més importants obtinguts en el treball exposat en aquest primer bloc, en el qual s'ha determinat la presència de ^{99m}Tc en mostres d'aire de diferents zones i en mostres de diferents superfícies de la sala d'administració de la dosi del departament de MN de l'Hospital Universitari Sant Joan de Reus així com en mostres d'orina dels treballadors.

En el cas de les mostres d'aire, la presa de mostra es va dur a terme amb una bomba portàtil de baix cabdal, amb un flux de treball de 90 LPM i equipada amb filtres de fibra de borosilicat els quals presenten una eficiència de retenció del 99,98 % de les partícules de dimensions superiors a 0,3 μm , equiparable altres suports utilitzats en la literatura com els filtres HEPA H14 [1], els filtres Petryanov [2] i el paper de filtre [3]. Aquests filtres es van mesurar mitjançant espectrometria γ seguidament a la presa de mostra i els resultats obtinguts en analitzar el contingut radiològic de les mostres d'aire de la sala d'administració, de la gamma càmera i del passadís després d'haver administrat 1110 MBq de ^{99m}Tc -HDP en forma d'aerosol a diversos pacients van revelar que:

- El fons radiològic de les tres zones dos dies després d'haver realitzat un estudi de V/P_{SPECT} i abans de dur-ne a terme un altre és inferior a l'AMD ($2,8 \cdot 10^{-5}$ kBq/m³), fet que indica que aquest radionúclid desapareix del medi i això pot explicar-se tant pel seu propi decaïment com per l'efectivitat dels sistemes d'extracció d'aire existents en el departament de MN.
- Els resultats de les mostres d'aire preses durant l'administració de 1100 MBq de ^{99m}Tc -HDP a cinc pacients mostren una variabilitat dels valors d'activitat obtinguts, entre 200 i 640 kBq/m³ que es pot atribuir a la voluntat de cooperació del pacient així com la seva capacitat respiratòria. 30 minuts després d'haver realitzat la ventilació i quan el pacient ja no es troba en la sala d'administració, els valors de ^{99m}Tc en aire d'aquesta àrea disminueixen dràsticament, $0,40 \pm 0,02$ kBq/m³, degut a l'eficiència del sistema de ventilació i a la possible dispersió del radioaerosol des d'aquesta sala cap a les altres zones a través de la porta, ja que aquesta roman oberta quan surt el pacient. Aquesta disminució del nivell d'activitat està en concordança amb els resultats publicats per Greaves i col. [4], tot i que el procediment de ventilació i el radiofàrmac administrat no coincideixen amb les condicions de l'Hospital Universitari Sant Joan de Reus. Els autors de l'estudi esmentat van concloure que les mesures realitzades 10 minuts

després de la ventilació tenien nivells d'activitat similars al fons radiològic i només en dos casos van detectar la presència de ^{99m}Tc , $1,1 \text{ kBq/m}^3$.

- Durant l'adquisició de la imatge en la sala de la gamma càmera, s'observen valors molt baixos d'activitat, d'entre $0,15$ i $1,5 \text{ kBq/m}^3$, superiors al fons radiològic que és inferior a l'AMD ($2,8 \cdot 10^{-5} \text{ kBq/m}^3$). Mentre es realitzava aquesta etapa del procediment V/P_{SPECT} , els pacients portaven mascaretes facials, les quals van ser mesurades i es quantificà una activitat màxima de $360 \pm 19 \text{ kBq/m}^3$. Aquest resultat podria revelar que les mascaretes possiblement impedeixen el pas del ^{99m}Tc a l'aire de la sala i podrien ser considerades una mesura de protecció radiològica efectiva i suficient.
- Durant tot el procediment de V/P_{SPECT} l'activitat màxima detectada en el passadís és de $54 \pm 3 \text{ kBq/m}^3$, superior al fons radiològic d'aquesta zona. Amb aquest resultat es recolza la idea inicial on es postulava una dispersió de ^{99m}Tc per l'aire de les zones de treball del departament de MN. En aquest sentit, les causes principals de la dispersió del radionúclid per les diferents àrees del departament de MN han estat documentades en diferents treballs de la literatura i es fonamenten en: a) pèrdues en el sistema de ventilació, b) pacients amb dificultats respiratòries o no cooperatius i c) pèrdues de radioaerosol entre la mascareta del sistema de ventilació i la cara del pacient [5,6].

Adicionalment, d'entre les superfícies analitzades només es van detectar nivells d'activitat de $0,20 \pm 0,03 \text{ Bq/cm}^2$ i $0,70 \pm 0,01 \text{ Bq/cm}^2$ en les rajoles de la paret i en la barana del llit de la sala d'administració, respectivament. Aquest fet podria evidenciar la deposició del radioaerosol sobre les superfícies esmentades i que hi seria present fins ser eliminat via decaïment o fins la seva neteja.

Tots els resultats exposats fins ara posen de manifest la presència de ^{99m}Tc en l'aire de les diferents zones del departament de MN, fet que podria esdevenir en una possible font d'exposició interna per als treballadors d'aquest departament degut que aquest radionúclid pot incorporar-se al cos humà via inhalació. Donat que l'orina és la via principal d'eliminació del ^{99m}Tc del cos [7], en primer lloc es van recollir mostres puntuals d'aquesta matriu tres hores després d'haver realitzat la ventilació. En analitzar les mostres d'orina dels diferents treballadors es va poder confirmar la presència de ^{99m}Tc en aquesta matriu, fet que implicaria una contaminació interna de tots els treballadors via inhalació.

A més, els resultats obtinguts van mostrar que hi havia diferència en els nivells d'activitats de ^{99m}Tc en l'orina dels diferents treballadors en funció de les tasques que aquests realitzen. En aquest sentit, la infermera que duia a terme les tasques de MN i que administrava el radiofàrmac, és la que mostrava una activitat de ^{99m}Tc més elevada, $18600 \pm 1200 \text{ Bq/L}$, ja que és l'encarregada de donar instruccions i atendre al pacient durant la generació del radioaerosol en la sala d'administració. El doctor en MN i la persona responsable de dur a terme la presa de mostra d'aire en aquesta mateixa sala són els que també mostren activitats elevades de ^{99m}Tc en orina, probablement degut a la proximitat entre la seva àrea de treball i la sala d'administració i per la inhalació del radioaerosol quan es manipula la bomba i els filtres, respectivament.

No obstant, les mostres d'orina puntuals no permeten fer una bona aproximació a l'avaluació de la dosi interna ocupacional per als diferents treballadors. Per això, es va realitzar un mostreig de mostres d'orina de 24 h amb el qual es va avaluar la dosi interna en funció de l'excreció diària[8]. Amb els resultats obtinguts a partir de l'anàlisi de les mostres d'orina mitjançant espectrometria γ es va poder concloure que són les infermeres de MN, la secretària i les persones encarregades de dur a terme la presa de mostra d'aire les que mostren valors d'activitat més elevats, entre 2000 i 2500 Bq/dia, degut a que les seves tasques es duen a terme prop de la sala d'administració de la dosi, en zones on probablement s'ha dispersat el ^{99m}Tc .

Finalment, es va avaluar la dosi efectiva interna (tenint en compte les activitats màximes detectades en aire, enfoc prospectiu) a la que s'exposa un treballador del departament de MN pel fet de realitzar unes tasques específiques durant un temps determinat en la sala d'administració, la gamma càmera i al passadís. Es van obtenir valors de $0,7 \mu\text{Sv}$, $0,04 \mu\text{Sv}$ i $0,2 \mu\text{Sv}$, respectivament. En aquest sentit, Brudecki i col. [2] van concloure en el seu estudi publicat recentment que els tècnics (en aquest cas els treballadors que duen a terme l'administració del radioaerosol en la mateixa gamma càmera) reben una dosi efectiva anual de $1,8 \mu\text{Sv}$. Aquest valor de dosi és superior als resultats obtinguts en l'estudi de la present Tesi Doctoral tot i que l'activitat en aire que van detectar aquests autors ($6,1 \pm 0,5 \text{ kBq/m}^3$) és inferior a la que s'ha quantificat en el present estudi ($640 \pm 30 \text{ kBq/m}^3$). Cal remarcar que és difícil realitzar comparacions entre els diferents treballs ja que, tal i com succeeix en aquest cas, les condicions amb les que es duu a terme la ventilació, el radiofàrmac utilitzat i la dosi administrada, entre altres

factors difereixen entre centres hospitalaris, esdevenint doncs cada estudi un cas particular.

D'altra banda s'ha avaluat la dosi efectiva interna a partir de les activitats de mostres d'orina de 24 h (enfoc retrospectiu). Aquesta dosi correspon a un treballador específic, quan aquest està exposat pel fet d'haver-se realitzat un procediment de V/P_{SPECT} en el departament de MN i haver estat present en diferents àrees d'aquest durant la seva jornada laboral. Els resultats obtinguts mostren com les infermeres en MN i la secretaria són els treballadors més exposats, al voltant de 20 μSv , així com també ho són les persones que duen a terme la presa de mostra d'aire, 24 μSv .

Tenint en compte el número de procediments de V/P_{SPECT} que es duen a terme anualment, aproximadament 200, es va estimar la dosi efectiva anual. Tot i que la dosi efectiva interna ocupacional per a les infermeres de MN i per als doctors de MN calculades quan es duu a terme un procediment V/P_{SPECT} són elevades, aquests treballadors no superarien el límit anual establert en el reglament europeu 2013/59 EURATOM [9] per a treballadors exposats, 20 mSv. D'altra banda, la secretària del departament de MN se li assigna la categoria B corresponent als treballadors exposats, fet que indica que el seu límit de dosi és 6 mSv. No obstant, la seva dosi ocupacional interna estimada corresponent a un any no superaria aquest valor. Finalment, les persones encarregades de dur a terme la presa de mostra no són treballadors del departament de MN i per tant no són treballadors exposats sinó que estan considerades individus del públic, el límit de dosi per aquests és 1 mSv per any. En el supòsit que aquests individus realitzessin mostrejos d'aire durant un any, probablement superarien el límit establert per a la seva categoria. Finalment, es pot concloure que en base als resultats obtinguts, la realització d'un estudi de V/P_{SPECT} no implica un risc radiològic per als treballadors degut a l'exposició interna.

Tot i que els resultats indicarien l'absència de risc associat a un estudi de V/P_{SPECT} , es podrien implementar mesures de protecció radiològica encaminades a reduir la dosi que reben els diferents membres del departament de MN. En aquest sentit, un dels tipus de mesura podria estar enfocat a aplicar un sistema de ventilació que produeixi una pressió negativa en la sala d'administració de la dosi, de manera que el corrent d'aire circuli des de l'exterior d'aquesta cap a l'interior.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Bombardier, F. Gensdarmes, D. Daugeron, A. Roche, A. Veyre, F. Giammarile, C. Houzard, M. Fraysse, J.-P. Quisefit, Qualification des émissions d'aérosols radioactifs liées à l'utilisation d'un générateur de technétium en service de médecine nucléaire, *Radioprotection*. 47 (2012) 521-532. doi:10.1051/radiopro/2012019.
- [2] K. Brudecki, E. Borkowska, K. Gorzkiewicz, M. Kostkiewicz, T. Mróz, ^{99m}Tc activity concentrations in room air and resulting internal contamination of medical personnel during ventilation–perfusion lung scans, *Radiat. Environ. Biophys.* 58 (2019) 469-475. doi:10.1007/s00411-019-00793-2.
- [3] O. Ferrand, G. Brouquières, B. Puech, E. Bussy, Zonage radiologique d'un service de médecine nucléaire: exemple de l'hôpital d'instruction des armées Sainte-Anne, *Med. Nucl.* 34 (2010) 664-674. doi:10.1016/j.mednuc.2010.10.006.
- [4] C.D. Greaves, R. Sanderson, W.B. Tindale, Air contamination following aerosol ventilation in the gamma camera room, *Nucl. Med. Commun.* 16 (1995) 901-904.
- [5] B. Achey, K. Miller, M. Erdman, S. King, Potential Dose to Nuclear Medicine Technologists from ^{99m}Tc-DTPA Aerosol Lung Studies, *Health Phys.* 86 (2004) 85-87. doi:10.1097/00004032-200405002-00009.
- [6] N. Leners, C. Sinnen, O. Kaphammel, A. Schreiner, C. Als, Procédures de ventilation pulmonaire par aérosol ^{99m}Tc-DTPA: contamination aérienne, contaminations interne et cutanée externe des manipulateurs, *Med. Nucl.* 35 (2011) 553-557. doi:10.1016/j.mednuc.2011.07.005.
- [7] H. Kohn, B. Konig, H. Klech, W. Pohl, A. Mostbeck, Urine excretion of inhaled technetium-99m-DTPA: an alternative method to assess lung epithelial transport, *J. Nucl. Med.* 31 (1990) 441-449.
- [8] ISO, Radiological protection — Monitoring and internal dosimetry for staff members exposed to medical radionuclides as unsealed sources (ISO 16637:2016), Switzerland, 2016.
- [9] Diario Oficial de la Unión Europea, DIRECTIVA 2013/59/EURATOM por la que se establecen normas de seguridad básicas para la protección contra los peligros derivados de la exposición a radiaciones ionizantes., (2014). <http://www.boe.es/ doue/2014/013/L00001-00073.pdf> (accedit 6 abril 2019).

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

3.2. Presència i comportament de radionúclids mèdics en les plantes de tractament d'aigua

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

Els radionúclids en forma de fonts radioactives no encapsulades utilitzats en pràctiques clíniques de l'àmbit de la MN són presents en una gran varietat de mostres de l'exterior del centre hospitalari degut a la seva administració i a la generació de residus.

En primer lloc, els efluents radioactius del centre hospitalari poden ser descarregats, directament o previ emmagatzematge en un tanc de decaïment, a la xarxa de clavegueram públic. En aquest sentit, Krawczyk i col. [1] van posar de manifest les descàrregues intermitents d'efluents líquids radioactius ocasionades en l'Hospital Clínico i l'Hospital Ruiz de Alda situats a Granada, en les quals es va determinar la presència de ^{67}Ga , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{111}In i ^{131}I . Els autors van aconsellar l'ús de tancs d'emmagatzematge de residus radioactius líquids amb la finalitat de disminuir l'activitat present en els efluents a descarregar. Així doncs, els nivells d'activitat de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en aquestes efluents es veurien reduïts en un terç de la seva activitat, fet que implicaria minimitzar el seu impacte ambiental. De la mateixa manera, les descàrregues radioactives procedents dels domicilis dels pacients tractats també han estat avaluades en la literatura. Per exemple, Ulbrich i Fischer [2] van mostrejar aigua residual des d'un punt pròxim al domicili d'un pacient tractat donat d'alta dos dies després d'haver-li administrat 5 GBq de ^{131}I , fins l'efluent d'entrada d'una EDAR, obtenint valors decreixents d'activitat en allunyar-se del focus emissor (de 1200 Bq/l fins 2 Bq/L) probablement degut a la dilució en el sistema de clavegueram.

Ambdues descàrregues radioactives mencionades presents en el sistema de clavegueram públic arriben a les EDARs, les quals són unes instal·lacions àmpliament estudiades en la literatura. Així doncs, s'han quantificat radionúclids mèdics en diferents mostres com les aigües residuals d'entrada i de sortida així com en els fangs generats d'aquestes instal·lacions. Els resultats dels diversos estudis presenten variabilitat probablement degut a les diferències d'activitat en les descàrregues radioactives dels hospitals, les dosis que administren i la seva freqüència, entre altres factors [3–6].

Tot i els processos de tractament al que se sotmeten tant l'aigua residual com els fangs de les EDARs, aquestes instal·lacions presenten una baixa eficiència d'eliminació de radionúclids mèdics, paràmetre que varia entre plantes en un rang d'entre l'1 % i el 75% [6]. En aquest sentit, les aigües de sortida de les EDARs podrien contenir radionúclids mèdics, en concret ^{131}I , ja que és el radionúclid mèdic usat amb més freqüència i que té

el període de semidesintegració més llarg. En aquest sentit, diversos estudis han detectat aquest radionúclid en mostres ambientals com ara aigua superficial [7,8].

Finalment, quan la zona de captació d'aigua d'una ETAP es propera a la zona de descàrrega d'una EDAR, s'ha documentat la presència de ^{131}I en mostres de fang (29 - 36 Bq/kg), sorra (6 Bq/kg) i carbó actiu granulats (28 Bq/kg) procedents d'una ETAP [9].

En aquest context, el primer estudi d'aquest bloc neix de la necessitat d'aportar al laboratori nous coneixements relacionats amb la determinació de radionúclids mèdics (^{67}Ga , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{111}In i ^{131}I) en mostres ambientals. En particular, es duran a terme tres mostrejos en tres instal·lacions diferents.

En primer lloc, i degut a la possible influència dels efluents radioactius descarregats per l'Hospital Universitari Sant Joan de Reus sobre l'EDAR situada en el mateix municipi, es planteja la presa de mostra d'aigua residual de la xarxa de clavegueram públic, recollides prop de l'hospital objecte d'estudi, així com també en mostres d'aigua d'entrada i de fangs procedents de l'EDAR esmentada.

