

ИЗСЛЕДВАНЕ
НА ЕСТЕСТВЕНАТА РАДИОАКТИВНОСТ
НА БЪЛГАРСКИ МИНЕРАЛНИ ВОДИ

гл. ас. д-р Елена Гелева, проф. д-р Димитър Тонев,
доц. д-р Христо Протохристов, гл. ас. д-р Ангел Демерджиєв



14-та НАУЧНА КОНФЕРЕНЦИЯ на
Българския контактен център на EFSA

България е богата на минерални извори. На сравнително неголямата ѝ територия се намират над 240 хидроминерални находища, които имат различна температура, минерален състав и радиоактивност.

Повечето от българските минерални води са слабо минерализирани и са подходящи за ежедневна консумация. Това налага необходимостта от извършване на контрол по радиологични показатели на минералните води с цел да се осигури постоянна и системна информация за качеството на подаваната към консуматорите вода.



Обекти на изследване

Обект на изследване са минерални води от 7 находища в 3 области.

Изследвани са минерални води от Девин, Михалково, Леново, Ракитово, Брацигово, Велинград и Белово, находящи се в областите Смолян, Пловдив и Пазарджик.



Карта на България с точките на пробоотбор



Минерални води, изследвани в настоящата работа

1. Девин, сондаж № 3;
2. Девин, сондаж № 5;
3. Михалково, сондаж № 1aВП;
4. Михалково, сондаж № ВКП;
5. Леново;
6. Ракитово-Костандово, сондаж № 5;
7. Ракитово-Костандово, сондаж 7;
8. Ракитово-Костандово, сондаж № 9a;
9. Брацигово, сондаж № 2;
10. Брацигово, сондаж № 5;
11. Велинград, сондаж № 2;
12. Велинград, сондаж № 5;
13. Велинград, извор “Кремъчна баня”;
14. Велинград, извор „Вельова баня”;
15. Велинград, извор „Власа”;
16. Велинград, извор „Сярна баня”;
17. Белово

Видове анализи

```
graph TD; A[Видове анализи] --- B[226Ra]; A --- C[210Pb]; A --- D[ест. U]; A --- E[Обща алфа-/бета-активност]; A --- F[Обща индикативна доза];
```

^{226}Ra

^{210}Pb

ест. U

Обща алфа-/бета-активност

Обща индикативна доза

Методи и апаратура

Апаратура

Течносцинтилационен спектрометър Packard TRI-CARB 2770 TR/SL, разработен и програмно осигурен с възможности за едновременно определяне на два или три β -емитера или два β - и един α -емитер в една проба (α/β - разделяне).

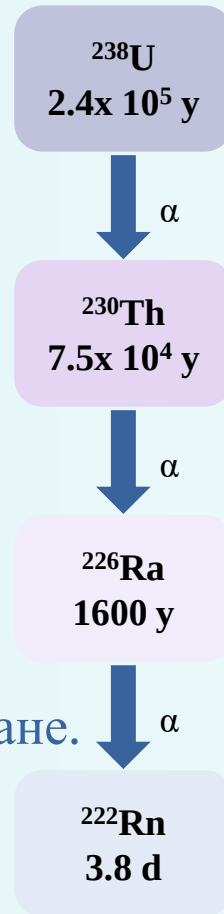
Калибровката на спектрометъра по ефективност се извършва автоматично по време на процедурата по нормализация с вътрешни незагасени стандарти на фирма Packard – тритий, радиовъглерод, "празна" и "фонова" кювета.



