

ODREĐIVANJE ^{210}Pb i ^{210}Po U VODAMA ZA PIĆE DOSTUPNIM NA HRVATSKOM TRŽIŠTU

Matea Rogić¹, Ljudmila Benedik², Martina Rožmarić Mačefat¹,
Marko Štrok²

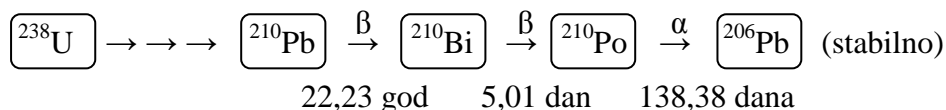
¹ Laboratorij za radioekologiju, Institut Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska

² Odsek za znanosti o okolju, Institut Jožef Stefan, Ljubljana, Slovenija

e-mail: mrogic@irb.hr

UVOD

^{210}Pb i ^{210}Po su prirodni radionuklidi i članovi radioaktivnog niza ^{238}U :



Od svih prirodnih radionuklida ^{210}Pb i ^{210}Po su najviše radiotoksični i imaju izrazito visok dozni faktor te iako su u vodi prisutni u niskim koncentracijama aktivnosti značajno doprinose ukupnoj efektivnoj dozi koju čovjek prima konzumacijom vode za piće. Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) propisala je maksimalnu dozvoljenu koncentraciju aktivnosti ^{210}Pb i ^{210}Po koja u vodi za piće iznosi 0,1 Bq/L [1], dok Europska komisija navodi 0,2 Bq/L za ^{210}Pb te 0,1 Bq/L za ^{210}Po [2]. U Hrvatskoj zasad ne postoji Pravilnik koji bi propisivao koncentraciju aktivnosti pojedinog radionuklida koja smije biti prisutna u vodi za piće nego je propisana samo ukupna dozvoljena primljena doza koja iznosi 0,1 mSv/god, te maksimalna koncentracija aktivnosti tricija od 100 Bq/L, koju je potrebno određivati samo kod formiranja novog izvorišta. [3]

Zbog procjene radiološkog utjecaja na ljudsko zdravlje nužno je precizno i točno određivanje ^{210}Pb i ^{210}Po uz niske granice detekcije. Stoga je svrha ovog rada njihovo određivanje u komercijalno dostupnim prirodnim izvorskim i mineralnim vodama proizvedenima u Hrvatskoj kako bi se dobio uvid u njihovu radiološku kvalitetu te procijenio udio ^{210}Po u ukupnoj godišnjoj efektivnoj dozi koju odrasla populacija primi od alfa emitera. [4]

MATERIJALI I METODE

U radu su analizirani uzorci 12 prirodnih izvorskih i mineralnih voda proizvedenih u Hrvatskoj. Uzorci voda kupljeni su na hrvatskom tržištu i

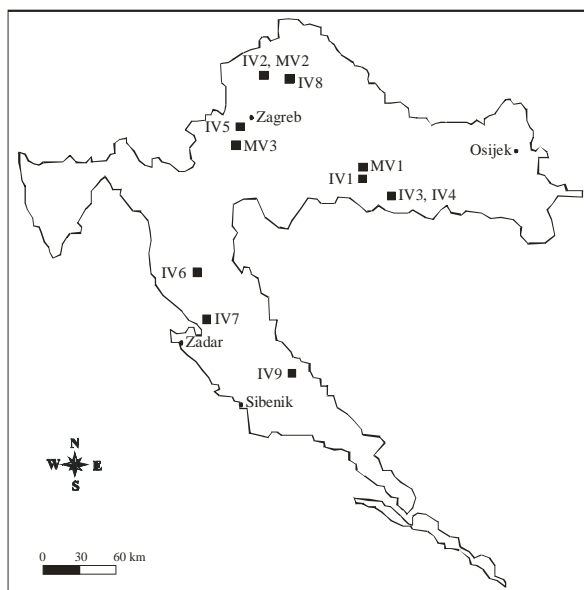
nije poznato da li su i kako tretirani prije punjenja u PET ambalažu. Naime u Hrvatskoj je dozvoljeno odvajanje spojeva željeza uz koje sutaloži većina radionuklida pa je moguće da je njihova koncentracija aktivnosti na izvoru znatno viša u odnosu na koncentraciju aktivnosti u komercijalno dostupnim vodama. [3]