Per tal de realitzar una comparativa amb els resultats obtinguts d'aquesta EDAR també s'analitzaran mostres de fang deshidratat procedents de l'EDAR de Tarragona, la qual podria estar influenciada pels efluents radioactius provinents d'un centre mèdic amb unitat de MN situat en la mateixa ciutat.

Finalment també es pretén determinar la presència de radionúclids mèdics en mostres d'aigua i de fang procedents de l'ETAP de l'Ampolla. Aquests radionúclids hi podrien estar presents si la planta rebés els efluents radioactius dels pacients tractats residents en la zona d'influència de l'ETAP. A URAIS s'ha caracteritzat el contingut radiològic dels fangs d'aquesta instal·lació en quant a material NORM i radionúclids antropogènics procedents de la fàbrica de fosfat bicàlcic de Flix i de la central nuclear d'Ascó [10–12], respectivament, però fins l'actualitat no s'ha estudiat la presència de radionúclids mèdics. En aquest cas no hi ha un centre mèdic en les immediacions que pugui influenciar aquesta ETAP però podria ser probable que ho poguessin fer les descàrregues des dels domicilis de pacients tractats que visquin en la zona.

Les mostres mencionades anteriorment se sotmetran a diversos pretractaments previs a la seva mesura mitjançant espectrometria γ . Així doncs, en el cas de les mostres

d'aigua, tal i com es duu a terme en diferents estudis de la literatura [13–15], el pretractament es consistirà en estratègies de preconcentració per a la determinació del ^{131}I , basades en l'evaporació i en la precipitació selectiva d'aquest radionúclid amb nitrat de plata, degut a les baixes activitats en les que es troba present. D'altra banda, les mostres de fang deshidratat seran processades segons el mètode publicat per Camacho i col. [16], que consisteix en l'assecat i la moltura i l'homogeneïtzació dels mateixos. Finalment, s'estimarà la dosi efectiva deguda a la contribució externa i interna a la que un treballador de l'EDAR de Reus pot estar potencialment exposat pel fet de treballar prop de la zona d'emmagatzematge de fang amb alt contingut en ^{131}I i per la possible inhalació del pols d'aquest fang resuspès en l'aire, respectivament.

És d'esperar que els resultats del primer estudi presentat en aquest bloc evidencin la presència de ^{131}I en les mostres de fang dels diferents compartiments de l'EDAR de Reus: en el fang primari, secundari, digerit i deshidratat. En aquest sentit, en aquest primer estudi es determinarà l'activitat total dels radionúclids, la qual aporta informació relacionada amb la presència del radionúclid. No obstant, el segon estudi d'aquest bloc sorgeix de la voluntat de conèixer la mobilitat i el comportament del ^{131}I en les fraccions orgànica, inorgànica i residual del fang secundari i el fang digerit procedents de l'EDAR de Reus i relacionar-ho amb els processos als que estan sotmesos aquests fangs. A més, aquest estudi contribuirà en ampliar els resultats obtinguts per altres treballs publicats en la literatura, obtinguts de l'anàlisi de fangs procedents d'EDARs que tenen diferents configuracions i condicions de treball. La metodologia que s'utilitzarà es fonamenta en una anàlisi d'especiació basada en la que recentment han publicat Hormann i Fischer [17] amb algunes modificacions. El procés es basa en un procediment d'extracció en dos passos, aplicat a mostres de fang secundari i fang digerit, en el qual s'avaluarà la quantitat de ^{131}I associat a: a) la fracció orgànica (AEI), que conté el iode enllaçat a partícules en suspensió, col·loides i molècules grans, b) la fracció inorgànica (BEI), consisteix en el iode inorgànic enllaçat a molècules orgàniques petites en solució i c) la fracció residual (RI). Les mostres obtingudes es mesuraran mitjançant espectrometria γ .

D'altra banda, en aquest estudi també es vol determinar la presència de ^{131}I en mostres d'aire del digester anaeròbic ja que, com s'ha postulat prèviament en la literatura, aquest radionúclid podria passar a la fase gas degut a la volatilització que podria tenir lloc en el procés de digestió [18]. Les mostres d'aire es mostrejaran utilitzant una

bomba de baix cabdal equipada amb un cartutx de carbó actiu impregnat amb trietilendiamina i filtres de fibra de vidre. En aquest cas, les mesures també es realitzaran mitjançant espectrometria γ .

A continuació, en els apartats 3.2.1 i 3.2.2 s'inclouen els articles que han sorgit d'aquesta recerca i que han estat publicats en la revista *Journal of Environmental Radioactivity* 192(2018) 187-193 l'any 2018 i en la revista *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 319:1243-1250 l'any 2019. Posteriorment, en l'apartat 3.2.3 es discuteixen els principals resultats obtinguts en ambdós treballs.

BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Krawczyk, F. Piñero-García, M.A. Ferro-García, Discharges of nuclear medicine radioisotopes in Spanish hospitals, *J. Environ. Radioact.* 116 (2013) 93-98. doi:10.1016/j.jenvrad.2012.08.011.
- [2] S. Ulbrich, H.W. Fischer, An experiment to use medical I-131 as tracer in a city sewer system, en: ICRER - Int. Conf. Radioecol. Environ. Radioact., Barcelona, 2014.
- [3] F. Jiménez, L. Debán, R. Pardo, R. López, M. García-Talavera, Levels of ¹³¹I and six natural radionuclides in sludge from the sewage treatment plant of Valladolid, Spain, *Water. Air. Soil Pollut.* 217 (2011) 515-521. doi:10.1007/s11270-010-0605-8.
- [4] A. Cosenza, S. Rizzo, A. Sansone Santamaria, G. Viviani, Radionuclides in wastewater treatment plants: monitoring of Sicilian plants, *Water Sci. Technol.* 71 (2015) 252-258. doi:10.2166/wst.2014.501.
- [5] P.S. Rose, R.L. Swanson, Iodine-131 in sewage sludge from a small water pollution control plant serving a thyroid cancer treatment facility, *Health Phys.* 105 (2013) 115-120. doi:10.1097/HP.0b013e31828459ef.
- [6] D. Mulas, A. Camacho, A. Garbayo, R. Devesa, M.A. Duch, Medically-derived radionuclides levels in seven heterogeneous urban wastewater treatment plants: The role of operating conditions and catchment area, *Sci. Total Environ.* 663 (2019) 818-829. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.01.349.
- [7] M.P. Montenero, E.K. Dilbone, J.T. Waples, The removal of particle-reactive radionuclides in shallow water: Bottom scavenging versus particle settling of iodine-131 and beryllium-7, *J. Environ. Radioact.* 177 (2017) 128-134. doi:10.1016/j.jenvrad.2017.06.013.
- [8] P.S. Rose, R.L. Swanson, J.K. Cochran, Medically-derived ¹³¹I in municipal sewage effluent, *Water Res.* 46 (2012) 5663-71. doi:10.1016/j.watres.2012.07.045.

- [9] D. Mulas, A. Camacho, I. Serrano, S. Montes, R. Devesa, M. Amor, Natural and artificial radionuclides in sludge, sand, granular activated carbon and reverse osmosis brine from a metropolitan drinking water treatment plant, *J. Environ. Radioact.* 177 (2017) 233-240. doi:10.1016/j.jenvrad.2017.07.001.
- [10] M. Palomo, A. Peñalver, C. Aguilar, F. Borrull, Radioactivity evaluation of Ebro river water and sludge treated in a potable water treatment plant located in the South of Catalonia (Spain), *Appl. Radiat. Isot.* 68 (2010) 474-80. doi:10.1016/j.apradiso.2009.11.071.
- [11] M. Palomo, A. Peñalver, C. Aguilar, F. Borrull, Presence of Naturally Occurring Radioactive Materials in sludge samples from several Spanish water treatment plants, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 716-721. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.071.
- [12] E. Fonollosa, A. Nieto, A. Peñalver, F. Borrull, C. Aguilar, Determination of artificial beta-emitters in sludge samples, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 309 (2016) 1077-1085. doi:10.1007/s10967-016-4705-9.
- [13] A. Baeza, C. Miró, C. Soleto, Spectrometric determination of low activities of gamma emitters in water samples, *Appl. Radiat. Isot.* 61 (2004) 203-6. doi:10.1016/j.apradiso.2004.03.046.
- [14] P.S. Rose, J.P. Smith, R.C. Aller, R.L. Swanson, Behavior of medically-derived ¹³¹I in the tidal Potomac River, *Sci. Total Environ.* 452-453 (2013) 87-97. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.01.055.
- [15] M.P. Montenero, E.K. Dilbone, J.T. Waples, Using medically-derived iodine-131 to track sewage effluent in the Laurentian Great Lakes, *Water Res.* 123 (2017) 773-782. doi:10.1016/j.watres.2017.07.022.
- [16] A. Camacho, M. Montaña, I. Vallés, R. Devesa, R. Céspedes-Sánchez, I. Serrano, Temporal evolution of radionuclides in sludge from wastewater treatment plants, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 295 (2012) 297-306. doi:10.1007/s10967-012-1977-6.
- [17] V. Hormann, H.W. Fischer, The physicochemical distribution of ¹³¹I in a municipal wastewater treatment plant, *J. Environ. Radioact.* 178-179 (2017) 55-62. doi:10.1016/j.jenvrad.2017.07.008.
- [18] A. Punt, G. Millward, M. Gardner, Science Report - SC020150/SR1 Radionuclide partitioning to sewage sludge - A laboratory investigation, Environment Agency, Bristol, 2007.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

*3.2.1. Presence of artificial radionuclides in samples from potable water
and wastewater treatment plants*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

PRESENCE OF ARTIFICIAL RADIONUCLIDES IN SAMPLES FROM POTABLE WATER AND WASTEWATER TREATMENT PLANTS

J. Martínez^a, A. Peñalver^a, T. Baciú^a, M. Artigues^b, M. Danús^c, C. Aguilar^{a*}, F. Borrull^a

^aDepartament de Química Analítica i Química Orgànica, Universitat Rovira i Virgili Unitat de Radioquímica Ambiental i Sanitària (URAI), Consorci d'Aigües de Tarragona (CAT), Carretera Nacional 340, Km. 1094, 43895 L'Ampolla, Tarragona, Spain

^bDepartment de Física Mèdica, ^cDepartament de Medicina Nuclear, Hospital Universitari Sant Joan de Reus, Av. del Dr Josep Laporte, 2, 43204 Reus, Tarragona, Spain

*Corresponding author: carme.aguilar@urv.cat

Abstract

Human activity, such as the operation of nuclear power plants (NPPs) and the use of radionuclides in nuclear medicine, results in the presence of artificial radionuclides in surface waters, which may even reach potable water treatment plants (PWTPs) and wastewater treatment plants (WWTPs).

In this study, water and sludge samples from a PWTP are radiologically monitored. The incoming water of the plant is influenced by the presence of an NPP upstream. Two WWTPs receiving wastewater from medical centers and other origins are also studied. As a result, ¹³¹I, ⁶⁰Co and ¹³⁷Cs have been determined in the dewatered sludge samples from the PWTP, while ¹³¹I, ^{99m}Tc, ⁶⁷Ga and ¹¹¹In were detected in the sludge samples from the WWTPs. The radionuclide activities in the influent water from the WWTPs studied were lower than the minimum detectable activity values. Therefore, on the basis of our results, the analysis of sludge samples is very useful as it enables the concentration of any radionuclides that may be present in the incoming water.

Lastly, as higher activity of ¹³¹I was detected in the samples studied, the total effective dose was assessed for WWTP workers, as they handle dewatered sludge containing this radionuclide. It can be concluded that there is no risk in terms of total exposure.

Keywords: Wastewater treatment plant / Potable water treatment plant / Artificial gamma radionuclides / Sludge / Nuclear power plant / Nuclear medicine

1. Introduction

The population is exposed to ionizing radiations, of which radiation originating from medical applications is the main artificial source of exposure in the world. In a report by the United Nations Environment Programme (UNEP, 2016), the medical sources of radiation to which humans are exposed are quantified as 20% of the total.

Nuclear medicine involves the administration of radionuclides to patients in order to treat or diagnose diseases. The main and most common medical radionuclides are those shown in **Table 1**. Gamma-ray emitters with short half-lives are used in diagnostic applications, with ^{99m}Tc being the most widely used in gamma-ray imaging (International Atomic Energy Agency, 2010; Piñero García, 2013). Beta-emitting radionuclides, with a longer half-life than gamma-ray emitters, are used for therapeutic treatments. For example, ^{131}I , which is a beta emitter, is mainly administered as a therapeutic radiopharmaceutical to treat thyroid alterations (Veliscek Carolan *et al.*, 2011).

Besides those of medical origin, radionuclides from nuclear applications, such as nuclear power plants (NPPs), also contribute to population exposure, but to a lesser extent (Sohrabi *et al.*, 2013). One area of concern is the release of radionuclides from NPPs under normal

operating conditions or in the event of an accident. The most common radionuclides originating from such waste streams are also presented in **Table 1**. In this case, they are mainly beta and gamma-ray emitters, usually with longer half-lives than those used in nuclear medicine. They are fission products and some are activation products.

As a result of all medical and NPP discharges, radioactive effluents can reach wastewater treatment plants (WWTPs) and potable water treatment plants (PWTPs). In the case of medical centres, the administered radiopharmaceuticals are incorporated into the patient's body via different routes depending on the examination: intravenously, orally or via inhalation. Depending on the administration route, the excretion pathway differs (Andersson, 2017). As one of the excretion pathways is urine, radionuclides generally reach the sewer system. This may be through direct patient discharges if a diagnostic dose is administered, or after radioactively decaying in hospital waste storage tanks if the patient remains in hospital after therapeutic treatment. During the normal operation of NPPs, very small quantities of certain radionuclides are released via liquid and aerosol discharges and can reach the environment. PWTPs may receive these liquid radioactive effluents if the NPP is located upstream in its water catchment area.

Table 1. Physical characteristics of common radionuclides from nuclear medicine and NPPs (Grupeu, 2010; Vertés *et al.*, 2011).

Radionuclide	Half-life	Mode of decay	E _γ keV (% intensity)	Origin
⁶⁷ Ga	3.26 d	γ EC, no β ⁺	93.3 (39)	Diagnostic
			184.6 (21)	
			300.2 (16)	
^{99m} Tc	6 h	γ	141 (89)	Diagnostic
¹¹¹ In	2.83 d	γ EC, no β ⁺	245.5 (94)	Diagnostic
			171.3 (90)	
¹³¹ I	8.02 d	γ, β ⁻	364.5 (81)	Therapeutic and diagnostic. Fission product
³ H	12.33 y	β ⁻		Fission product. Cosmogenic
⁵⁴ Mn	312.19 d	EC, γ	834.8 (99)	Fission product
⁶⁰ Co	5.27 y	β ⁻ , γ	1173.24	NPP reactor's steel structures
			(99.85)	
			1332.50 (99.99)	
⁹⁰ Sr	28.80 y	β ⁻		Fission product
¹³⁷ Cs	30.05 y	β ⁻ , γ	661.66 (85)	Fission product

Recent studies on this topic conclude that, once radionuclides have entered PWTPs or WWTPs, some of them may associate and concentrate on organic particles settled during the water treatment process (Montaña *et al.*, 2013; Palomo *et al.*, 2010b; Palomo *et al.*, 2007). In this way, the radiological analysis of sludge samples is extremely useful because it can provide valuable information about the presence of radionuclides in the incoming water samples treated at these plants without needing to analyse them directly. Therefore, sludge samples can be used as a sensitive indicator of the radiological content of the incoming water samples

(Sundell-Bergman *et al.*, 2008). With respect to the environmental fate of sludges, they are reused for agricultural purposes, gardening, manufacturing fertilizers and fuel, or they are disposed of in landfill sites. In Spain, the management and agricultural use of the generated sludge is regulated by Royal Decree 1310/1990 (*Royal Decree 1310/1990U - Use of sludge from purification processes*, 1990). This legislation establishes the parametric values of heavy metals and other parameters in the sludge generated in WWTPs. There is also national legislation to protect workers, specifically due to their activity, as well as members of the public (*Royal*

Decree 783/2001, of 6th July, which approves the Regulations on sanitary protection against ionizing radiation, 2001), specifying the limits of radiation doses coming from an artificial or natural source.

Previous studies have radiologically characterized liquid effluents and solid samples from WWTPs (Camacho *et al.*, 2012; Krawczyk *et al.*, 2013; Rose *et al.*, 2012), but there is still limited information related to the fate and behaviour of certain radionuclides in these plants, such as the case of ¹³¹I (Cosenza *et al.*, 2015). In view of the above and in order to contribute towards increasing the data in the field, the main objective of this study is to monitor the occurrence of gamma-ray-emitting artificial radionuclides in samples from a PWTP located in L'Ampolla and from two different WWTPs, one located in Reus and the other in Tarragona. All these facilities are influenced by the possible discharge of artificial radionuclides. In the case of the PWTP, which collects water directly from the River Ebre, the main source of the potentially encountered radionuclides is a NPP located upstream from the water treatment plant. For the two WWTPs, the possible radiological influence is the result of the presence of hospitals, the discharges from which may reach these plants. Consequently, it is expected that some of the radionuclides present in the incoming waters of all these plants are concen-

trated in the sludge generated. In addition, their presence can be detected in the different compartments of the water treatment processes and handling of the sludge generated may pose a potential radiological risk to workers. For this reason, an exposure radiation assessment is also performed.