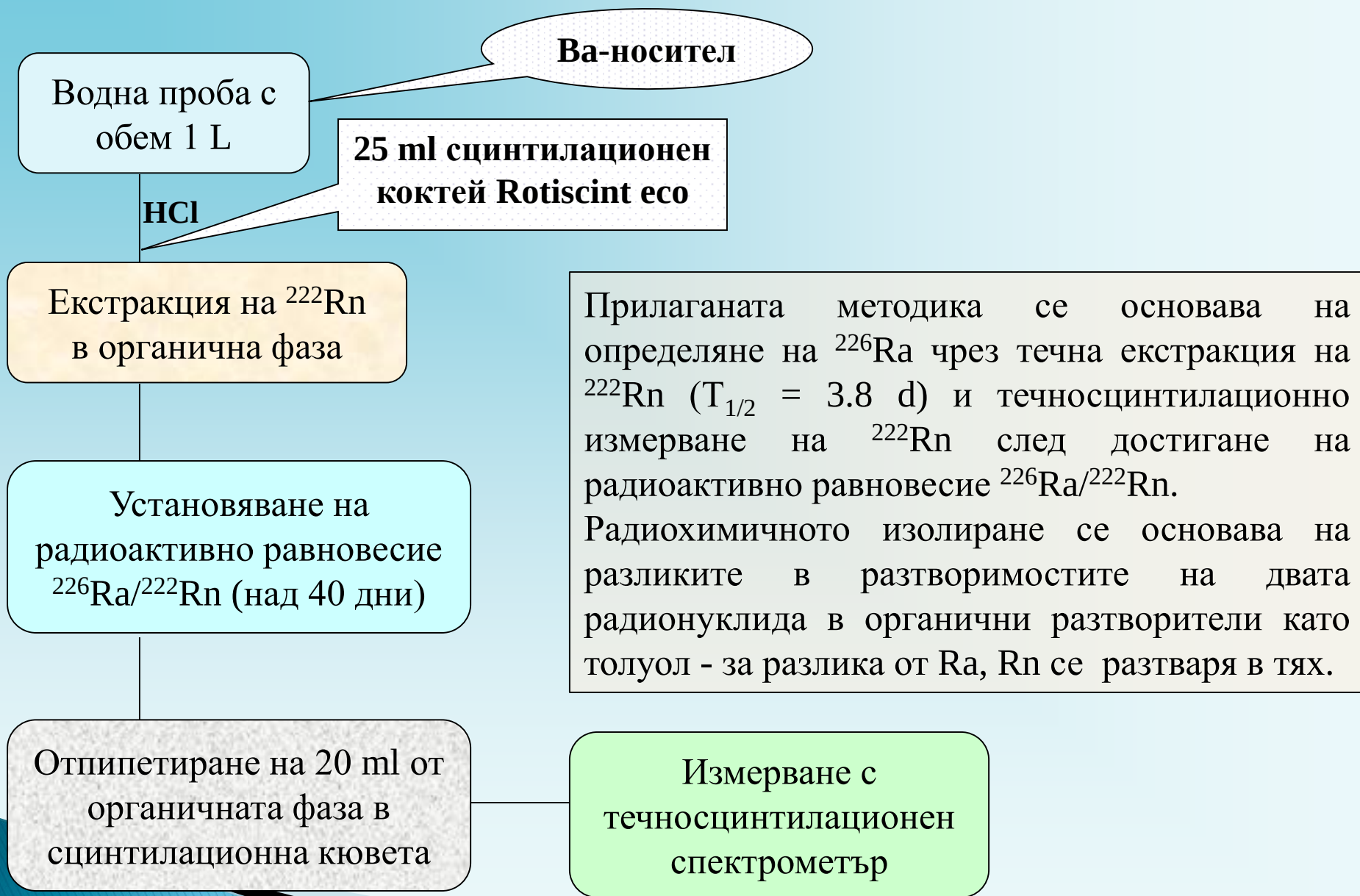
➤ Определяне на ^{226}Ra в минерални води