^{210}Pb i ^{210}Po određivani su iz istog uzorka vode (9 L) koji je prethodno zakiseljen klorovodičnom kiselinom (2 mL HCl / L uzorka). Zbog određivanja kemijskog iskorištenja radiokemijskog odjeljivanja uzorku je dodana poznata aktivnost nosača ^{209}Po ($(0,3247 \pm 0,0062)$ Bq/g, Eckert & Ziegler) i poznata koncentracija Pb^{2+} (10 mg/cm³, Merck). Radionuklidi od interesa ukoncentrirani su taloženjem MnO_2 , a dobiveni talog je centrifugiran, ispran do neutralnog i otopljen u 2 M HCl kako bi se dobio uzorak pogodan za odjeljivanje polonija i olova na Sr smoli.[5,6] Sr smola je prethodno kondicionirana propuštanjem 2 M HCl, a nakon propuštanja uzorka smetajući elementi eluirani su istom kiselinom. Polonij je eluiran s kolone pomoću 6 M HNO_3 , a olovo pomoću 6 M HCl. Eluati su upareni do suha (polonij je hlapljiv pa temperatura uparavanja ne smije prijeći 90°C). Izvor ^{210}Po pripremljen je iz otopine HCl (pH 1 – 2) uz dodatak askorbinske kiseline samo-depozicijom na srebrnoj pločici. Po završetku samodepozicije pločica je isprana i sušena na zraku. Izvor za brojanje ^{210}Pb pripremljen je taloženjem PbSO_4 iz vodene otopine dodatkom koncentrirane H_2SO_4 . Talog je prebačen u planšetu za brojanje, osušen na zraku i ostavljen 14 dana da se uspostavi ravnoteža $^{210}\text{Pb} - ^{210}\text{Bi}$. Kemijsko iskorištenje odjeljivanja olova određeno je gravimetrijski.

Za mjerenje aktivnosti ^{210}Po i ^{209}Po korišten je alfa spektrometar (Alpha Analyst, Canberra) s PIPS poluvodičkim detektorom aktivne površine 450 mm² i efikasnošću 28 % (IJS). Obrada spektara vršena je u Genie-2000 software-u. Vrijeme brojanja variralo je od 4 do 8 dana ovisno o koncentraciji aktivnosti ^{210}Po u uzorku. Za mjerenje ^{210}Bi , radionuklida potomka ^{210}Pb , korišten je proporcionalni brojač (TENNELEC LB4100-W).

REZULTATI

Kao što je već spomenuto analizirani su uzorci prirodnih izvorskih i mineralnih voda proizvedeni i komercijalno dostupni u Hrvatskoj, a lokacije izvora analiziranih voda prikazane su na Slici 1.



Slika 1. Geografski položaj izvora analiziranih prirodnih izvorskih i mineralnih voda

Koncentracija aktivnosti ^{210}Po računata je prema jednadžbi:

$$A(^{210}\text{Po}) = \frac{P(^{210}\text{Po}) \times m(^{209}\text{Po}) \times A(^{209}\text{Po})}{P(^{209}\text{Po}) \times V}$$

gdje je: $P(^{209}\text{Po})$ - neto površina pika ^{209}Po , $P(^{210}\text{Po})$ - neto površina pika ^{210}Po , $m(^{209}\text{Po})$ - masa nosača ^{209}Po (g), $A(^{209}\text{Po})$ - aktivnost ^{209}Po (Bq/g), V - volumen uzorka (L)

dok je koncentracija aktivnosti ^{210}Pb računata prema jednadžbi:

$$A(^{210}\text{Pb}) = \frac{R(^{210}\text{Bi})}{\eta(\text{chem}) \times \eta(\text{det.}) \times 60 \times (1 - e^{-\lambda t}) \times V}$$

gdje je: $R(^{210}\text{Bi})$ - ukupan broj impulsa, $\eta(\text{chem})$ - iskorištenje radiokemijskog odjeljivanja olova, $\eta(\text{det.})$ - efikasnost detekcije, λ - konstanta radioaktivnog raspada (h^{-1}), t - vrijeme proteklo od odjeljivanja olova do trenutka mjerenja (h), V - volumen uzorka (L).

Iz dobivenih rezultata koncentracija aktivnosti ^{210}Pb i ^{210}Po , koji su prikazani u Tablici 1, vidljivo je da su svi znatno niži od maksimalno dozvoljenih ($< 0,1 \text{ Bq/L}$). Raspon koncentracija aktivnosti ^{210}Pb kreće se od $0,7 \text{ mBq/L}$ u uzorku MV3 do $7,6 \text{ mBq/L}$ u uzorku IV9 dok srednja vrijednost iznosi $3,4 \text{ mBq/L}$. Vrijednosti koncentracije aktivnosti ^{210}Po kreću se od $0,25 \text{ mBq/L}$ u uzorku MV3 do $3,0 \text{ mBq/L}$ u uzorku IV8 dok srednja vrijednost iznosi $1,1 \text{ Bq/L}$. Moguće je uočiti da nema značajne razlike u koncentracijama aktivnosti navedenih radionuklida u prirodnoj izvorskoj ili mineralnoj vodi te ukoliko se rezultati usporede s drugim studijama prirodnih izvorskih i mineralnih voda vidljivo je da je njihova koncentracija u hrvatskim komercijalnim vodama znatno niža ili jednaka.[7,8]

Tablica 1. Koncentracije aktivnosti ^{210}Pb i ^{210}Po u hrvatskim komercijalno dostupnim prirodnim izvorskim i mineralnim vodama s izraženom proširenom mjernom nesigurnošću ($k = 2$)

Oznaka uzorka	Tip uzorka	A / mBq L ⁻¹	
		^{210}Pb	^{210}Po
IV1		$1,7 \pm 0,6$	$0,8 \pm 0,1$
IV2		$3,6 \pm 1,2$	$2,3 \pm 0,3$
IV3		$0,8 \pm 0,6$	$0,6 \pm 0,1$
IV4		$1,1 \pm 0,4$	$0,51 \pm 0,04$
IV5	Prirodna izvorska voda	$2,0 \pm 0,7$	$0,9 \pm 0,3$
IV6		$6,8 \pm 0,6$	$2,1 \pm 0,2$
IV7		$3,1 \pm 1,2$	$0,6 \pm 0,1$
IV8		$7,2 \pm 0,9$	$3,0 \pm 0,6$
IV9		$7,6 \pm 0,7$	$1,1 \pm 0,3$
MV1		$2,7 \pm 0,6$	$0,7 \pm 0,1$
MV2	Mineralna voda	$2,2 \pm 1,3$	$0,7 \pm 0,1$
MV3		$0,7 \pm 0,3$	$0,25 \pm 0,03$

ZAKLJUČAK

^{210}Pb i ^{210}Po prisutni su u vodama u vrlo niskim koncentracijama aktivnosti, a metodologija njihovog određivanja prije same detekcije zahtijeva ukoncentriravanje iz uzorka i radiokemijsko odjeljivanje što postupak čini složenim i dugotrajnim. Zbog visoke radiotoksičnosti te mogućeg radiološkog utjecaja na ljudsko zdravlje određivanje navedenih radionuklida je nužno. Rezultati dobiveni u ovom radu ukazuju da su koncentracije aktivnosti ^{210}Pb i ^{210}Po u svim ispitivanim vodama znatno niže od dozvoljenih vrijednosti [1,2] i poslužit će za izračun ukupne godišnje efektivne doze koju konzumacijom vode primi odrasla osoba. [4]

ZAHVALA

Rad je financiran sredstvima Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske (bilateralni projekt «Radiokemijske metode za određivanje radionuklida u uzorcima vode») i Ministrstva za visoko školstvo, znanost in tehnologijo Republike Slovenije (bilateralni projekt BI-HR/10-11-007).