2. Materials and methods

2.1. Studied area and sample collection

The presence of artificial gamma-ray emitters was evaluated in water, wastewater and sludge samples obtained from a PWTP located in L'Ampolla and from two WWTPs in Reus and Tarragona.

The L'Ampolla PWTP, in the south of Catalonia (Spain), collects its influent water directly from the River Ebre in Campredó, 70 km downstream from an NPP. The water treatment performed in this facility comprises the following steps: (a) the pre-ozonation of the influent water, (b) coagulant treatment with FeCl₃, (c) flocculation of the particles in suspension adding PoliDADMAC as the flocculant, (d) flocculation and lamellar decantation, (e) filtration with sand bed, (f) post-ozonation, (g) filtration with granular active carbon and (h) post-chlorination. The average daily water production is 2 m³/s. For this study, twelve single influent water samples (2 L) were collected from this PWTP, with one sample taken every month throughout 2016

(point 1, **Figure 1a**). At the same plant, twelve dewatered sludge samples were collected from the centrifuge (point 2, **Figure 1a**). Each sludge sample was a mixture of one single sample collected once a week over the course of a month, throughout 2016.

The Reus WWTP receives wastewater from domestic effluents, as well as the liquid effluents of a leading hospital in the field of nuclear medicine. Most of the treatments performed in the hospital are diagnostic and so low therapeutic doses are administered. Consequently, it is common practice to discharge radioactive effluents directly into the sewage system.

The plant biologically treats activated sludge, performing anaerobic digestion followed by dewatering with a press filter. It has an average daily flow of about 25,000 m³/day for an equivalent population of 195,833 inhabitants. In short, the water treatment consists of a bar screen and grit chamber, a primary settling stage and a biological treatment followed by a secondary settling stage. All the solids settled in the primary settling are put into a gravity sludge thickener, while those from the secondary settling are put into a flotation sludge thickener. Once extracted from the digester, the sludge passes through a press filter to separate the water from the solids. As shown in **Figure 1b**, six different sampling points were consi-

dered. Point 1 corresponds to hospital wastewater collected from the se-wage outlet pipe of the medical centre. From this sampling point, a total of six samples were taken on three different days, collecting two grab samples per day. As one of our objectives is to study the radioactive profile of the hospital discharges, sampling was performed at 08:00 and 16:00. In the case of the rest of the points (sampling points 2, 3, 4, 5 and 6), these correspond to samples taken at different points in the WWTP installations. Point 2 corresponds to a wastewater sample from the influent water that has previously flowed through the bar screen and the grit chamber to eliminate the materials with a higher gravity than the organic biodegradable solids. From this sampling point, ten samples were taken, each one being a 24 h composite sample. The other sampling points (3, 4, 5, and 6) correspond to the sludge line. Point 3 and point 4 correspond to the thickened sludge samples. Five samples were taken from primary and secondary thickeners as grab samples, respectively. Five grab samples of digested sludge were also taken (point 5). The samples from sampling points 3, 4 and 5 had a dry matter content below 4% (discussed in more detail in Section 3.2) so they were almost liquid. Lastly, at point 6, five dewatered sludge samples from the press filter were also collected. From each sampling point at the WWTP, 2 L of sample was collected in polyethylene bottles between May and

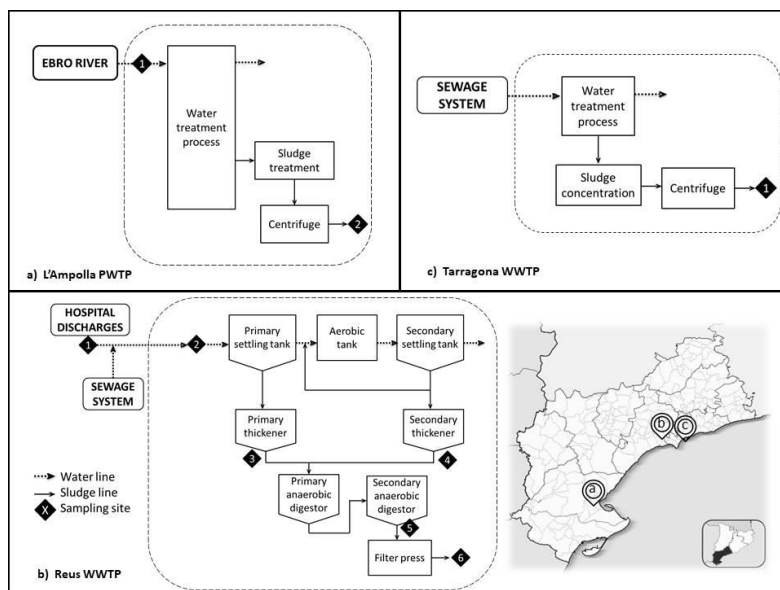


Fig. 1 Schematic representation of the different sampling collection points in a) the L'Ampolla PTWP; b) the Reus WWTP; c) the Tarragona WWTP.

August 2016.

The incoming water at the Tarragona WWTP includes wastewater from different towns in the area, but is characterized by receiving some industrial effluents and influenced by a medical centre with a nuclear medicine department. As in the case of the Reus WWTP, it biologically treats activated sludge and performs anaerobic digestion. It has an average daily flow of about 35,000 m³/day for an equivalent population of 175,000 inhabitants. The water and the sludge treatment processes are similar to those followed in the other WWTP (Reus). In this plant, five grab samples of dewatered sludge samples were collected after the

centrifuge process (point 1, Figure 1c). 2 L of sample was collected in polyethylene bottles during August 2016.

2.2. Instrumentation

Gamma-ray emitters were measured with a high-resolution germanium detector (HPGe) (model 2020, Canberra Industries, Meriden, USA), equipped with a standard multichannel analyser. The operating conditions were: a voltage of 4,500 V, negative polarity and relative efficiency of 20%. Genie 2000 software (Canberra Industries, Meriden, USA) was used to acquire and analyse the information provided by the gamma-ray spectra. A monoenergetic gamma-ray radionuclide GC2 cocktail (²⁴¹Am, ¹⁰⁹Cd,

^{139}Ce , ^{57}Co , ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{54}Mn and ^{113}Sn), covering the energy range of 59.54 to 1,332.49 keV, supplied by CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas) was used to prepare the different geometries to perform this study for the energy/efficiency calibration which were: a 100 mL polyethylene beaker, a 500 mL Marinelli beaker, a folded plastic film and a filter geometry. The counting efficiency of the detector was determined for each photoelectric peak and for each geometry used in this work in accordance with the specifications of the Spanish Standard UNE-EN ISO 10703 (AENOR, 2016). For example, the efficiency calibration of ^{137}Cs (661.7 KeV) is 0.0128, 0.0125, 0.0269 and 0.0338 for the 100 mL polyethylene beaker, 500 mL Marinelli beaker, folded plastic film and filter geometries, respectively.

2.3. Sample preparation and gamma-ray spectrometry measurement

Different methodologies for sample preparation were carried out depending on the type of sample. In the case of water from the River Ebre, samples were concentrated using an evaporation method (Gilfillan and Timmers, 2012; Korun, 2008; Krawczyk *et al.*, 2013; Rose *et al.*, 2013), consisting of pouring 2 L of sample on a tray previously covered with plastic film, before being dried at 70°C in an oven. The film containing the dry residue was then folded and stored in a

Petri box, which was measured for 144,000 s (72,000 s for each side of the Petri box).

To identify and quantify artificial radionuclides with a short half-life, the wastewater samples from the hospital sewage outlet pipe and the Reus WWTP influent were processed immediately after arrival at the laboratory. They were placed in a 500 mL Marinelli beaker and acidified with HCl 37% to pH 2 and then measured by gamma-ray spectrometry. ^{131}I is generally present in water samples at environmentally low activity levels (Jiménez *et al.*, 2011b), so a preconcentration step was applied to the samples. This procedure consisted of vacuum filtering 1 L of each sample using glass fibre and cellulose filters. Once filtered, the samples were then acidified with HCl 37% to pH < 2. Next, the procedure used for ^{131}I precipitation described by Baeza *et al.* (Baeza *et al.*, 2004) was applied, which basically consists of two steps. The first involves the addition of 10 mL of KI at a concentration of 1.3 g/L, 0.5 g of Na_2SO_3 , to reduce iodine to iodide, and 5 mL of H_2SO_4 conc. Then, 10 mL of AgNO_3 at a concentration of 3.2 g/L and 10 mL of H_2O_2 at a concentration of 0.3 g/L are added to obtain an Ag^+ excess in the media and eliminate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, respectively. This pretreatment is followed by the procedure established by ISO 10703:1997 (AENOR, 2016) in which 4M NaOH is used to increase the pH to 9. Once the ^{131}I is

precipitated, it is collected onto eight glass-fibre filters and stored in a 5 cm i.d. Petri box and then measured by gamma-ray spectrometry. The counting time was 144,000 s (72,000 s for each side of the Petri box).

In the case of the samples from the sampling points 3, 4 and 5 (corresponding to primary, secondary and digested sludge samples from the Reus WWTP), gamma-ray spectrometry measurement was performed as soon as they arrived at the laboratory. Each sample was placed in a 500 mL Marinelli beaker, treated with formaldehyde (to prevent bacteriological growth), homogenized and then measured directly.

Lastly, dewatered sludge samples from the Reus WWTP filter press, Tarragona WWTP centrifuge and L'Ampolla PWTP centrifuge were dehydrated in accordance with the method for soil samples described by Camacho *et al.* (Camacho *et al.*, 2012). Wet samples were dried at 100°C, then crushed in a ball mill and sifted using a 250 µm sieve for homogenization. The samples were measured by gamma-ray spectrometry using a 100 mL polyethylene beaker in the case of WWTP samples and a 500 mL Marinelli beaker in the case of PWTP sludge.

The sludge samples had different water content as well as organic matter. For

this reason, the procedures described in Standard Methods (APHA, 2012) focusing on the determination of total solids (TS) and volatile solids (VS) were performed on each sludge sample. Briefly, the TS procedure consists of evaporating the sample to dryness at 105°C for 1 h. In order to determine VS content, the dry residue obtained from TS procedure was then heated in a muffle furnace to 550°C for 1 h. In both procedures, once the samples were at room temperature, they were weighed and then the corresponding calculation was performed.

2.4. Gamma-ray spectrometry measurement validation

In order to validate the measurement under these conditions, a tap water sample taken from Seibersdorf (Austria) from an intercomparison exercise conducted in 2017 by the International Atomic Energy Agency (IAEA) was spiked onto eight fibre-glass filters. This sample contains ¹³³Ba (the gamma-ray emission of which is 356.02 keV, similar to that of ¹³¹I, 364.50 keV) and ¹⁵²Eu, with certified activities of 0.074 Bq/filter and 0.075 Bq/filter, respectively. The Z-score value obtained following our method was below one in both cases, with a relative bias of 2.2% and 2.3%, respectively.

^{99m}Tc was also determined in water samples from hospital sewage and the measurement was validated using a tap

water sample from Seibersdorf, spiked with a mixture of fresh fission products (^{95}Zr , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{99}Mo , ^{103}Ru , ^{132}I , ^{140}Ba , ^{141}Ce , ^{143}Ce , ^{144}Ce , ^{147}Nd , ^{239}Np) (from IAEA intercomparison exercise conducted in 2017). The $^{99\text{m}}\text{Tc}$ certified activity value was 53.8 ± 2.0 Bq/L. In this case, the Z-score value was around zero, with a relative bias of 5.4%.

Altogether, the results from the intercomparison of sample measurements indicate that our procedure is robust and satisfactory.

3. Results and discussion

3.1. Activity levels in PWTP samples

As mentioned above, the influent water from the L'Ampolla PWTP is influenced by the presence of an NPP upstream on the River Ebre, as well as from effluent from municipal WWTPs discharged along the river.

The Program of Environmental Radiological Monitoring (PVRA) conducted by the Nuclear Security Council in Spain (CSN) publishes annual figures on the effluents discharged into the environment by NPPs. The incoming water of the evaluated PWTP is supplied as drinking water after treatment. Therefore, the radiological quality of the River Ebre water should be monitored as it is influenced by radioactive effluents from the NPP. In previous studies focusing on

the PWTP in L'Ampolla, such as the work by Palomo *et al.* (Palomo *et al.*, 2007), tritium was quantified in almost all the samples measured. The same authors obtained tritium activity values below the minimum detectable activity (MDA < 0.6 Bq/L) in water from rivers not affected by the presence of an NPP. This radionuclide has a cosmogenic origin and it is also released from the NPP. This beta-emitting radionuclide has also been detected in two samples of our study, with an activity of 3.3 Bq/L and 43.4 Bq/L, suggesting the influence of the NPP on the influent water of the L'Ampolla PWTP. The tritium activity of the remaining samples was below the MDA value, which is 2 Bq/L. However, it was not possible to detect the presence of any artificial gamma-ray-emitting radionuclide, despite being preconcentrated (MDA showed in **Table 2**). This is probably due to the low activity levels at which these radionuclides are present in the evaluated samples, or larger sample volumes and longer counting time are required.

Artificial radionuclides were also determined in dewatered sludge from the same PWTP, which is influenced by the presence of a NPP upstream on the River Ebre, as it has been previously confirmed by some studies performed by our research group. In particular, different fission and activation products were found, such as ^{54}Mn , ^{58}Co , ^{60}Co , $^{110\text{m}}\text{Ag}$ and ^{137}Cs (Palomo *et al.*,

2010b), ^{90}Sr (Mola *et al.*, 2014) and ^{55}Fe and ^{63}Ni (Fonollosa *et al.*, 2016) in PWTP sludge. In the present study, ^{60}Co and ^{137}Cs could be quantified with activity levels ranging from 1.5 - 12.3 Bq/kg_{dw} (5.5 Bq/kg_{dw} average activity) and 0.4 to 1.1 Bq/kg_{dw} (0.6 Bq/kg_{dw} average activity), respectively. Moreover, in some of the analysed samples, ^{131}I was also found. The maximum activity level determined was 1.5 Bq/kg_{dw}. The possible origin of this radionuclide is not clear. As previously discussed, the River Ebre is influenced by discharges from the NPP located upstream. According to the CSN, the annual ^{131}I activity released from liquid and gaseous effluents of Spanish NPPs is around 1-10 MBq/y (Luque *et al.*, 2015). In view of these discharges, the presence of this radionuclide in dewatered sludge is expected on a monthly basis. However, the variations in the activity levels may suggest additional anthropogenic contributions, probably due to discharges from outpatients treated with ^{131}I living in the area (Connan *et al.*, 2008). Usually, a patient is administered a 296 MBq dose of ^{131}I for diagnostic purposes and the dose for treatment ranges from 555 MBq (outpatient) to 7,400 MBq. Annually, in Spain, the activity used for these treatments is 44.40 Gb/y for diagnostic purposes and ranges between 69.38 Gb/y (outpatient) and 740,000 Gb/y for therapeutic purposes (SEFM, 2002), which are higher than the annual activity discharged by a Spanish NPP under normal conditions.

3.2. Activity levels in sewage and WWTP samples

In the case of hospital wastewater (point 1, **Figure 1b**), the results are shown in **Table 3**. As shown in the table, two radionuclides commonly used in nuclear medicine were quantified at almost all the analysed samples: $^{99\text{m}}\text{Tc}$, which is the most common radionuclide used for single photon emission computed tomography studies, and ^{67}Ga , which is less commonly used in the same diagnostic treatment (Qaim, 2017). In general, higher activity values were observed for $^{99\text{m}}\text{Tc}$ than for ^{67}Ga . The obtained values for $^{99\text{m}}\text{Tc}$ suggest a radioactive profile of the hospital discharges, as sampling was performed at different times on the same day. Based on the data provided by the medical staff (personal communication, March 30th, 2018), diagnostic treatments with $^{99\text{m}}\text{Tc}$ were mainly performed in the morning, although, on some occasions, patients were also treated in the afternoon. However, in the case of ^{67}Ga , the activity levels remain the same at the different times evaluated. On the sampling days, the hospital did not perform any diagnostic treatment with this radionuclide. However, some days before, a patient was treated with ^{67}Ga to diagnose an inflammatory lesion. Due to their disease, the patient remained in the hospital for several days. Therefore, the possible origin of ^{67}Ga in the analysed samples could be attributed to the

Table 2. MDA from all the gamma-ray geometries used and their respective counting time

Radionuclide	Gamma-ray calibration geometries			
	100 mL beaker ^a [Bq/kg]	500 mL beaker [Bq/L]	Folded plastic film ^b [Bq/L]	Filter ^b [Bq/L]
⁶⁰ Co	1.200	0.250	0.010	0.005
⁶⁷ Ga	1.500	0.510	0.100	0.005
^{99m} Tc	1.800	0.200	0.040	0.002
¹¹¹ In	0.800	0.150	0.040	0.003
¹³¹ I	1.100	0.200	0.060	0.004
¹³⁷ Cs	1.200	0.250	0.080	0.004

^a Counting time: 72,000 s

^b Counting time: 144,000 s

excretion via that patient's urine. With respect to ¹³¹I, it is administered at low doses to patients who require therapeutic treatments. They do not therefore remain in hospital, so the excretion of this radionuclide mainly occurs away from the hospital. This explains why ¹³¹I was not detected in the hospital wastewater.