^{226}Ra

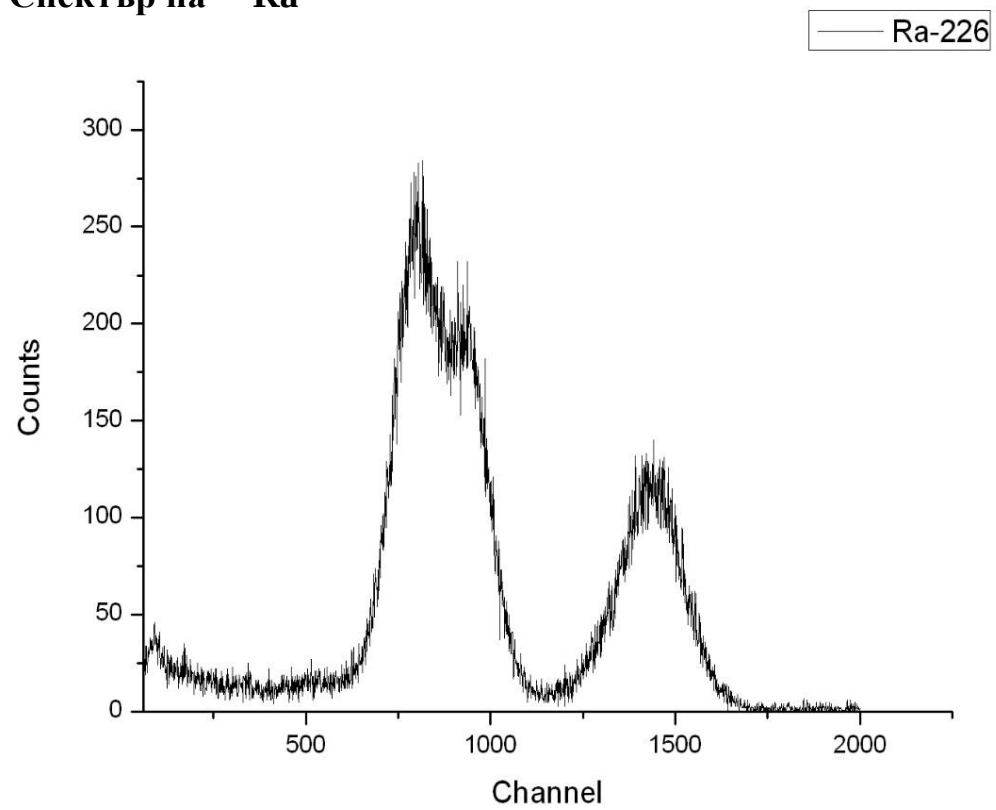
- ✓ Естествен радионуклид с период на полуразпадане 1 600 г.
- ✓ Дъщерен продукт в уран-радиевото семейство с родоначалник ^{238}U .
- ✓ Високоенергетичен алфа-емитер с $E_{\alpha\text{max}} = 4784.2 \text{ keV}$.
- ✓ Разпада се до ^{222}Rn чрез излъчване на алфа-частица.
- ✓ Категоризира се като нуклид с висока радиотоксичност.
- ✓ Натрупва се в костите и има основен принос за вътрешното облъчване.