LITERATURA

- [1] WHO, 2006 World Health Organisation, Guidelines for Drinking Water Quality, Recommendation, third ed., including the first addendum, vol 1, WHO, Geneva
- [2] 2001/928/Euratom Commission recommendation on the protection of the public against exposure to radon in drinking water supplies. Official Journal of the European Communities 2001; C(2001) 4580
- [3] NN 73/07 Pravilnik o prirodnim mineralnim i prirodnim izvorskim vodama
- [4] Rožmarić M, Benedik L, Rogić M, Barišić D. Određivanje prirodnih alfa radionuklida u komercijalno dostupnoj prirodnoj izvorskoj i mineralnoj vodi. Zbornik radova Osmog simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja 2011.
- [5] Vajda N, Rosa J.L, Zeisler R, Danesi P, Kis-Benedek G. A novel Technique for the simultaneous determination of ^{210}Pb and ^{210}Po using a crown ether. J. Environ. Radioactivity 1997; 37; 355–372
- [6] Benedik L, Vasile M, Spasova Y, Wätjen U. Sequential determination of ^{210}Po and uranium radioisotopes in drinking water by alpha-particle spectrometry. Applied Radiation and Isotopes 2009; 67; 770–775.
- [7] Nieri N, Mazzilli B. Evaluation of ^{210}Po and ^{210}Pb in some mineral spring waters in Brasil. J. Environ. Radioactivity 1998; 41; 11–18.
- [8] Katzlberger C, Wallner G, Irlweck, K. Determination of ^{210}Pb , ^{210}Bi and ^{210}Po in natural drinking water. J. Radioanal. and Nucl. Chem 2001; 249; 191–196.

^{210}Pb AND ^{210}Po DETERMINATION IN BOTTLED WATER AVAILABLE ON THE CROATIAN MARKET

Matea Rogić¹, Ljudmila Benedik², Martina Rožmarić Mačefat¹, Marko Štok²

¹Laboratory for Radioecology, Rudjer Boskovic Institute, Zagreb, Croatia

²Department of Environmental Sciences, Jozef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia

e-mail: mrogic@irb.hr

The dose contributions of the radionuclides are in the order: $^{210}\text{Po} > ^{228}\text{Ra} > ^{210}\text{Pb} > ^{226}\text{Ra} > ^{234}\text{U} > ^{238}\text{U} > ^{224}\text{Ra} > ^{235}\text{U}$. An alpha emitting radionuclide ^{210}Po and beta emitting radionuclide ^{210}Pb are decay products of ^{238}U . Due to their nuclear properties they are considered as radionuclides with the highest radiotoxicity and contribute significantly to the internal dose to the population received by drinking water. For radiological impact assessment ^{210}Pb and ^{210}Po must be measured routinely and accurately, with low detection limits.

The aim of our study was determination of activity concentrations of ^{210}Pb and ^{210}Po in bottled drinking and mineral waters available on Croatian market. For their determination a procedure for their simultaneous separation from the water samples was used. After addition of ^{209}Po tracer and lead carrier, radionuclides were preconcentrated from large volume by MnO_2 and their separation from interfering elements by Sr resin was done. ^{210}Po source for alpha-particle spectrometric measurement was prepared by selfdeposition on silver disc, while lead was precipitated as lead sulphate and the beta activity of its daughter ^{210}Bi was counted on a beta proportional counter.

The results obtained show that values for activity concentrations of ^{210}Pb and ^{210}Po in all examined waters are in accordance with allowed activity concentration according to the European Commission Recommendation 2001/928/Euratom and Guidelines for Drinking Water Quality, published by WHO in 2006.