The hospital sewage enters the public sewage system and then reaches the Reus WWTP (point 2, **Figure 1b**). For this reason, it was also necessary to determine the artificial gamma-ray radionuclides in the influent wastewater of this plant. The possible radioisotopes present in this sample may come from the hospital sewage but also from outpatients. Of the ten samples collected at this sampling point ¹³¹I was the only radionuclide detected in two of them, with activities of 0.07 ± 0.01 Bq/L and

0.39 ± 0.07 Bq/L. For the other samples, ¹³¹I was not detected, with an MDA <0.004 Bq/L. No other radioisotopes were detected. This can be explained by the dilution that the hospital sewage undergoes when mixed with the domestic discharges before entering the WWTP, and also by the short half-life of the isotopes used for medical purposes.

The results obtained in this work are in line with studies by other authors who have analysed hospital effluents and WWTP influents (Chang *et al.*, 2011; Cosenza *et al.*, 2015; Jiménez *et al.*, 2011b; Krawczyk *et al.*, 2013). For example, Jiménez *et al.* (Jiménez *et al.*, 2011b) detected the presence of ¹³¹I in influent WWTP samples using a precipitation method followed by liquid scintillation counting (LSC). The maximum ¹³¹I activity found in the influents was 2.6 Bq/kg. In another study

Table 3 ^{99m}Tc and ^{67}Ga activities in daily integrated hospital sewage effluent samples (Bq/L)

Day	Sampling collection time	^{99m}Tc	^{67}Ga
1	08:00	11.7 ± 1.1	n. d. ^a
	16:00	0.9 ± 0.6	n. d. ^a
2	08:00	1268.5 ± 42.0	10.0 ± 0.6
	16:00	70.3 ± 2.4	16.9 ± 0.6
3	08:00	1738.9 ± 55.7	2.1 ± 0.6
	16:00	34.8 ± 2.7	16.4 ± 0.3

n.d. not detected

^a ^{67}Ga MDA <0.51 Bq/L

performed by Krawczyk *et al.* (Krawczyk *et al.*, 2013), ^{99m}Tc , ^{67}Ga and ^{131}I were detected using gamma-ray spectrometry in three hospital effluents from Spain (Andalucía). ^{99m}Tc activity levels ranged from 148.7 to 2,510 Bq/L and this radionuclide was found in all hospital effluents, while ^{131}I and ^{67}Ga were only found occasionally, with activity levels of 59.29 and 17.28 Bq/L, respectively.

In the case of sewage sludge samples, ^{131}I , ^{99m}Tc , ^{67}Ga and ^{111}In were quantified in both WWTPs evaluated in this study. The activity values are shown in **Table 4**. In the case of the Reus WWTP, different types of sludge samples resulting from the sewage treatment process were analysed. Higher activities of ^{131}I were obtained for the secondary sludge than for the primary sludge. This can be justified because, even though the residence time is longer, sludge is recirculated to the aerobic tank and is in continuous contact with influent water.

Moreover, during the digestion process with anaerobic microorganisms, the organic matter present is partially eliminated as new sludge is continuously added to the digester tank with a residence time of 21 days. For this reason, the ^{131}I activity recorded in the digested sludge is lower than in the secondary sludge. With respect to the diagnostic radionuclides, as they were detected in hospital sewage samples, there were expected to be determined in the sludge samples. ^{99m}Tc could be found intermittently in primary, secondary and digested sludge samples at levels of 119.6 Bq/L, 2.6 Bq/L and 3.4 Bq/L, respectively. The heterogeneity of the measured values is probably due to the fact that the medical administration of this radionuclide depends on the frequency and the number of patients receiving diagnostic treatments. Moreover, decay takes place during WWTP processes and this clearly influences its presence. ^{67}Ga and ^{111}In

were occasionally quantified at low activity levels and this is logical considering that, of all the medical radionuclides found, these are used to a lesser extent.

Dewatered sludge is the most widely studied sample from PWTPs and WWTPs in the literature (Cosenza *et al.*, 2015; Montaña *et al.*, 2013; Ortiz *et al.*, 2004) because its use as fertilizer or its incineration may pose a risk to the population. Therefore, this kind of samples was analysed, as the evaluated WWTPs are both influenced by medical centres. In our samples, ^{131}I was detected at average values of 192.35 Bq/kg_{dw} in Reus and 13.13 Bq/kg_{dw} in Tarragona. The higher activity values at the Reus WWTP may be attributed to the fact that the Tarragona WWTP is mainly influenced by domestic and industrial wastewaters and, to a lesser extent, by a medical centre. It is suspected that ^{131}I therapeutic treatments are performed less frequently here. Occasionally, ^{67}Ga was detected in the dewatered sludge from Reus and Tarragona, while ^{111}In was only determined in Tarragona (**Table 4**).

^{131}I was found in all sludge samples from the WWTP compartments. In the case of the Reus WWTP, ^{131}I activity seems to follow the pattern: point 3 (Bq/L) < point 5 (Bq/L) < point 4 (Bq/L) (**Table 4**). This may be related to the content of the volatile solids that corresponds to the organic particles present in the sample,

as stated by Cosenza *et al.* (Cosenza *et al.*, 2015), who also explained that the highest organic matter content corresponds to the highest ^{131}I activity because this is mainly associated with it. In our case, the VS values of all the sludge samples were as follows. 1 kg of digested sludge (point 5) was composed of 56 g of dry solids, 60% of which were VS. This sample displayed the lowest % VS because, during the digestion process, which takes place under anaerobic conditions, organic material is transformed into CO₂ and CH₄ (Appels *et al.*, 2008). The VS content of primary (point 3) and secondary (point 4) sludge was 70% and 81%, respectively, but the TS content was too low. For this reason, although the VS content was higher at points 3 and 4 than at points 5 and 6, these samples have the lowest ^{131}I activity. Digested sludge (point 5) displayed lower ^{131}I activity than secondary sludge (point 4). Digested sludge is held in a digester tank which is continuously fed with a mix of primary and secondary sludge. Consequently, digested sludge is continuously removed. The sludge remains in the digester for 21 days and decay takes place. Secondary sludge has a shorter retention time but decay is also taking place. This sample recirculates from the secondary settling tank to the aerobic tank, which can enrich the sludge in terms of ^{131}I .

High levels of ^{131}I were been detected in dewatered sludge samples. This sample

was obtained after the dewatering process on digested sludge performed over a short period of time. For this reason, it could be said that the digested sludge and dewatered sludge are the same sample differentiated by their humidity content, which influences the radionuclide activity concentration. Both samples were dry and analysed by gamma-ray spectrometry and the same ^{131}I activity was determined.

It has been shown that sludge acts as a concentrator of some of the radionuclides present in the incoming water of the PWTP and WWTP (Camacho *et al.*, 2012; Fonollosa *et al.*, 2016, 2014; Montaña *et al.*, 2013) and this was observed in the present work. Sludge samples can be used as a source to estimate the theoretical activity concentration in water. To illustrate this, a simple calculation can be performed to determine the activity levels in the water samples. 1 L of influent water of the Reus WWTP generates 1 g of dewatered sludge and 1 L of influent water from the L'Ampolla PWTP generates 0.014 g of dewatered sludge. The data are provided by the technical staff from those facilities (personal communication, November 30th, 2017). Based on this technical information, the ^{131}I activity in the water samples can be estimated. In the case of the Reus WWTP and L'Ampolla PWTP, the estimated activity values are 561.8 mBq/L and 0.02 mBq/L, respectively.

These values relate to the activity level in the sludge samples from the Reus WWTP and L'Ampolla PWTP (213.9 Bq/kg_{dw} and 1.5 Bq/kg_{dw}, respectively). Therefore, using obtained activity values from sludge samples to estimate the activity in water is a useful strategy because it avoids working and handling high volume of samples, which is time-consuming. In this respect, Connan *et al.* (Connan *et al.*, 2008) quantified ^{131}I in river water in the range of 0.4 to 11.0 Bq/L. However, in order to be able to obtain these activity values, 100 L of river water was used.

3.3. Exposure radiation assessment

The presence of artificial radionuclides in PWTP and WWTP sludge samples is a concern because workers are exposed to them when handling this kind of samples. For this reason, it is important to assess the potential risk of radiological impact due to long term exposure for the workers. Although different radionuclides have been found in the sludge samples, our focus was the exposure due to the presence of ^{131}I in dewatered sludge from the WWTP because the obtained activity levels for this isotope were noticeably higher than the others and it was also present in all the analysed samples. Two possible exposure pathways for workers are inhalation due to resuspended sludge dust and external radiation due to proximity to the sample.

Table 4. Gamma-ray emitting radionuclide activity in sludge from Reus and Tarragona WWTPs.

Isotopes	Reus WWTP				Tarragona WWTP
	Primary sludge [Bq/L]	Secondary sludge [Bq/L]	Digested sludge [Bq/L]	Dewatered sludge [Bq/kg _{dw}]	Dewatered sludge [Bq/kg _{dw}]
¹³¹ I	0.5 - 4.2 (1.9)	4.2 - 28.7 (18.9)	2.1 – 7.0 (5.3)	176.5 – 213.9 (192.4)	12.9 – 13.4 (13.1)
^{99m} Tc	119.6 ± 3.7*	2.6 ± 0.3*	3.4 ± 0.2*		
⁶⁷ Ga	2.9 ± 0.4*	0.8 ± 0.2*	0.8 ± 0.3*	20.4 ± 2.0*	11.4 ± 0.5*
¹¹¹ In			0.20 ± 0.03*		3.3 ± 1.1*
Sludge residence time	6 - 24 h	6 - 24 h	21 d	21 d	21 d
TS (%)	4	3	1	17	
VS (%)	70	81	60	65	

Activity expressed as minimum – maximum. Average indicated in parentheses

*Activity found in single samples. The figures refer to expanded uncertainty (k=2)

Using the ICRP 60 1990 formula, the effective dose from inhalation of ¹³¹I was calculated:

$$E_{131I,inh} = h_{131I,inh} * J_{131I,inh} \quad (1)$$

Where $J_{131I,inh}$ is the inhalation intake activity in Bq, using a ¹³¹I activity equal to 213.9 Bq/kg_{dw}, which is the highest concentration of this radioisotope determined in dewatered sewage sludge in this study. $h_{131I,inh}$ is the committed effective dose per unit intake for inhaled ¹³¹I equal to $1.10 \cdot 10^{-8}$ Sv/Bq (value published in Directive 96/29/Euratom (Council of the European Union, 1996)). According to Jiménez *et al.* (Jiménez *et al.*, 2011a), a conservative value for the yearly amount of dust that a worker

inhaled was estimated to be 9,000 mg/y. The effective dose from inhalation is $2.12 \cdot 10^{-5}$ mSv/y, which is lower than 1 mSv/y (the exposure limit for unexposed workers).

The total effective dose from external radiation as a consequence of the ¹³¹I sludge content is calculated using equation (2) from the work mentioned above.

$$E_{ext} = \frac{\Gamma_{131I} \cdot A \cdot f}{a^2} \quad (2)$$

Where $\Gamma_{131I} = 52.20 \mu\text{Gy} \cdot \text{m}^2 / \text{GBq} \cdot \text{h}$ is the ¹³¹I specific gamma-ray constant (Ninkovic and Adrovic, 2005). $A = 1,46$ MBq is ¹³¹I activity of the daily dry sewage sludge produced, with the

average daily production being 25,000 kg. It is calculated considering a maximum concentration of 213.9 Bq/kg_{dw} of ¹³¹I and taking into account its humidity content. $f = 2,000$ h per year is the conservative annual exposure time (equivalent to the total number of working hours per year) and $d = 1$ m is the distance in metres between the radioactive source and the worker. The total effective dose from external radiation is $1.52 \cdot 10^{-2}$ mSv/y, which is below the dose limit for the general population (1 mSv/y).

The total dose to which a WWTP worker is exposed is obtained by adding up the previously calculated doses (effective dose from inhalation plus total effective dose from external radiation), giving a total of $1.53 \cdot 10^{-2}$ mSv/y. This calculation estimates the total dose exposure in the worst-case scenario, assuming that a WWTP worker is dealing 2,000 h per year the highest ¹³¹I activity determined in dewatered sludge. It can therefore be concluded that there is no risk to WWTP workers.

4. Conclusions

The detection of artificial radionuclides in water samples is difficult due to their low concentration, as waste effluents are diluted. However, evaporating and performing a measurement on the dry residue significantly reduced the MDA compared to measurements performed

using a 500 mL Marinelli beaker. Artificial radionuclides were detected in water samples collected at the sampling points at which the sample was not mixed with sewage. Further studies should conduct longer collection schemes in order to perform this radioisotope detection procedure on discrete hospital discharges. The detection of some radionuclides in sludge samples is feasible because of the accumulation capacity of the matrix. In particular, ¹³¹I was detected in all sludge samples, with dewatered sludge displaying the highest activity. Moreover, activity levels in water could theoretically be estimated through the analysis of the corresponding sludge sample, thereby simplifying the sample pretreatment procedures. Although ¹³¹I activity levels were found in sludge and water samples, the dewatered sludge may be used for agricultural purposes and the WWTP effluent is suitable for irrigating fields due to the short half-life of this radioisotope. According to the exposure radiation assessment performed, it can be concluded that, from a radiological protection point of view, there is no risk to WWTP workers in terms of total exposure and that the main contribution to the dose to which workers are exposed is via the external exposure pathway.

Acknowledgements

The authors are grateful for the support of the Consorci d'Aigües de Tarragona,

Aigües de Reus and EMATSA for providing the different samples from the L'Ampolla PWTP, Reus WWTP and Tarragona WWTP.

References

AENOR, 2016. Water quality. Determination of the activity concentration of radionuclides. Method by high resolution gamma-ray spectrometry. (ISO 10703:2007). Madrid.

Andersson, M., 2017. Radiation dose to patients in diagnostic nuclear medicine. Implementation of improved anatomical and biokinetic models for assessment of organ absorbed dose and effective dose. Lund University, Faculty of Medicine.

APHA, 2012. Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater, 22nd Ed. APHA, AWWA, WEF, Washington, DC.

Appels, L., Baeyens, J., Degreè, J., Dewil, R., 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Prog. Energy Combust. Sci.* 34, 755–781. doi:10.1016/j.peccs.2008.06.002.

Baeza, A., Miró, C., Soleto, C., 2004. Spectrometric determination of low activities of gamma emitters in water samples. *Appl. Radiat. Isot.* 61, 203–206. doi:10.1016/j.apradiso.2004.03.046.

Camacho, A., Montaña, M., Vallés, I., Devesa, R., Céspedes-Sánchez, R., Serrano, I., 2012. Temporal evolution of radionuclides in sludge from wastewater treatment plants. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 295, 297–306. doi:10.1007/s10967-012-1977-6.

Chang, B.U., Choi, S.W., Song, M.H., Lee, J.S., Kim, Y., 2011. Medically used radionuclides (¹³¹I, ^{99m}Tc) in the urban sewage system: The case of the Daejeon metropolitan city, Korea. *Radiat. Prot. Dosimetry* 146, 318–321. doi:10.1093/rpd/ncr108.

Connan, O., Tessier, E., Maro, D., Amouroux, D., Hébert, D., Rozet, M., Voiseux, C., Solier, L., 2008. Water to atmosphere fluxes of ¹³¹I in relation with alkyl-iodide compounds from the Seine Estuary (France). *J. Environ. Radioact.* 99, 1102–1110. doi:10.1016/j.jenvrad.2008.01.001.

Cosenza, A., Rizzo, S., Sansone Santamaria, A., Viviani, G., 2015. Radionuclides in wastewater treatment plants: monitoring of Sicilian plants. *Water Sci. Technol.* 71, 252–258. doi:10.2166/wst.2014.501.

Council of the European Union, 1996. Council Directive 96/29/Euratom of 13th May 1996 laying down basic safety standards for the protection of the health of workers and the general public against the dangers arising from ionizing radiation. *Official Journal of the European Communities*. Brussels, 13th May 1996.

Fonollosa, E., Nieto, A., Peñalver, A., Aguilar, C., Borrull, F., 2014. Presence of radionuclides in sludge from conventional drinking water treatment plants. A review. *J. Environ. Radioact.* 141C, 24–31. doi:10.1016/j.jenvrad.2014.11.017.

Fonollosa, E., Nieto, A., Peñalver, A., Borrull, F., Aguilar, C., 2016. Determination of artificial beta-emitters in sludge samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 309, 1077–1085. doi:10.1007/s10967-016-4705-9.