Методика за определяне на ^{226}Ra във водни проби



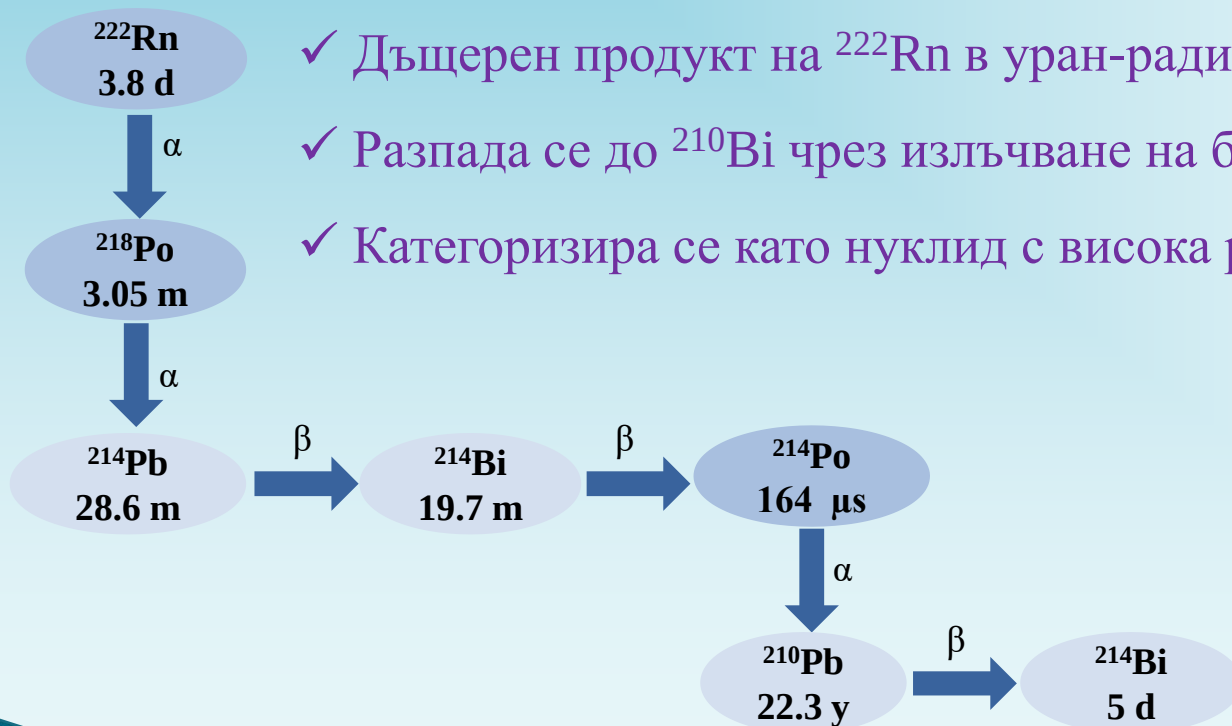
Спектър на ^{226}Ra



➤ Определяне на ^{210}Pb в минерални води

^{210}Pb

- ✓ Естествен радионуклид с период на полуразпадане 22.3 г.
- ✓ Дъщерен продукт на ^{222}Rn в уран-радиевото семейство.
- ✓ Разпада се до ^{210}Bi чрез излъчване на бета-частица.
- ✓ Категоризира се като нуклид с висока радиотоксичност.



Методика за определяне на ^{210}Pb във водни проби

Водна проба с
обем 1 L

Pb-носител

Изпаряване до влажни
соли при $T < 80^\circ \text{C}$

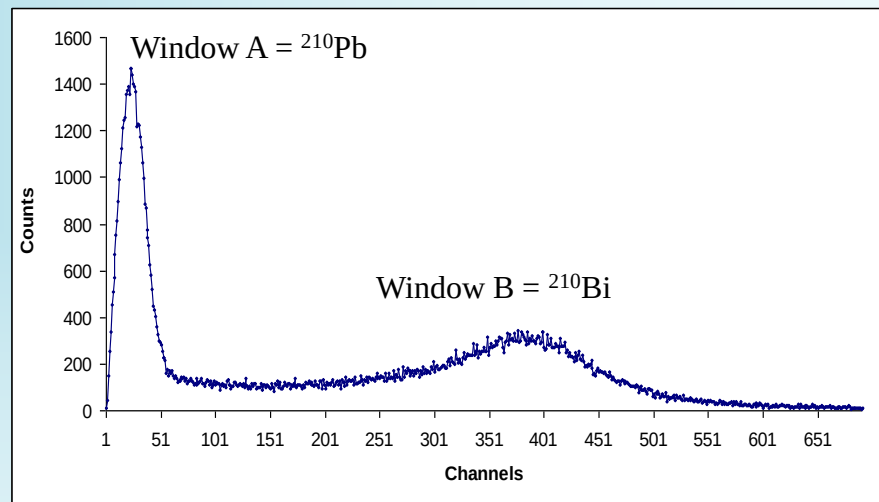
Разтваряне
на солите

Sr-спес

Елуиране на Pb
с 6M HCl

Смесване на елуата
с Ultima Gold XR

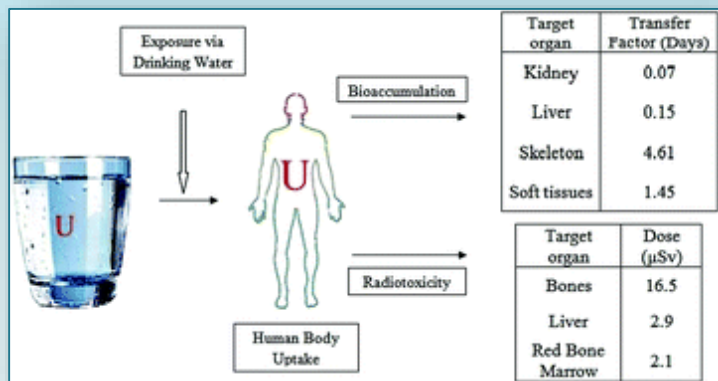
Измерване с LSC



β -спектър на ^{210}Pb в равновесие с ^{210}Bi

Определяне на U в минерални води

- ✓ Радиоактивен метал, състоящ се от три алфа-излъчващи радионуклиди: ^{234}U , ^{235}U и ^{238}U .
- ✓ Нефротоксичен елемент, който се нормира по неговата химическа токсичност.
- ✓ Максимално допустимата стойност в питейните води е $30\text{ }\mu\text{g/L}$.