- Gilfillan, N.R., Timmers, H., 2012. Detection and tracing of the medical radioisotope ^{131}I in the Canberra environment. EPJ Web Conf. 35, 4002. doi:10.1051/epjconf/20123504002.
- Gruppen, C., 2010. Introduction to Radiation Protection, CEUR Workshop Proceedings. Springer Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-02586-0.
- International Atomic Energy Agency, 2010. Technetium-99m Radiopharmaceuticals: Status and Trends, IAEA Radioisotopes and Radiopharmaceuticals Series No. 1. Vienna.
- Jiménez, F., Debán, L., Pardo, R., López, R., García-Talavera, M., 2011a. Levels of ^{131}I and six natural radionuclides in sludge from the sewage treatment plant of Valladolid, Spain. Water. Air. Soil Pollut. 217, 515–521. doi:10.1007/s11270-010-0605-8.
- Jiménez, F., López, R., Pardo, R., Debán, L., García-Talavera, M., 2011b. The determination and monitoring of ^{131}I activity in sewage treatment plants based on A2/O processes. Radiat. Meas. 46, 104–108. doi:10.1016/j.radmeas.2010.07.030.
- Korun, M., 2008. Optimization of sampling and counting times for gamma-ray spectrometric measurements of short-lived gamma-ray emitters in aqueous samples. Appl. Radiat. Isot. 66, 841–844. doi:10.1016/j.apradiso.2008.02.024.
- Krawczyk, E., Piñero-García, F., Ferro-García, M.A., 2013. Discharges of nuclear medicine radioisotopes in Spanish hospitals. J. Environ. Radioact. 116, 93–98. doi:10.1016/j.jenvrad.2012.08.011.
- Luque, S., Marugán, I., Rey, R., Ramos, L., 2015. Programas de vigilancia radiológica ambiental, Resultados 2014, in: CSN (Ed.), Colección Informes Técnicos 47.2015. Madrid, pp. 3–172.
- Mola, M., Avivar, J., Nieto, A., Peñalver, A., Aguilar, C., Ferrer, L., Cerdà, V., Borrull, F., 2014. Determination of ^{90}Sr and ^{210}Pb in sludge samples using a LOV-MSFIA system and liquid scintillation counting. Appl. Radiat. Isot. 86, 28–35. doi:10.1016/j.apradiso.2013.11.123.
- Montaña, M., Camacho, A., Devesa, R., Vallés, I., Céspedes, R., Serrano, I., Blázquez, S., Barjola, V., 2013. The presence of radionuclides in wastewater treatment plants in Spain and their effect on human health. J. Clean. Prod. 60, 77–82. doi:10.1016/j.jclepro.2011.07.007.
- Ninkovic, M.M., Adrovic, F., 2005. Chapter 1. Air Kerma Rate Constants for Nuclides Important to Gamma Ray Dosimetry and Practical Application, in: Gamma Radiation. pp. 3–16. doi:10.5772/39170.
- Ortiz, J., Ballesteros, L., Zarza, I., Serradell, V., 2004. Radioactivity study in a Sewage Treatment Plant (STP). Radiological Impact Evaluation. IRPA Congress 5G (1).
- Palomo, M., Peñalver, A., Aguilar, C., Borrull, F., 2007. Tritium activity levels in environmental water samples from different origins. Appl. Radiat. Isot. 65, 1048–1056. doi:10.1016/j.apradiso.2007.03.013.
- Palomo, M., Peñalver, A., Aguilar, C., Borrull, F., 2010. Impact of industries in the accumulation of radionuclides in the lower

part of Ebro river (Catalonia, Spain).
Radioprotection 45, 459–475. doi:10.1051/
radiopro/2010032.

Piñero García, F., 2013. Estudio radiológico
ambiental en el sur-este de la Península
Ibérica. Universidad de Granada.

Qaim, S.M., 2017. Nuclear data for production
and medical application of radionuclides:
Present status and future needs. Nucl. Med.
Biol. 44, 31–49. doi:10.1016/j.nucmedbio.
2016.08.016

Rose, P.S., Smith, J.P., Cochran, J.K., Aller,
R.C., Swanson, R.L., 2013. Behavior of
medically-derived ¹³¹I in the tidal Potomac
River. Sci. Total Environ. 452–453, 87–97.
doi:10.1016/j.scitotenv. 2013.01.055.

Rose, P.S., Swanson, R.L., Cochran, J.K., 2012.
Medically-derived ¹³¹I in municipal sewage
effluent. Water Res. 46, 5663–5671.
doi:10.1016/j.watres.2012.07.045.

Royal Decree 1310/1990U - Use of sludge
from purification processes, 1990, Official
State Gazette 262. Madrid, 29th October 1990.

Royal Decree 783/2001, of 6th July, which
approves the Regulations on sanitary
protection against ionizing radiation, 2001,
Official State Gazette 178. Madrid, 6th July
2001.

SEFM, 2002. Grupo de efluentes del foro de
protección radiológica en el medio
hospitalario. Informe de actividades [WWW
Document]. URL [www.sefm.es/docs/
actsefm/informefinalgrupoefluentes.pdf](http://www.sefm.es/docs/actsefm/informefinalgrupoefluentes.pdf).

Sohrabi, M., Parsouzi, Z., Amrollahi, R.,
Khamooshiy, C., Ghasemi, M., 2013. Public
exposure from environmental release of
radioactive material under normal operation
of unit-1 Bushehr nuclear power plant. Ann.
Nucl. Energy 55, 351–358. doi:10.1016/
j.anucene. 2012. 12.002.

Sundell-Bergman, S., de la Cruz, I., Avila, R.,
Hasselblad, S., 2008. A new approach to
assessment and management of the impact
from medical liquid radioactive waste. J.
Environ. Radioact. 99, 1572–1577. doi:10.
1016/j.jenvrad.2007.12.005.

UNEP, 2016. Radiation Effects and Sources:
What is Radiation? What does Radiation do to
us? Where does Radiation come from? New
York. doi: 10.18356/b1749f17-en.

Veliscek Carolan, J., Hughes, C.E., Hoffmann,
E.L., 2011. Dose assessment for marine biota
and humans from discharge of ¹³¹I to the
marine environment and uptake by algae in
Sydney, Australia. J. Environ. Radioact. 102,
953-963. doi:10.1016/j.jenvrad. 2009.10.002.

Vertés, A., Sándor, N., Klencsár, Z., Lovas, R.,
Rösch, F. (Eds.), 2011. Handbook of Nuclear
Chemistry, Second Ed. Springer.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

3.2.2. The partitioning of ^{131}I in sludge samples from a wastewater treatment plant

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

THE PARTITIONING OF ^{131}I IN SLUDGE SAMPLES FROM A WASTEWATER TREATMENT PLANT

J. Martínez, T. Baciú, A. Peñalver, C. Aguilar, F. Borrull*

Departament de Química Analítica i Química Orgànica, Universitat Rovira i Virgili
Unitat de Radioquímica Ambiental i Sanitària (URAI), Consorci d'Aigües de Tarragona
(CAT), Carretera Nacional 340, Km. 1094, 43895 L'Ampolla, Tarragona, Spain

*Corresponding author: francesc.borrull@urv.cat

Abstract

Human activity, such as the operation of nuclear power plants (NPPs) and the use of radionuclides in nuclear medicine, results in the presence of artificial radionuclides in surface waters, which may even reach potable water treatment plants (PWTPs) and wastewater treatment plants (WWTPs).

This study analyses the partition of ^{131}I in organic, inorganic and residual fractions from secondary and digested sludge. Due to the microbiological process in the aeration tank, it was found that the secondary sludge sample had the highest ^{131}I content associated with the organic fraction. In the digested sludge, the organic fraction was smaller due to the anaerobic digestion of part of the organic matter. In this case, ^{131}I was also distributed into the inorganic and residual fractions. Based on this second result, the potential volatilization of ^{131}I in the anaerobic digester has been assessed. The results showed that this radionuclide was not present in air samples, and therefore the potential exposure through inhalation would be negligible.

Keywords: ^{131}I / Wastewater treatment plant / Secondary sludge / Digested sludge / Organic matter / Radionuclides

Introduction

Sewage sludge has a heterogeneous chemical composition. It is produced in wastewater treatment plants (WWTPs) due to the processes involved in wastewater purification. It is included in the list of waste of the European waste code [1], and is codified as 19 08 05. Sewage sludge is managed according to the waste hierarchy principle: first, recycling (application to soil); second, the use of other forms of recovery, such as incineration; and finally, landfilling [2]. In Europe, 40 % of the produced sludge is used on land for agricultural purposes. In Spain, more than half of the sludge is used for this purpose [3]. This practice is encouraged because sludge is based on organic matter and nutrients, such as phosphorus and nitrogen, and thus is beneficial for soil. However, wastewater comes from different origins, and therefore it can contain different pollutants. Thus, spreading this sludge over agricultural land could be a potential health and environmental hazard. Currently, there are several studies in the literature that analyze the composition of sewage sludge in terms of pathogens, metals, microplastics and emerging contaminants [4–12]. As mentioned above, recycling sewage sludge is the most common and sustainable practice, and the Sewage Sludge Directive [13] sets limit concentration values for heavy metals to minimize and control the quantities

released into the environment. However, this directive is now outdated and the European Commission has published a draft working document on sludge [14] with new limits for heavy metals, organic compounds and dioxins.

As heavy metals are regulated, they are the most studied group of compounds in sewage sludge. The current research trends deal with the heavy metal speciation in samples in order to find out the chemical forms that are present. With this information, the mobility and behavior of these compounds can be interpreted in order to determine their tendency to move from the sludge to the environment. The most commonly used method to study the speciation of heavy metals is that recommended by the Community Bureau of Reference, which is based on a sequential extraction procedure [15].

Radionuclides are pollutants that can also be found in sewage sludge. They are not included in the Sewage Sludge Directive but it is recommendable to regulate them, especially the long-lived ones, because their activity in the environment may not be negligible. Radionuclides are present in WWTPs mainly due to a) disasters such as nuclear accidents, for example the ones of Fukushima and Chernobyl [16], and b) discharges related to nuclear medicine activities [17, 18]. Among all the detected radionuclides, ^{131}I is the most common

radionuclide found in the influent, effluent and sewage sludge of WWTPs and different studies have related its origin to nuclear medicine [19–26]. For example, in a previous study carried out by our research group [26], ^{131}I , together with other radionuclides commonly used for medical purposes, were found in sludge samples taken from a WWTP influenced by the nearby presence of a hospital with a nuclear medicine department. Due to the possible presence of radionuclides in dewatered sludge samples, the workers of these facilities could be potentially exposed via external irradiation or via inhalation of the particles possibly suspended in the air. Besides the study of the total activity of radionuclides in sludge samples, in recent years attention has focused on the speciation of different radionuclides in sludge samples, particularly ^{131}I , in order to investigate the behaviour of this radioisotope in the process carried out for the sludge treatment. However, to our best knowledge, there are only limited reports that look at the partitioning of ^{131}I in different WWTP process stages [27–29].

In order to contribute to broadening the data, the objective of this study is to use gamma-ray spectrometry to evaluate the ^{131}I speciation in two different sludge samples collected from a WWTP located in Spain, and thus increase the existing data in this field. Moreover, as some works suggest [30, 31], ^{131}I can be

potentially mobilized to air during the anaerobic digestion process of a WWTP, which would potentially increase the exposure of WWTP workers to it. Taking this into account, air sampling was also carried out from the anaerobic digester area of this WWTP in order to estimate the degree of exposure for workers.

Materials and methods

Sample collection

The presence of ^{131}I was evaluated in air and sludge samples obtained from a WWTP located in Reus. This wastewater treatment facility receives wastewater from domestic effluents of different towns and cities, as well as the liquid effluents of a leading hospital in the field of nuclear medicine located in Reus.

In summary, the plant treats activated sludge biologically, performing anaerobic digestion followed by dewatering with a press filter. It has an average daily flow of about $25,000 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$ for an equivalent population of 195,833 inhabitants. The water treatment consists of a bar screen and grit chamber, a primary settling stage and biological treatment followed by a secondary settling stage. All the solids settled in the primary settling are put into a gravity sludge thickener. Those from the secondary settling are put into a flotation sludge thickener and part is returned into the aerobic tank in order to maintain the optimal bacteria proportion

of the aerobic process. The mixed liquor (composed by a mixture of the primary and the secondary sludge) enters the anaerobic digester. Finally, the digested sludge passes through a press filter to separate the water from the solids. As shown in **Fig. 1**, three different sampling points were considered for our study.

Four single secondary sludge samples taken from the secondary thickener (point 1, **Fig. 1**) and four single digested sludge samples taken from the secondary anaerobic digester (point 2, **Fig. 1**) were collected in 2 L polyethylene bottles. The effects of the biological treatment (aerobic process), that occurs prior the sampling point 1, and of the anaerobic digestion process, which takes place prior the sampling point 2, were assessed in the respective sludge samples to determine the presence of ^{131}I in the organic and inorganic sludge phases.

One air sample location was selected due to the possibility of iodine volatilisation during the different sludge treatment processes. Point 3 (**Fig. 1**) corresponds to the anaerobic digester gaseous effluent. At this location the sludge is submitted to temperature and microbiological activity. This enclosed area was selected due to the possibility that ^{131}I would accumulate here after its volatilisation. A portable low volume air sampler F&J Speciality Products Model DF-1E was used (**Fig. 2**). It was equipped with activated carbon (AC) cartridges F&J Speciality Products

Model TE2C impregnated with triethylendiamine (TEDA), which can retain molecular as well as organically bound iodine [32]. These are combined in series after a fibre glass filter F&J Speciality Products Model FP-47 of 47 mm i.d. The cartridge holder was inline connected with the gaseous effluent in the digester area (**Fig. 2**). The sampling time was ~16-24 hours per sample at a flow rate of 70-80 litres per minute (LPM). All samples were collected between November 2017 and August 2018.

Instrumentation

Gamma-ray emitters were measured with a high-resolution germanium detector (HPGe) (model 2020, Canberra Industries, Meriden, USA), equipped with a standard multichannel analyser. The operating conditions were: voltage of 4,500 V, negative polarity and relative efficiency of 20 %. Genie 2000 software (Canberra Industries, Meriden, USA) was used to acquire and analyse the information provided by the gamma-ray spectra. A monoenergetic gamma-ray A monoenergetic gamma-ray radionuclide GC2 cocktail (^{241}Am , ^{109}Cd , ^{139}Ce , ^{57}Co , ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{54}Mn and ^{113}Sn), covering the energy range of 59.54 to 1,332.49 keV, supplied by CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medio-ambientales y Tecnológicas) was used to prepare the different geometries to perform this study for the

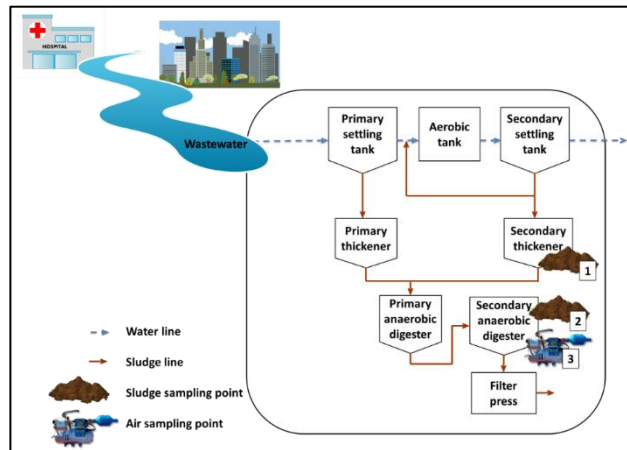


Fig. 1 Schematic representation of the different collection points in the Reus WWTP

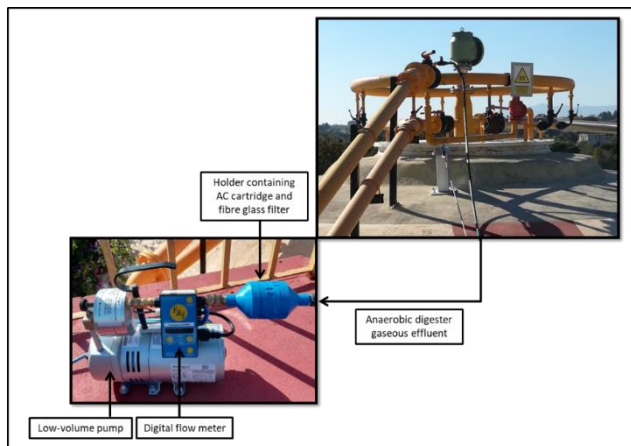


Fig. 2 Portable low-volume air pump representation. The holder is inline connected with the gaseous effluent of the anaerobic digester

cartridge and a filter geometry. The counting efficiency of the detector was determined for each photoelectric peak and for each geometry used in this work in accordance with the specifications of the Spanish Standard UNE-EN ISO 10703 [33]. For example, the efficiency

calibration of ^{137}Cs (661.7 KeV) is 0.0128, 0.0125, 0.0338 and 0.0053 for the 100 mL polyethylene beaker, 500 mL energy/efficiency calibration which were: a 500 mL Marinelli beaker, a 100 mL polyethylene beaker, a Petri box containing the TEDA AC from the

Marinelli beaker, filter and Petri box with TEDA AC geometries, respectively.

Sample preparation and gamma-ray spectrometry measurement

As it is well documented, ^{131}I tends to remain in solution [34]. This supposes that almost 75 % of the ^{131}I that enters into the WWTP remains in the effluent [23]. Nevertheless, a part of this ^{131}I can also be associated with the sewage sludge. The interest of developing this specific radionuclide speciation is to determine its behaviour in secondary sludge samples and digested sludge samples. In detail, the aim is to estimate its association with the organic and inorganic phases. This can be considered as useful information for determining its dynamic in the different WWTP compartments. In this study, we analysed secondary sludge samples and digested sludge samples to determine ^{131}I activity. To do this, it is necessary to perform an extraction procedure. In this case, we used a procedure based on one previously published by Hormann and Fischer [28] with some modifications. **Fig. 3** shows the different steps involved in the procedure used.

First of all, the ^{131}I total activity was determined in 0.5 L of sludge samples by gamma-ray spectrometry prior to treatment. The sample pH was adjusted to 7 and then the addition of an aluminium polychlorosulphate coagulant

(PAX XL-10, Kemira) followed by centrifugation made it possible to extract the iodine bound to dissolved organic matter, suspended particles and colloidal matter (organic fraction, precipitate 1) from the initial solution. The iodine bound to the inorganic fraction was extracted from supernatant 1 using the procedure described by Baeza et al. [35], which consists in adding KI, Na_2SO_3 to reduce iodine to iodide, and H_2SO_4 . After stirring, AgNO_3 and H_2O_2 were added, followed by the addition of NH_4OH to adjust the pH to 9 and precipitate the ^{131}I present. Precipitate 2 was isolated from supernatant 2 by filtering and collecting it on a paper filter.

Each sample was gamma-ray spectrometry measured during 72,000 s in its corresponding geometry: a) supernatant 1, supernatant 2 and precipitate 1 to a 100 mL polyethylene beaker; and b) precipitate 2 to a 47 mm i.d. paper filter.

For the air samples, the content of the TEDA AC cartridge was transferred to a Petri box, so that the measurements would be carried out in the same geometry as that used for calibration. The fibre glass filter was stored in a small Petri box and the measurement was performed over the air influent filter face. The activity of those supports was individually gamma-ray spectrometry measured during 72,000 s. ^{131}I activity in air was calculated taking into account the air volume sampled in each case.

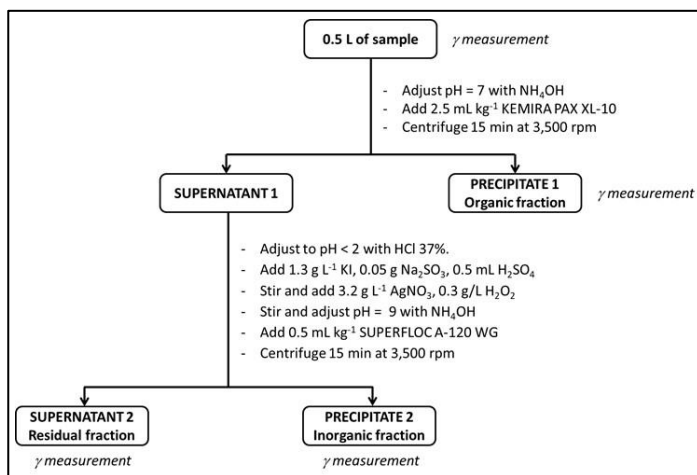


Fig. 3 Diagram of the analytical procedure followed in this work.

The sludge samples had different water and organic matter content. For this, the determination of total solids (TS) and volatile solids (VS) were performed on each sludge sample. For the determination of TS content, the samples were evaporated to dryness at 105°C for 1h. In the case of VS content, the dry residue obtained in the procedure for TS was heated in a muffle furnace to 550°C for 1h [36]. Finally, the obtained samples were weighted at room temperature.

Gamma-ray spectrometry measurement validation

In order to validate the measurement under these conditions, a fibre glass filter sample taken from an intercomparison exercise conducted in 2017 by the Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) was

used. This sample contained ^{57}Co and ^{60}Co , with certified activities of 0.397 ± 0.079 Bq filter^{-1} and 0.720 ± 0.144 Bq filter^{-1} , respectively.

The Z-score value obtained was below one in both cases, with a relative bias of 7.81 % and 1.25 %, respectively.

Moreover, tap water was used to spike a TEDA AC cartridge. This water sample was taken from Seibersdorf (Austria) from an intercomparison exercise conducted in 2017 by the International Atomic Energy Agency (IAEA). This sample contains ^{152}Eu and ^{133}Ba . The gamma-ray emission of ^{133}Ba is 356.02 keV, similar to that of ^{131}I , 364.50 keV, and thus it could be an acceptable criterion for confirming the good performance of our measurements. The

reported certified ^{133}Ba and ^{152}Eu activity values were $0.46 \pm 0.01 \text{ Bq cartridge}^{-1}$ and $0.47 \pm 0.01 \text{ Bq cartridge}^{-1}$. The Z-score values obtained were lower than 1 in both cases, with a relative bias of 18 % and 2.3 %, respectively.

Altogether, the results from the intercomparison sample measurements indicate that our procedure is robust and satisfactory.

Results and discussion

As stated in the literature, iodine is mainly excreted as an iodide species via urine, although some organic fractions could be detected in patients without thyroid malignant diseases [37]. It then reaches the WWTP where its dynamics in terms of its association with the sewage sludge can vary depending on the treatments followed. Assessing its behaviour is complex because iodine has different oxidation states and it can exist as inorganic or organic species. Moreover, it can be covalently bound with organic matter. This fact, together with pH and redox, can affect its species transformation [38].

The ^{131}I total activity in the influent wastewater of the WWTP under study has been previously analysed in a recent paper published by our research group [26]. The results obtained in that study showed that this radionuclide is not usually detected in the influent

wastewater of Reus WWTP. This is probably because the wastewater coming from the hospital is diluted in the public sewage system when it is mixed with the municipal discharges, before entering the WWTP. For this reason, organic and inorganic iodine fractions of WWTP influent could not be isolated in the present study. In this regard, Hormann and Fischer [28] had analysed the WWTP influent after the primary clarification compartment. These authors state that about 70 % of the ^{131}I entering the WWTP was associated with the inorganic fraction.

In view of their results, we assumed that, in our study, ^{131}I was mainly associated with the inorganic fraction of the WWTP influent sample.

In the present study, iodine fractions were assessed from sludge samples collected from sampling points 1 and 2 (**Fig. 1**), corresponding to secondary sludge and digested sludge, respectively.

The influent wastewater flows into a primary settling tank and then into the aerobic tank which belongs to the activated sludge process (biological secondary treatment). In this tank, dissolved oxygen is supplied to the water and, with this, the aerobic microbes can degrade the complex organic compounds by producing carbon dioxide, simple organic compounds, biomass and water. In this case the fine particulates, colloidal

particles and large molecules are adsorbed by the flocs. The liquor obtained enters into the secondary settling tank and then into the flotation sludge thickener tank, where the secondary sludge was collected (**point 1, Fig. 1**). The secondary sludge produced is brown, with a flocculent appearance and an earthy odour. Its composition was studied, and it was found that proteins and humic substances are present in the highest proportion, followed by bacterial biomass and carbohydrates [39]. The results of ^{131}I speciation in the secondary sludge can be observed in **Fig. 4**. This radionuclide was quantified in two of the four collected samples. The presence of this radionuclide could be attributed to the intermittent discharges of the outpatients treated in other medical centres, different from hospital which discharges go to the WWTP under study, since this hospital does not regularly administer this radionuclide. The found ^{131}I is mainly associated with the organic fraction, between 77.1 % and 80.6 %. This happens due to the microbiological processes involved in the biological treatment, where inorganic iodine is now bound to particles, colloids and organic matter. These results are in accordance with those found in activated sludge samples analysed by Hormann and Fischer [28]. Therefore, these results suggested that the inorganic iodine present in the wastewater that enters this compartment (that is the major fraction) is transformed to organic

associated iodine. About 10.2 % and 12.6 % is present in the inorganic fraction and only 2.6 % to 3.1 % is in the residual fraction. The obtained results had a measurement uncertainty lower than 5 %. There were no differences between the distributions of ^{131}I between the corresponding analysed fractions.

Following the process in the WWTP, part of the secondary sludge is mixed with the primary sludge (mixed liquor) and it enters the anaerobic digester. There, different microbial groups decompose the organic compounds and produce methane, carbon dioxide, hydrogen, sulphide and ammonia in four stages [40]. The processes involved in the anaerobic digestion stabilize the sludge produced, and at this stage, digested sludge is collected (**point 2, Fig. 1**). This means the pathogens and limiting odours are destroyed, and biogas is produced. This sludge has only 1 % total solid (TS) content, which is smaller than the TS content in the secondary sludge, which is 3 %. The volatile solids (VS) content also decreases due to the mineralisation of matter during the digestion step: from 81 % in secondary sludge to 60 % in digested sludge. As it is known, VS content is used to obtain an approximation of the organic matter present in the sample [41]. These VS results obtained indicate that part of the organic matter initially present in the mixture of primary and secondary sludge has been anaerobically biodegraded. As Gonzalez et al. [39] sta-

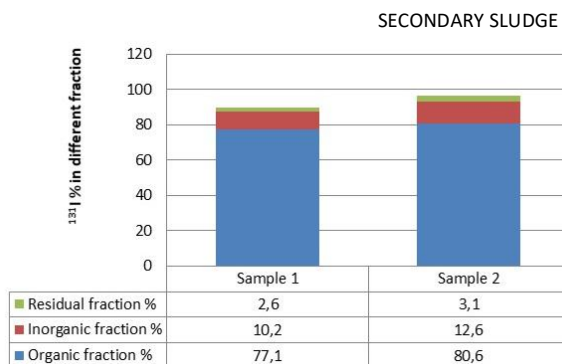


Fig. 4 ^{131}I found in organic, inorganic and residual fractions of secondary sludge samples.

ted, after the digestion the sludge is composed of the recalcitrant matter present in secondary sludge and of the anaerobic biomass. The results from the ^{131}I speciation in digested sludge can be observed in Fig. 5. After anaerobic digestion, the ^{131}I found in this sample is mainly associated with the organic fraction, between 57.0 % and 63.6%. The decrease in terms of VS is now reflected in the ^{131}I linked with the organic fraction. This fraction is smaller than in the case of the secondary sludge. This could be probably because only part of the organic matter present is oxidized by anaerobic microorganisms and/or it could probable be redistributed between the other two fractions. Some of the compounds present in secondary sludge cannot be digested, such as biomass and humic substances. Therefore, these probably remain in the organic fraction [39]. Hormann and Fischer [28] also analysed anaerobically digested sludge.

In their case, the WWTP distribution is different from the one explained in this study because the sludge treated in the anaerobic digester came directly from the primary clarification. In the present study this sludge comes from the mixture of the primary sludge and secondary sludge. Thus, the ^{131}I content in the organic fraction differs. About 19.0 % and 12.1 % is present in the inorganic fraction and 21.1 % to 28.2 % in the residual one. All the results had a measurement uncertainty lower than 5 %. As it can be observed, the residual fraction has increased with respect to the same fraction from the secondary sludge and this could be due to the input of recalcitrant matter coming from the secondary sludge and also from those species formed in the anaerobic digestion.

As some studies in the literature have postulated, although without supporting

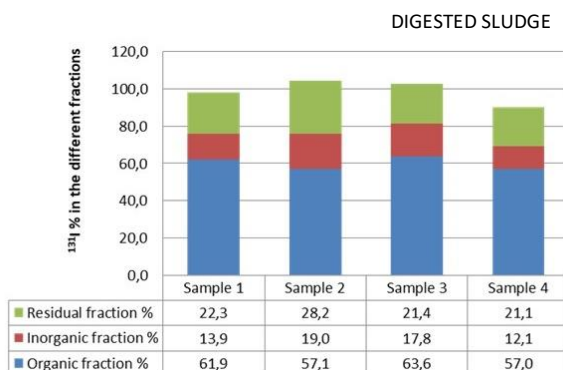


Fig. 5 ^{131}I found in organic, inorganic and residual fractions of digested sludge samples

data [30, 31], volatile radionuclides such as ^{131}I could be released to the gaseous phase of the digester chamber. This transference depends on the ^{131}I oxidation state and the compounds it is associated with. In the present study, there is evidence of ^{131}I fraction redistribution from the organic fraction to the inorganic and residual fractions. During this process, probably enhanced by microbiological activity, organic iodine could be potentially transformed into volatile species. Moreover, the anaerobic digester operates at 50 °C, and the boiling point of the methyl iodine 42.4 °C [42]. However, results from air samples conclude that ^{131}I could not be detected in either particulate or gaseous form, and the minimum detectable activity was $6.1 \cdot 10^{-4} \text{ Bq m}^{-3}$ and $9.4 \cdot 10^{-4} \text{ Bq m}^{-3}$, for filter and TEDA AC samples, respectively. However, studies in the literature corroborate that the presence of ^{131}I in air due to medical activities cannot be

neglected. For example, Kitto et al. [43] detected this radionuclide in samples taken near a sewage sludge incinerator, where ^{131}I was present in sludge. The authors attribute its origin to the therapy administered in local hospitals.

Conclusions

It is feasible to detect medical radionuclides in WWTP sludge samples due to their capacity to accumulate. The ^{131}I total activity was determined in the sludge samples from a WWTP. This information gives an insight into the presence of ^{131}I in this sample, but it is also of interest for assessing its fractionation into the organic, inorganic and residual sludge fractions and to relate this to the sludge treatment.

The ^{131}I found in the secondary sludge corresponds to the organic fraction, linked to fine particulates, colloidal

particles and large molecules because this sample has been submitted to biological treatment in an aerated tank. However, ^{131}I in digested sludge has also been associated with the organic fraction, although to a lesser extent. The residual fraction has increased noticeably probably due to the accumulation of recalcitrant matter that has not been degraded in the anaerobic digester.

This radionuclide redistribution into the fractions could suggest its volatilisation. However, after testing it can be affirmed that there was no ^{131}I present in the air sampled from the digester. Therefore, this situation does not imply any radiological risk to the WWTP workers.

In further works it would be of interest to combine radioanalytical techniques with molecular level organic matter identification in order to determine which organic molecules are specifically bound with ^{131}I in sludge samples.

Acknowledgements

The authors are grateful for the support of Aigües de Reus for giving us the opportunity to take samples inside the Reus WWTP. We also thank KEMIRA IBERICA SA for kindly providing us their coagulant products.

References

1. European Commission (2014) Commission Decision of 18 December 2014 amending Decision 2000/532/EC on the list of waste pursuant to Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council. Official Journal of the European Union.
2. Law 22/2011 (2011) Law 22/2011, of 28th July, of wastes and contaminated soils. Official State Gazette 181. Madrid, 29th of July, Spain.
3. Ivanová L, Mackuřak T, Grabic R, et al (2018) Pharmaceuticals and illicit drugs – A new threat to the application of sewage sludge in agriculture. *Sci Total Environ* 634:606–615. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.001>.
4. Cyprowski M, Stobnicka-Kupiec A, Ławniczek-Wałczyk A, et al (2018) Anaerobic bacteria in wastewater treatment plant. *Int Arch Occup Environ Health* 91:571–579. <https://doi.org/10.1007/s004200181307-6>.
5. Sun YH, Yang ZH, Luo YM (2009) The counts and environmental risks of pathogens in sewage sludge from Yangtze River Delta. 3rd Int Conf Bioinforma Biomed Eng ICBBE 2009 8–11. <https://doi.org/10.1109/ICBBE.2009.5163585>.
6. Lewis DL, Gattie DK (2002) Pathogen risks from applying sewage sludge to land. *Environ Sci Technol* 1:287–293. <https://doi.org/10.1021/es0223426>.