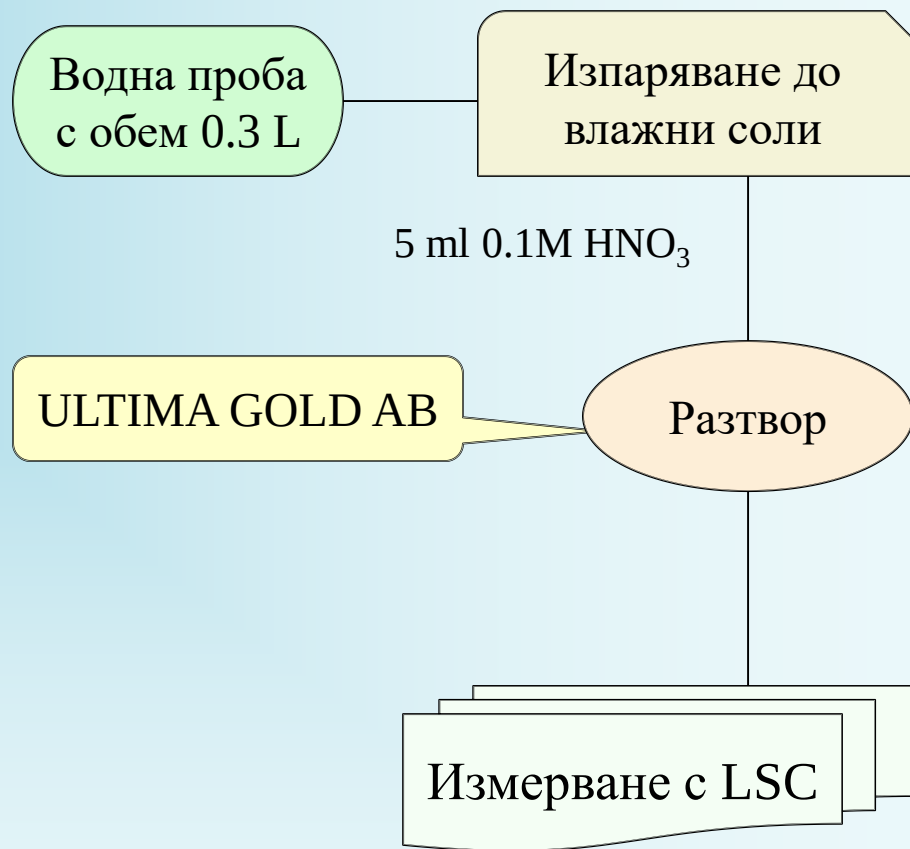


Естественият U в изследваните минерални води е определен чрез ICP-MS. Анализите са извършени със спектрометър ICP-MS Perkin Elmer DRC-e6100 чрез измерване на аликвота от 50 ml от водната проба, предварително подкислена с к. HNO_3 . Апаратът е калибриран с мултиелементен стандартен разтвор.

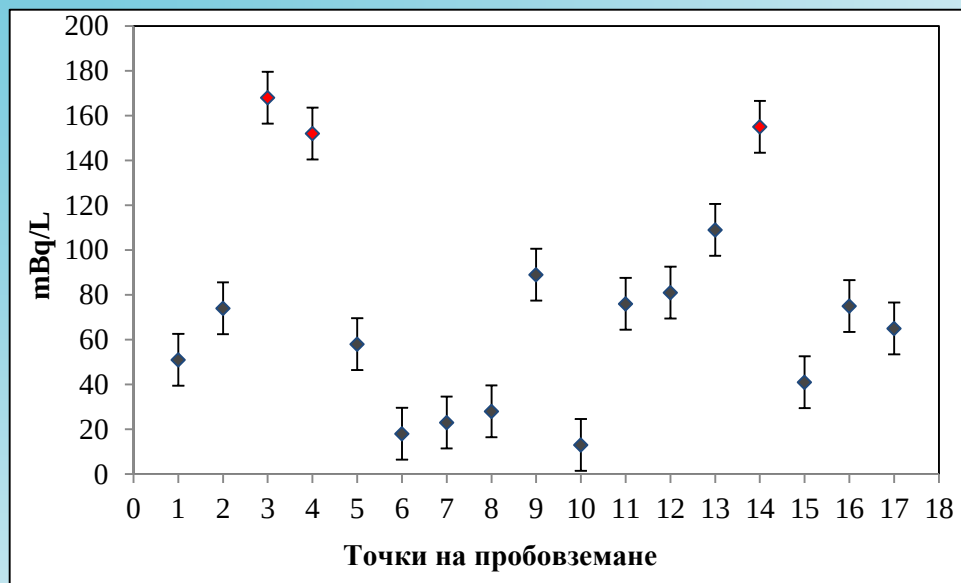
Методика за определяне на обща алфа- и обща-бета активност

Прилаганата методика се основава на течносцинтилационна спектрометрия. Водните проби с обем 0.3 L се преконцентрират до влажни соли, при температура $< 80^{\circ}\text{C}$.