7. Lopes TR, Pletsch AL, Periotto F, et al (2018) Efficiency Physics and Chemistry in Different Sewage Treatment Systems in Environmental Contaminants Removal. 144:1–8. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001428](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001428).
8. Cantinho P, Matos M, Trancoso MA, Correia dos Santos MM (2016) Behaviour and fate of metals in urban wastewater treatment plants: a review. *Int J Environ Sci Technol* 13:359–386. <https://doi.org/10.1007/s13762-15-0887-x>.
9. Li X, Chen L, Mei Q, et al (2018) Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China. *Water Res* 142:75–85. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.034>.
10. Gies EA, LeNoble JL, Noël M, et al (2018) Retention of microplastics in a major secondary wastewater treatment plant in Vancouver, Canada. *Mar Pollut Bull* 133:553–561. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.006>.
11. Tran NH, Reinhard M, Gin KYH (2018) Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Res* 133:182–207. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>.
12. Hörsing M, Ledin A, Grabic R, et al (2011) Determination of sorption of seventy-five pharmaceuticals in sewage sludge. *Water Res* 45:4470–4482. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.033>.
13. European Commission (1986) Protection of the Environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. *Off J Eur Communities* 4:6–12.
14. WDS (2000) Working document on sludge 3rd draft. Brussels.
15. Liang X, Ning X an, Chen G, et al (2013) Concentrations and speciation of heavy metals in sludge from nine textile dyeing plants. *Ecotoxicol Environ Saf* 98:128–134. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.09.012>.
16. Fischer HW, Yokoo Y (2014) Preliminary comparison of radioisotope concentration in sewage sludge after the Fukushima and Chernobyl accidents. *Energy Procedia* 59:256–262. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.10.375>.
17. Krawczyk E, Piñero-García F, Ferro-García MA (2013) Discharges of nuclear medicine radioisotopes in Spanish hospitals. *J Environ Radioact* 116:93–8. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.08.011>.
18. Andrés C, Barquero R, Tortosa R, et al (2011) ^{131}I activity in urine to the sewer system due to thyroidal treatments. *Health Phys* 101:S110–S115. <https://doi.org/10.1097/HP.0b013e318209459c>.
19. Chang BU, Choi SW, Song MH, et al (2011) Medically used radionuclides (^{131}I , $^{99\text{m}}\text{Tc}$) in the urban sewage system: The case of the Daejeon metropolitan city, Korea. *Radiat Prot Dosimetry* 146:318–

321. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncr108>.
20. Jiménez F, Debán L, Pardo R, et al (2011) Levels of ^{131}I and six natural radionuclides in sludge from the sewage treatment plant of Valladolid, Spain. *Water Air Soil Pollut* 217:515–521. <https://doi.org/10.1007/s11270010-0605-8>.
21. Jiménez F, López R, Pardo R, et al (2011) The determination and monitoring of ^{131}I activity in sewage treatment plants based on A2/O processes. *Radiat Meas* 46:104–108. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2010.07.030>
22. Cosenza A, Rizzo S, Sansone Santamaria A, Viviani G (2015) Radionuclides in wastewater treatment plants: monitoring of Sicilian plants. *Water Sci Technol* 71:252–258. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.501>.
23. Rose PS, Swanson RL, Cochran JK (2012) Medically-derived ^{131}I in municipal sewage effluent. *Water Res* 46:5663–71. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.045>.
24. Ortiz J, Ballesteros L, Zarza I, Serradell V (2004) Radioactivity study in a Sewage Treatment Plant (STP). *Radiological Impact Evaluation*. In: IRPA Congress 5G (1).
25. Zehringer M (2018) Fate of Radiopharmaceuticals in the Environment. In: *Sewage*. IntechOpen.
26. Martínez J, Peñalver A, Baciú T, et al (2018) Presence of artificial radionuclides in samples from potable water and wastewater treatment plants. *J Environ Radioact* 192:187–193. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.06.024>.
27. Souti M-E, Hormann V, Toma E, Fischer HW (2014) I-131 Extraction from Fresh water and Sewage plant effluent. *Ext. Abstr.* 3:4–7.
28. Hormann V, Fischer HW (2017) The physicochemical distribution of ^{131}I in a municipal wastewater treatment plant. *J Environ Radioact* 178–179:55–62. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.07.008>.
29. Hormann V, Fischer HW (2018) A simple compartment model for the dynamical behaviour of medically-derived ^{131}I in a municipal waste-water treatment plant. *Environ Sci Technol*. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01553>.
30. Avila R, Cruz I De, Sundell-Bergman S, Hasselblad S (2007) Radiological consequences of radionuclide releases to sewage systems from hospitals in Sweden. *SSI rapport: 2007:10*.
31. Punt A, Millward G, Gardner M (2007) *Science Report - SC020150/SR1 Radionuclide partitioning to sewage sludge - A laboratory investigation*. Environment Agency, Bristol.
32. Schomäcker K, Fischer T, Zimmermanns B, et al (2017) Retention efficacy and release of radioiodine in fume hoods. *J Environ Radioact* 166:175–180. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.01.006>.

33. AENOR (2016) Water quality. Determination of the activity concentration of radionuclides. Method by high resolution gamma-ray spectrometry. (ISO 10703:2007). Madrid.
34. Kelly M, Thorne M (2003) Radionuclides handbook, R&D Technical Report P3-101/SP1b. Environment Agency.
35. Baeza A, Miró C, Soleto C (2004) Spectrometric determination of low activities of gamma emitters in water samples. *Appl Radiat Isot* 61:203–6. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2004.03.046>.
36. APHA (2012) Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater, 22nd Ed. APHA, AWWA, WEF, Washington, DC.
37. Gong T, Zhang X (2013) Determination of iodide, iodate and organo-iodine in waters with a new total organic iodine measurement approach. *Water Res* 47:6660–6669. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.039>.
38. Santschi PH, Xu C, Zhang S, et al (2017) Iodine and plutonium association with natural organic matter: A review of recent advances. *Appl Geochemistry* 85:121–127. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.11.009>.
39. Gonzalez A, Hendriks ATWM, van Lier JB, de Kreuk M (2018) Pre-treatments to enhance the biodegradability of waste activated sludge: Elucidating the rate limiting step. *Biotechnol Adv* 36:1434–1469. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.06.001>.
40. Zia S, Graham D, Dolfing J (2013) Wastewater Treatment: Biological. In: *Encyclopedia of Environmental Management*. Taylor & Francis, pp 2645–2656.
41. Peces M, Astals S, Mata-Alvarez J (2014) Assessing total and volatile solids in municipal solid waste samples. *Environ Technol* 35:3041–3046. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.929182>.
42. Masson O, Steinhauser G, Wershofen H, et al (2018) Potential Source Apportionment and Meteorological Conditions Involved in Airborne ¹³¹I Detections in January/February 2017 in Europe. *Environ Sci Technol* 52:8488–8500. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01810>.
43. Kitto ME, Fielman EM, Fielman SE, Gillen E a. (2005) Airborne ¹³¹I at a background monitoring site. *J Environ Radioact* 83:129–136. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2005.02>.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

3.2.3. Discussió de resultats

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

En aquest segon bloc, el primer estudi s'han centrat en la determinació de diferents radionúclids mèdics emprats en diversos procediments de diagnòstic i en tractaments terapèutics. Concretament, s'ha determinat el ^{67}Ga , el $^{99\text{m}}\text{Tc}$, l' ^{111}In i el ^{131}I procedents de l'activitat mèdica que es duu a terme en l'Hospital Universitari Sant Joan de Reus i probablement procedent de les descàrregues des dels domicilis de pacients tractats en diverses mostres ambiental. En el segon estudi s'ha intentat predir el comportament del ^{131}I present en les mostres de fang de l'EDAR de Reus i relacionar-ho amb els processos de tractament als que estan sotmesos mitjançant una anàlisi d'especiació.

En el primer treball es van mostrejar mostres puntuals d'aigua residual d'un punt de la xarxa de clavegueram proper a l'Hospital Universitari Sant Joan de Reus, mostres integrades de l'entrada de l'EDAR de Reus i mostres puntuals d'aigua de captació de l'ETAP de l'Ampolla. Aquestes matrius van estar sotmeses a diferents estratègies de pretractament en funció de la vida mitja del radionúclid que es pretenia determinar i de l'activitat en la que es trobava present i les mesures es van realitzar mitjançant espectrometria γ . Tanmateix, les mostres de fang deshidratat de les EDARs de Reus i Tarragona i de l'ETAP de l'Ampolla van ser assecats, molturats i homogeneïtzats prèvia mesura per espectrometria γ . A continuació s'exposen les estratègies aplicades i els resultats que es van obtenir en cada cas.

En primer lloc es van caracteritzar radiològicament les mostres d'aigua residual d'un punt de la xarxa de clavegueram proper a l'Hospital Universitari Sant Joan de Reus i l'aigua d'entrada de l'EDAR de Reus, que es la planta que rep les descàrregues d'aquest hospital. En el cas d'aquestes dues mostres es van aplicar dues estratègies. La primera va consistir en la mesura directa de 500 mL de mostra mitjançant espectrometria γ amb l'objectiu de determinar els radionúclids mèdics el període de semidesintegració més curt. En aquest cas es van poder quantificar el ^{67}Ga i el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en aigua residual de l'hospital objecte d'estudi. Com que el mostreig es va dur a terme a les 8:00 h i a les 16:00 h, durant tres dies es va poder predir un perfil temporal de les descàrregues de l'hospital. Les activitats més elevades de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ es van detectar a primera hora del matí, i segons informació proporcionada pel mateix hospital, en general, els estudis de diagnòstic V/P_{SPECT} en els que s'administra aquest radionúclid es duen a terme al matí. L'activitat de ^{67}Ga que es va detectar en mostres del matí i de la tarda, provenia d'un pacient ingressat ja que durant els dies de mostreig de l'aigua residual no s'havia realitzat cap estudi de diagnòstic amb

aquest radionúclid. Les mostres d'aigua d'entrada de l'EDAR de Reus també es van mesurar directament mitjançant espectrometria γ , però no es va detectar la presència de cap radionúclid mèdic, probablement com a conseqüència de la dilució que sofreixen dels efluent radioactius de l'hospital en l'aigua de la xarxa de clavegueram, entre altres. No obstant, prèviament s'havien analitzat algunes mostres de fang d'aquesta EDAR per confirmar la presència de radionúclids mèdics, entre els quals es va detectar el ^{131}I . Per aquest motiu, es va decidir aplicar una segona estratègia de pretractament a les mostres d'aigua d'entrada de la EDAR de Reus amb l'objectiu de preconcentrar i separar de manera selectiva el radionúclid esmentat. El procediment, utilitzat prèviament en l'estudi de Baeza i col. [1] i, va consistir en una de precipitació selectiva del iode mitjançant el tractament amb nitrat de plata. El procediment original exposat per Baeza i col. es va modificar utilitzant NaOH en comptes de Na_2CO_3 per disminuir la quantitat de residu obtingut. A continuació es va dur a terme la recol·lecció del iode precipitat mitjançant una filtració al buit de la mostra en 8 filtres de fibra de vidre. Aquesta quantitat de filtres es va optimitzar en funció del volum d'aigua sotmès al pretractament. Per exemple, no va ser possible la filtració amb només un filtre degut a la colmatació d'aquest. Els resultats obtinguts per espectrometria γ van revelar la presència de ^{131}I en 2 de les 10 mostres d'aigua d'entrada de la EDAR de Reus analitzades, amb concentracions de $0,07 \pm 0,01$ Bq/L i $0,39 \pm 0,07$ Bq/L. Aquesta variació podria ser, segons informació facilitada per l'hospital objecte d'estudi, perquè les dosi administrades de ^{131}I són baixes i els pacients no romanen ingressats. Aquest fet suposa que potser aquests orin en el centre mèdic o bé en els seus domicilis, que podrien estar situats en qualsevol localitat de la província de Tarragona.

També es van caracteritzar mostres puntuals de fang deshidratat de l'EDAR de Reus i de Tarragona. En primer lloc el fang es va assecar a 100°C , es va moldre en un molí de boles i es va tamisar per homogeneïtzar-lo. Finalment, es van pesar 500 g i es van mesurar per espectrometria γ . Tot i no haver detectat ^{131}I en l'aigua d'entrada de la planta de Reus, si que es va poder determinar en els fangs deshidratats que aquesta instal·lació genera, amb una activitat mitjana de $192,4$ Bq/kg_{dw}. En canvi, l'activitat de ^{131}I en els fangs deshidratats de l'EDAR de Tarragona va ser menor, $13,1$ Bq/kg_{dw}, probablement atribuïble a que aquesta EDAR rep les descàrregues d'una unitat de MN present de la qual es desconeix les administracions que duen a terme així com també aigües residuals d'origen domèstic i industrial de la zona. En aquestes mostres també es va determinar la presència

de ^{67}Ga i ^{111}In de manera intermitent. També es van recollir altres mostres puntuals de fang primari, secundari i digerit de l'EDAR de Reus que corresponen als tractats en l'espessor, en el flotador (procedent del tanc d'aireació on es duu a terme el tractament biològic aeròbic) i en el digester (tractament anaeròbic), respectivament. En aquest cas es va dur a terme una mesura directa de 500 mL de mostra mitjançant espectrometria γ . Els resultats van indicar la presència de ^{67}Ga , $^{99\text{m}}\text{Tc}$ i ^{111}In en mostres puntuals i aquest fet pot estar relacionat amb la freqüència i la dosi administrada dels radionúclids esmentats així com amb el seu període de semidesintegració. El ^{131}I ha estat detectat en els tres tipus de fangs amb activitats mitjanes de 18,9 Bq/L en fang secundari, 5,3 Bq/L en fang digerit i 1,9 Bq/L en fang primari.

Adicionalment també es van analitzar les mostres d'aigua d'entrada de l'ETAP de l'Ampolla. Tot i que aquesta planta no està influenciada per les descàrregues de cap hospital on practiqui la MN podria ser probable que només s'hi detectés ^{131}I procedent dels domicilis dels pacients, donat que és el radionúclid que s'utilitza amb més freqüència i amb dosi elevades quan s'administra per tractar pacients amb dolències malignes de tiroides. 2 L d'aigua d'entrada de la ETAP es van evaporar sobre un plàstic en una estufa a 70 °C. Els resultats obtinguts de la mesura per espectrometria γ mostren que no hi ha presència de radionúclids artificials, ni mèdics ni procedents de la CN d'Ascó, probablement degut als baixos nivells d'activitat en què els radionúclids estan presents. No obstant, en estudis previs duts a terme en el laboratori URAIS s'havia pogut demostrar com en els fangs d'aquesta ETAP s'acumulen i concentren els radionúclids d'origen natural i artificial presents en l'aigua [2,3]. Per això, en aquest estudi també es va considerar l'anàlisi de mostres de fang amb l'objectiu de determinar la possible presència de radionúclids d'origen mèdic. Aquests fangs es van pretractar de la mateixa manera que els fangs deshidratats de les EDARs de Reus i Tarragona. Els resultats que es van obtenir mostren la presència de diferents radionúclids artificials procedents de l'operació de la CN d'Ascó ubicada aigües amunt de l'ETAP de l'Ampolla, concretament ^{60}Co i ^{137}Cs en activitats mitjanes de 5,5 Bq/kg_{dw} (dw, en anglès *dry weight*) i 0,6 Bq/kg_{dw}, respectivament. A més, també es va poder quantificar ^{131}I de manera intermitent amb una activitat màxima de 1,5 Bq/kg_{dw}. Aquest radionúclid podria tenir la seva procedència associada a l'activitat de la CN d'Ascó, ja que en l'informe del CSN corresponent resultats de l'any 2014 dels *Programas de Vigilancia Radiològica Ambiental* s'associa una activitat de ^{131}I 29,3 MBq presents en els efluent líquids radioactius d'aquesta instal·lació [4]. No

obstant, tal i com mostren informes d'anys posteriors, no s'ha tornat a detectar la presència d'aquest radionúclid en els efluents líquids [5–7]. D'altra banda, el ^{131}I detectat en els fangs de l'ETAP podria ser d'origen mèdic degut a les descàrregues de pacients tractats residents en la zona, tenint en compte que a un pacient se li pot administrar una dosi d'entre 296 MBq i 7400 MBq depenent de l'exploració de diagnòstic o al tractament terapèutic al que estigui sotmès. En el cas del present estudi, no va ser possible discernir entre ambdues procedències malgrat la intermitència amb la que el ^{131}I es va detectar. Per contra, un treball de la bibliografia va evidenciar la possibilitat de que les mostres d'una ETAP estiguessin influenciades per ^{131}I , ja que en aquest cas era la única procedència possible perquè no hi ha cap CN en les immediacions de l'àrea metropolitana de Barcelona [8].

Tal i com s'ha exposat, en general no es va poder determinar l'activitat de ^{131}I en l'aigua d'entrada de les plantes de tractament, amb l'excepció de dues mostres de l'EDAR de Reus. Tot i així, es va poder estimar de manera teòrica l'activitat d'aquest radionúclid en funció de la quantitat de fang que genera un volum determinat d'aigua tractada i tenint en compte l'eficiència de retenció del ^{131}I en el fang segons les condicions de cada planta. D'aquesta manera, es podrien evitar estratègies d'anàlisi que impliquessin tractar grans volums d'aigua. En aplicar aquesta estimació en l'EDAR de Reus i l'ETAP de l'Ampolla, i aplicant els valors màxims d'activitat detectats en fang deshidratat de 213,9 Bq/kg_{dw} i 1,5 Bq/kg_{dw} es van podrien predir valors d'activitat de ^{131}I en aigua de 561,8 mBq/L i 0,02 mBq/L, respectivament. Cal remarcar que aquest càlcul és una aproximació suposant la retenció total d'aquest radionúclid en fang deshidratat i que servirà per tenir una idea de l'ordre de magnitud de l'activitat present en aigua.

Finalment, amb el valor d'activitat màxim de ^{131}I quantificat en el fang deshidratat de l'EDAR de Reus, 213,9 Bq/kg_{dw}, es va poder estimar la dosi efectiva anual per un treballador d'aquesta planta, obtenint un valor de $1,53 \cdot 10^{-2}$ µSv. Aquest valor no implica cap risc radiològic ja que no sobrepassa el límit de dosi aplicable a aquest treballador, 1 mSv, considerat un membre del públic general [9].