Солите се разтварят с 5 ml 0.1M HNO_3 и се прехвърлят количествено в полиетиленова сцинтилационна кювета от 20 ml, след което се смесват с 15 ml сцинтилационен коктейл Packard ULTIMA GOLD AB. Така получения коктейл се охлажда и се измерва с течно-сцинтилационен спектрометър.



Резултати от определяне на ^{226}Ra в минерални води



Съдържание на ^{226}Ra [mBq/L] в питейни минерални води

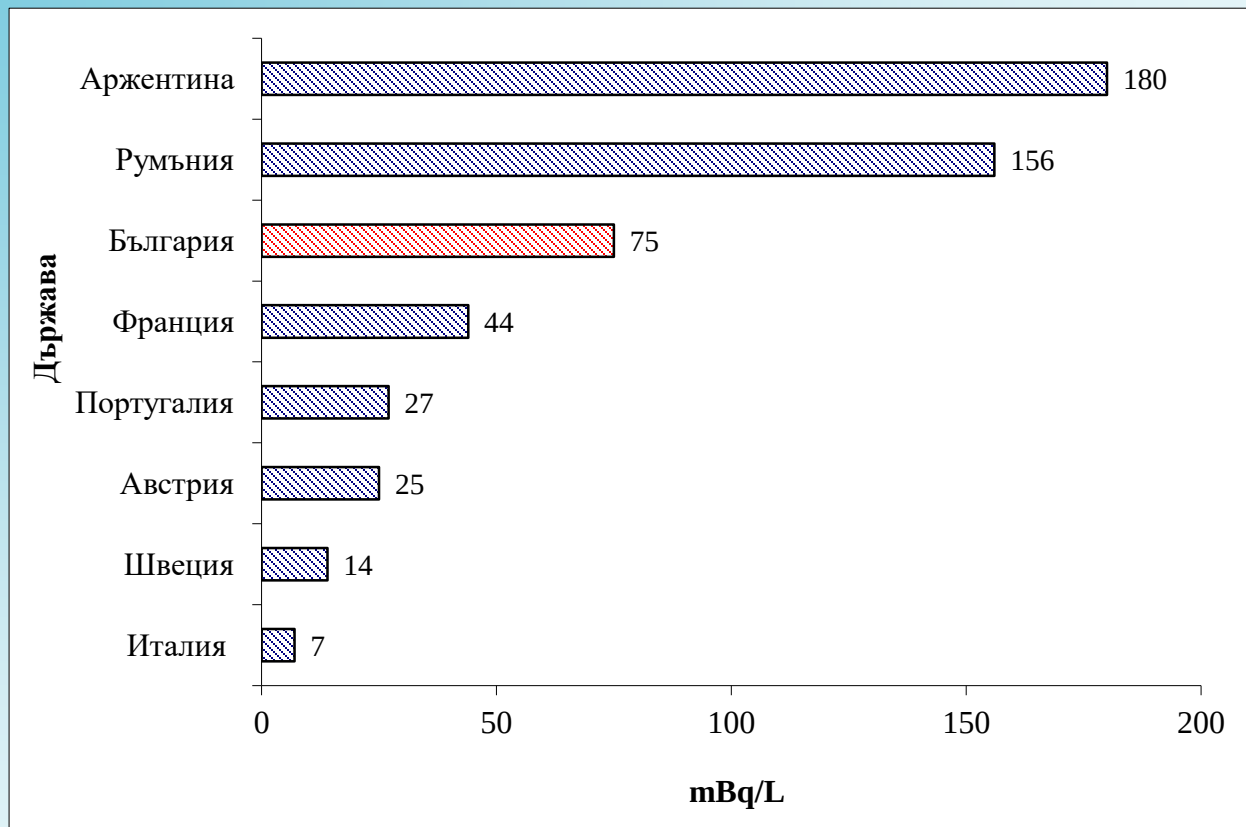


✓ ^{226}Ra 13 mBq/L – 168 mBq/L (75 mBq/L).

✓ Високо съдържание на ^{226}Ra (≥ 150 mBq/L) в пробите от т. 3 и 4 „Михалково” и т. 14 „Велинград - извор „Вельова баня”.

✓ Максимум: „Михалково”.

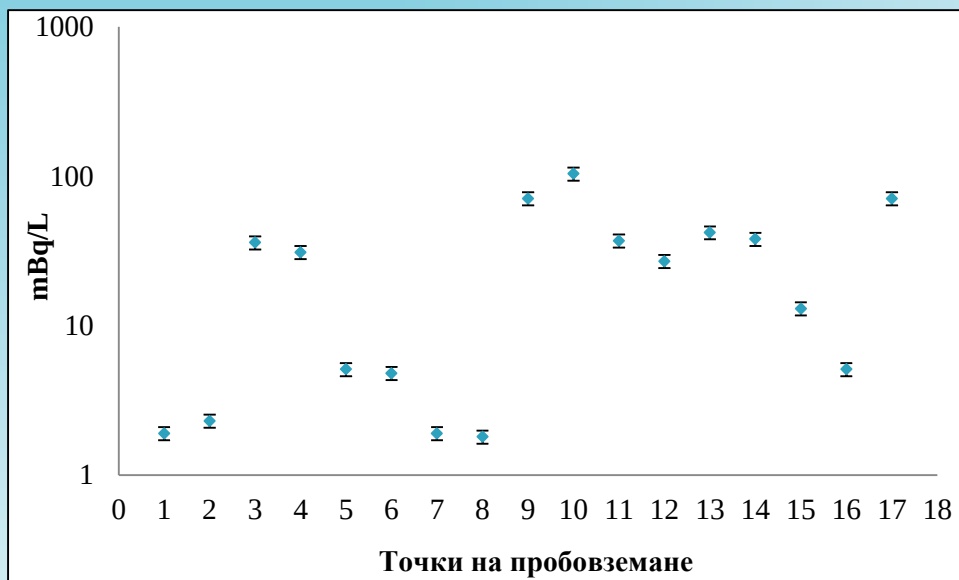
Сравнение на средното съдържание на ^{226}Ra в минерални води от различни страни



Установено е, че средната стойност на концентрацията на ^{226}Ra в изследваните от нас води в България е по-висока в сравнение с тези в Италия, Швеция, Австрия, Португалия и Франция и по-ниска от средните стойности на водите в Румъния и Аржентина

Резултати от определяне на ^{210}Pb в минерални води

Съдържание на ^{210}Pb в минерални води
от различни страни



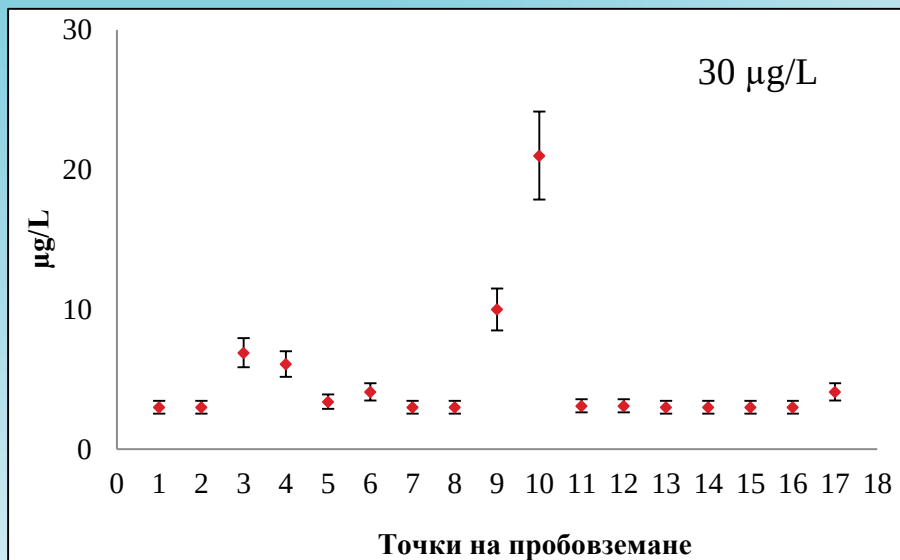
Специфична активност на ^{210}Pb в минерални води

- ^{210}Pb : < 1.8 mBq/L – 104 mBq/L (29 mBq/L)
- Максимум: „Брацигово”, сондаж № 5, т. 10