Tal i com van mostrar els resultats del primer estudi d'aquest bloc, es va poder determinar l'activitat total de ^{131}I en mostres dels diferents fangs de l'EDAR de Reus. Amb l'objectiu d'intentar predir el comportament i la mobilitat d'aquest radionúclid en les diferents fraccions del fang secundari i del fang digerit d'aquesta planta, es va plantejar

el segon estudi d'aquest bloc. En aquest treball es va aplicar un procediment d'extracció de dos passos per determinar el % de ^{131}I present en les fraccions AEI, BEI i RI de fang secundari i de fang digerit de l'EDAR de Reus basat en el procediment publicat per Hormann i Fischer [10] i amb unes modificacions en l'etapa de precipitació del iode inorgànic aplicant el mètode publicat per Baeza i col. [1]. Les mesures de les fraccions obtingudes es van dur a terme mitjançant espectrometria γ i es van utilitzar les geometries en format duquessa de 100 mL i paper de filtre de 47 mm de diàmetre. Segons els resultats de l'estudi de Hormann i Fischer, el 70% del ^{131}I present en l'efluent d'entrada de l'EDAR es troba en la fracció inorgànica. En el nostre cas, com s'ha pogut observar en el treball anterior, no ha estat possible detectar de manera regular aquest radionúclid en l'aigua d'entrada de l'EDAR de Reus degut a la seva intermitència i a la baixa activitat en la que es troba. Per aquest motiu, s'ha assumit que en l'aigua d'entrada de l'EDAR de Reus, la majoria del ^{131}I es troba en la fracció inorgànica. En la Taula 3.1 s'exposa un resum dels resultats obtinguts en aplicar l'anàlisi d'especiació on es mostra el % de ^{131}I detectat en cada fracció del fang secundari i del fang digerit. Amb aquests resultats ha estat possible explicar quina incidència tenen en el fraccionament del iode els processos de tractament als que estan sotmesos aquests fangs: el procés de tractament biològic en el cas del fang secundari i el procés de digestió anaeròbica en el del fang digerit.

Taula 3.1. Resultats expressats en % de ^{131}I detectat en les fraccions orgànica, inorgànica i residual de les mostres de fang secundari i fang digerit de l'EDAR de Reus.

FRACCIÓ	FANG SECUNDARI	FANG DIGERIT
Residual	3 %	23 %
Inorgànica	11 %	16 %
Orgànica	80 %	60 %
VS	81 %	60 %

El procés de tractament biològic es duu a terme en l'anomenat tanc aeròbic en el qual hi ha una aportació d'oxigen a l'aigua d'alimentació, fet que facilita que els microbis aerobis puguin degradar els compostos orgànics complexos presents. Com es pot observar a partir dels resultats, la fracció majoritària del fang secundari va ser la orgànica. Aquests resultats estan en concordança amb els presentats per Hormann i Fischer [10]. Aquest resultat suggereixen a més que el ^{131}I present en la fracció inorgànica de l'aigua

d'entrada s'hagi associat ara a partícules, col·loides i matèria orgànica degut a aquest procés.

D'altra banda, el procés de digestió anaeròbica es duu a terme en el digestor. Aquest s'alimenta del fang primari i de part del fang secundari generats en aquesta instal·lació. En aquest procés, diferents grups de microbis descomponen els compostos orgànics presents i produeixen metà, diòxid de carboni, hidrogen, sulfur i amoníac. En aquest cas, tot i que el % de ^{131}I en la fracció orgànica va disminuir, va continuar sent el majoritari, i es van veure incrementats els valors en la fracció inorgànica i en la fracció residual, probablement degut a una redistribució del ^{131}I com a conseqüència de l'oxidació de la matèria orgànica que té lloc en aquest procés.

El contingut en sòlids volàtils (VS) s'utilitza habitualment en la bibliografia com una aproximació del contingut en matèria orgànica de la mostra [11]. En aquest cas, el fang secundari tenia un 81 % de VS, mentre que el fang digerit en tenia un 60 %. Aquests valors podrien recolzar els resultats de ^{131}I en ambdues fraccions ja que evidencien com part de la matèria orgànica present en l'entrada del digestor anaeròbic s'ha biodegradat.

D'altra banda, i en vista de la redistribució del ^{131}I en les tres fraccions del fang digerit i la temperatura a la que està sotmès, es va mostrejar aire del digestor per avaluar la possible presència d'aquest radionúclid en la matriu esmentada, tal i com s'havia postulat en alguns estudis de la bibliografia [12,13]. En aquest sentit, no es va detectar la presència d'aquest radionúclid en l'aire mostrejat en el digestor anaeròbic, essent l'AMD $< 6,1 \cdot 10^{-4}$ Bq/m³ per als filtres i $< 9,4^{-4}$ Bq/m³ per als cartutxos de carbó actiu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Baeza, C. Miró, C. Soletó, Spectrometric determination of low activities of gamma emitters in water samples., Appl. Radiat. Isot. 61 (2004) 203-6. doi:10.1016/j.apradiso.2004.03.046.
- [2] E. Fonollosa, A. Nieto, A. Peñalver, F. Borrull, C. Aguilar, Determination of artificial beta-emitters in sludge samples, J. Radioanal. Nucl. Chem. 309 (2016) 1077-1085. doi:10.1007/s10967-016-4705-9.
- [3] M. Palomo, A. Peñalver, C. Aguilar, F. Borrull, Presence of Naturally Occurring Radioactive Materials in sludge samples from several Spanish water treatment plants, J. Hazard. Mater. 181 (2010) 716-721. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.071.

- [4] S. Luque, I. Marugán, R. Rey, L. Ramos, Programas de vigilancia radiológica ambiental. Resultados 2014, (2015). <https://www.csn.es/documents/10182/27786/INT-04.37+Programas+de+vigilancia+radiológica+ambiental.+Resultados+2014> (accedit 5 juliol 2019).
- [5] S. Luque, P. Martínez, I. Marugán, A. Ortiz, C. Rey, R. Salas, L. Ramos, Programas de vigilancia radiológica ambiental. Resultados 2015, (2016). <https://www.csn.es/documents/10182/27786/INT-04.38+Programas+de+vigilancia+radiológica+ambiental.+Resultados+2015> (accedit 5 juliol 2019).
- [6] P. Martínez, S. Luque, I. Marugán, A. Ortiz, B. Sánchez, J. Trinidad, C. Rey, L. Ramos, Programas de vigilancia radiológica ambiental, 2016, (2018). <https://www.csn.es/documents/10182/27786/INT-04.39+Programas+de+vigilancia+radiológica+ambiental.+Resultados+2016> (accedit 5 juliol 2019).
- [7] M. Martínez, S. Luque, A. Ortiz, B. Sánchez, J. Trinidad, C. Rey, M. Muñoz, Programa de vigilancia radiológica ambiental. Resultados 2017, (2019). <https://www.csn.es/documents/10182/27786/INT-04.40++Programas+de+vigilancia+radiológica+ambiental.+Resultados+2017> (accedit 5 juliol 2019).
- [8] D. Mulas, A. Camacho, I. Serrano, S. Montes, R. Devesa, M. Amor, Natural and artificial radionuclides in sludge, sand, granular activated carbon and reverse osmosis brine from a metropolitan drinking water treatment plant, J. Environ. Radioact. 177 (2017) 233-240. doi:10.1016/j.jenvrad.2017.07.001.
- [9] Diario Oficial de la Unión Europea, DIRECTIVA 2013/59/EURATOM por la que se establecen normas de seguridad básicas para la protección contra los peligros derivados de la exposición a radiaciones ionizantes., (2014). <http://www.boe.es/doue/2014/013/L00001-00073.pdf> (accedit 6 abril 2019).
- [10] V. Hormann, H.W. Fischer, The physicochemical distribution of ¹³¹I in a municipal wastewater treatment plant, J. Environ. Radioact. 178-179 (2017) 55-62. doi:10.1016/j.jenvrad.2017.07.008.
- [11] A. Cosenza, S. Rizzo, A. Sansone Santamaria, G. Viviani, Radionuclides in wastewater treatment plants: monitoring of Sicilian plants, Water Sci. Technol. 71 (2015) 252-258. doi:10.2166/wst.2014.501.
- [12] A. Punt, G. Millward, M. Gardner, Science Report - SC020150/SR1 Radionuclide partitioning to sewage sludge - A laboratory investigation, Environment Agency, Bristol, 2007.
- [13] R. Avila, I. De Cruz, S. Sundell-Bergman, S. Hasselblad, Radiological consequences of radionuclide releases to sewage systems from hospitals in Sweden. SSI rapport: 2007:10, 2007.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

CAPÍTOL 4

Conclusions

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

En aquest capítol s'exposen les conclusions més rellevants extretes dels estudis presentats en aquesta Tesis Doctoral, enfocats principalment en la determinació de radionúclids d'origen mèdic mostres influenciades per les descàrregues radioactives relacionades amb les pràctiques de la MN.

- Mitjançant l'anàlisi de mostres d'aire de diferents del departament de MN de l'Hospital Universitari Sant Joan de Reus s'ha observat la dispersió del radioaerosol marcat amb ^{99m}Tc (^{99m}Tc -HDP) en aquesta matriu, administrat durant el procediment de diagnòstic de V/P_{SPECT}, en la sala d'administració de la dosi, la gamma càmera i el passadís.
- La comparació de les activitats en aire detectades en les tres zones mencionades mostra nivells d'activitats més elevats en la sala d'administració de la dosi, amb un màxim de 640 kBq/m^3 . Aquesta activitat decau dràsticament passats 30 minuts a $0,40 \pm 0,02 \text{ kBq/m}^3$.
- S'han obtingut valors d'activitat de $0,20 \pm 0,03 \text{ Bq/cm}^2$ i $0,70 \pm 0,01 \text{ Bq/cm}^2$ en les rajoles de la paret i en la barana del llit, respectivament, indicant que quan s'administra el radioaerosol marcat amb ^{99m}Tc , aquest es deposita sobre diferents superfícies de la sala d'administració.
- La inhalació del ^{99m}Tc present en l'aire del departament de MN per part dels treballadors s'evidencia mitjançant l'anàlisi de mostres puntuals d'orina. Concretament la infermera en MN és la treballadora que mostra una activitat més elevada degut a les tasques que desenvolupa, de $18600 \pm 1200 \text{ Bq/L}$.
- S'ha estimat la dosi a la que els treballadors d'aquest departament estan exposats, mitjançant l'enfoc prospectiu (mostres d'aire) i retrospectiu (mostres d'orina de 24 h), i es conclou que la pràctica d'aquest procediment de diagnòstic no implica riscos radiològics a nivell ocupacional.
- En els fangs de l'EDAR de Reus, instal·lació influenciada directament per les descàrregues radioactives de l'Hospital Universitari Sant Joan de Reus, s'han pogut quantificar diferents radionúclids d'origen mèdic que s'utilitzen en el servei de MN d'aquest hospital com el ^{67}Ga , el ^{99m}Tc i el ^{111}In i el ^{131}I . De la mateixa manera, també s'han detectat alguns radionúclids en el fang deshidratat de

l'EDAR de Tarragona, que també està influenciada per un centre mèdic amb servei de MN.

- També s'ha determinat la presència, de manera intermitent, ^{131}I en els fangs de l'ETAP de l'Ampolla, tot i que aquesta instal·lació no rep les descàrregues radioactives de cap centre mèdic. Amb els resultats obtinguts no es pot predir el seu origen ja que la seva procedència pot ser deguda tant a l'operació rutinària de la CN d'Ascó com a la descàrrega d'efluents provinents de pacients tractats amb aquest radionúclid residents en la zona d'influència de l'ETAP.
- Mitjançant la relació del volum d'aigua d'entrada d'una EDAR o ETAP i la quantitat de fangs que es generen (a més de tenir en compte els valors d'activitat de ^{131}I i l'eficiència de retenció d'aquest radionúclid en els fangs, que varia en funció de les condicions operacionals de cada planta) es pot fer una estimació de l'ordre de magnitud de l'activitat de ^{131}I present en l'aigua d'entrada, que sol ser a nivells baixos. En aquest sentit s'eviten mètodes tediosos que impliquen la manipulació de grans volums de mostra.
- La dosi efectiva anual a la que un treballador de l'EDAR de Reus està exposat per inhalar fang deshidratat resuspès en aire i per estar present en les proximitats de l'emmagatzematge d'aquest és de $1,53 \cdot 10^{-2} \mu\text{Sv}$. Es pot afirmar que no hi ha cap risc radiològic associat al desenvolupament de les seves tasques ja que no supera el límit establert per al públic general d'1 mSv anual.
- L'especiació de radionúclids, mitjançant l'aplicació de procediments d'extracció, permet entendre la mobilitat d'aquests radionúclids entre les fraccions AEI, BEI i RI de les mostres de fangs d'una EDAR en funció del procés previ de tractament al qual estan sotmeses.
- El procés biològic que té lloc en el tanc d'aïreació degrada els compostos orgànics complexos i, en el cas de l'EDAR de Reus, el ^{131}I que inicialment s'ha assumit que estava associat a la fracció inorgànica de l'aigua d'entrada passa a associar-se amb la fase orgànica.
- El procés de digestió anaeròbica degrada els compostos orgànics encara presents, i com a conseqüència el ^{131}I que hi estava associat es redistribueix en

la fase inorgànica i en la fase residual. La disminució del % de sòlids volàtils entre el fang secundari i el fang digerit, és a dir la disminució de la matèria orgànica, explica la disminució de la fracció de ^{131}I associat a aquesta.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

ANNEXOS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

Annex I. Acrònims i contraccions

AEI	Iode associat a la facció orgànica
AMD	Activitat mínima detectable
AS	Mostreig actiu
BEI	Iode associat a la fracció inorgànica
CE	Captura electrònica
CN	Central nuclear
CSN	Consejo de Seguridad Nuclear
DMSA	Àcid dimercaptosuccínic
DOMNES	DOsis a la població por estudio de Medicina Nuclear en España
DTPA	Àcid dietilentriaminopentaacètic
EANM	Associació Europea de Medicina Nuclear, en anglès <i>European Association of Nuclear Medicine</i>
ECD	Etilencisteína dímer
EDAR	Estació depuradora d'aigües residuals
ENRESA	Empresa Nacional de Residuos Radiactivos
ETAP	Estació de tractament d'aigua potable
EURATOM	Comunitat europea de l'energia atòmica, en anglès <i>European Atomic Energy Community</i>
HEPA	Filtre d'aire d'alta eficiència
HIDA	Àcid iminodiacètic hepatobiliar
HDP	Hidroxietilendifosfonat
HMPAO	Hexametilpropilenaminoxima

HPGe	Detector de germani d'alta puresa, en anglès <i>High Purity Germanium detector</i>
HVS	Mostrejador d'alt volum, en anglès <i>High volume sampler</i>
HYNIC-EDDA-TOC	Àcid 2-hidrazinonicotínic – àcid dietilendiamindiacètic – pèptid octreotide
IAEA	Agència Internacional de l'Energia Atòmica, en anglès <i>International Atomic Energy Agency</i>
ICRP	Comissió Internacional de Protecció Radiològica, en anglès <i>International Commission on Radiation Protection</i>
LSC	Comptador d'escintil·lació líquida, en anglès <i>Liquid Scintillation Counting</i>
LVS	Mostrejador de baix volum, en anglès <i>Low Volume Sampler</i>
MAA	Macroagregats d'albúmina
MAG3	Mercaptoacetiltriglicina
MIBI	Metoxi-isobutil isonitril
MIBG	Metaiodobenzoguanidina
MN	Medicina nuclear
NORM	<i>Naturally Occurring Radioactive Material</i>
PE	Embolisme pulmonar, en anglès <i>Pulmonary Embolism</i>
PET	Tomografia per emissió de positrons, en anglès <i>Positron Emission Tomography</i>
PSr	Resina d'escintil·lació plàstica, en anglès <i>Plastic Scintillation resin</i>
SPECT	Tomografia computada per emissió de fotó simple, en anglès <i>Single Photon Emission Computed Tomography</i>
TENORM	<i>Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials</i>

TI	Transició isomèrica
TS	Contingut en sòlids total
URAI	Unitat de Radioquímica Ambiental i Sanitària
URV	Universitat Rovira i Virgili
VS	Contingut en sòlids volàtils
V/P_{SPECT}	Procediment diagnòstic de ventilació/perfusió

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia

Annex II. Llistat de publicacions

J. Martínez, A. Peñalver, T. Baciú, M. Artigues, M. Danús, C. Aguilar, F. Borrull, Presence of artificial radionuclides in samples from potable water and wastewater treatment plants, *J. Environ. Radioact.* 192 (2018) 187-193. doi: 10.1016/j.jenvrad.2018.06.024.

J. Martínez, T. Baciú, A. Peñalver, C. Aguilar, F. Borrull, The partitioning of ¹³¹I in sludge samples from a wastewater treatment plant, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 319 (2019)1243-1250. doi: 10.1007/s10967-019-06431-x.

J. Martínez, T. Baciú, M. Artigues, M. Danús, A. Peñalver, C. Aguilar, F. Borrull, Nuclear medicine: workplace monitoring and internal occupational exposure during a ventilation/perfusion single-photon emission tomography, *Radiat. Environ. Biophys.* 58 (2019) 407-415. doi: 10.1007/s00411-019-00798-x.

J. Martínez, T. Baciú, A. Peñalver, C. Aguilar, F. Borrull, Occurrence of and radioanalytical methods used to determine medical radionuclides in environmental and biological samples. A review, *J. Environ. Radioact.* 207 (2019) 37-52. doi: 10.1016/j.jenvrad.2019.05.015.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PRESÈNCIA DE RADIONÚCLIDS D'ORIGEN MÈDIC EN EL MEDI
Joana Martínez Ratia