Държава	^{210}Pb [mBq/l]	Литературен източник
Хърватия	0.7–7.6	Rožmarić et al., 2012
Бразилия	< 4.9–85	Oliveira et al., 2001
Португалия	2–392	Bettencourt et al., 1988
Испания	200–1130	Ortega et al., 1996
България	< 1.8–104	Това изследване

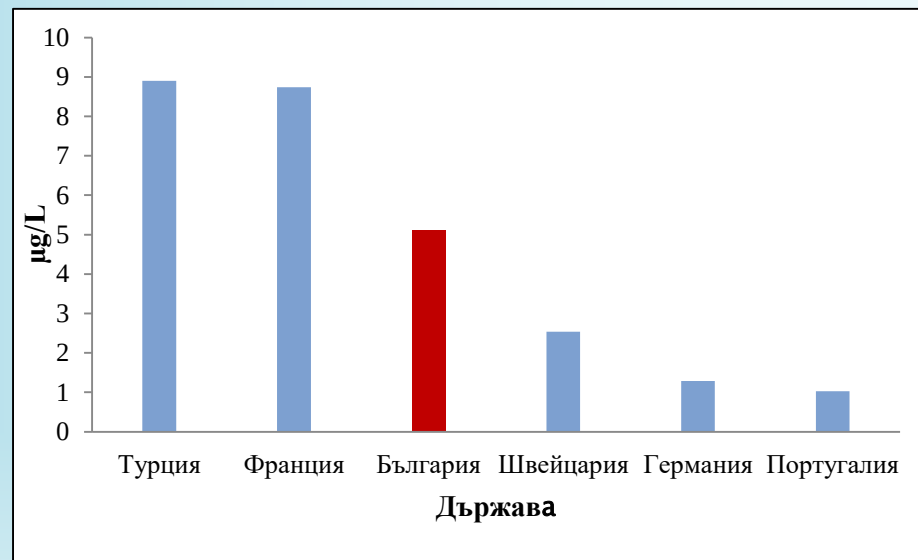


Резултати от определяне на U в минерални води



Концентрация на ест. U в минерални води

- ест. U: $< 3 \mu\text{g/L} - 21 \mu\text{g/L}$ ($5.1 \mu\text{g/L}$)
- Максимум: „Брацигово”, сондаж № 5, т. 10

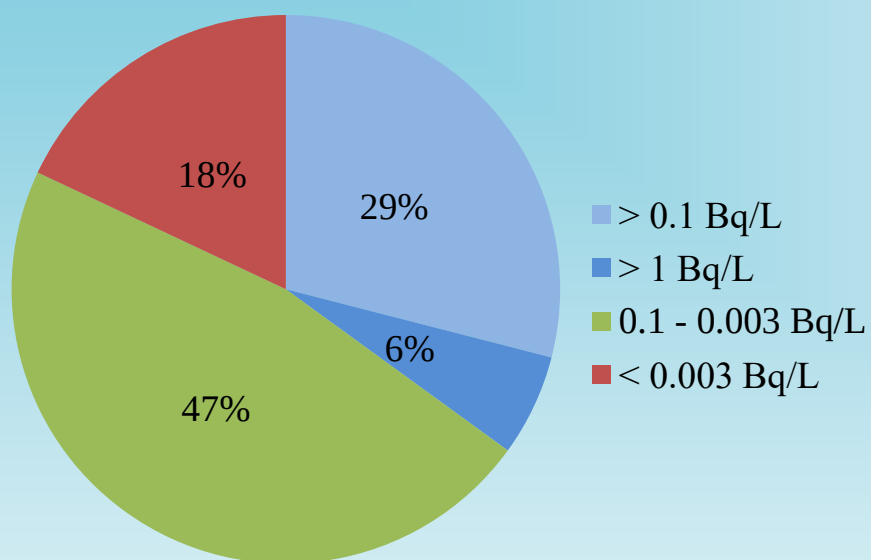


Средно съдържание на ест. U в минерални води от различни страни

Средното съдържанието на ест. U в изследваните минерални води в България е по-високо от средната стойност за ест. U в минерални води от Швейцария, Германия и Португалия и по-ниско от средните стойности на водите в Турция и Франция.

Обща алфа- и обща-бета активност в минерални води

Обща алфа-активност



Разпределение на обща алфа-активност
в минерални води

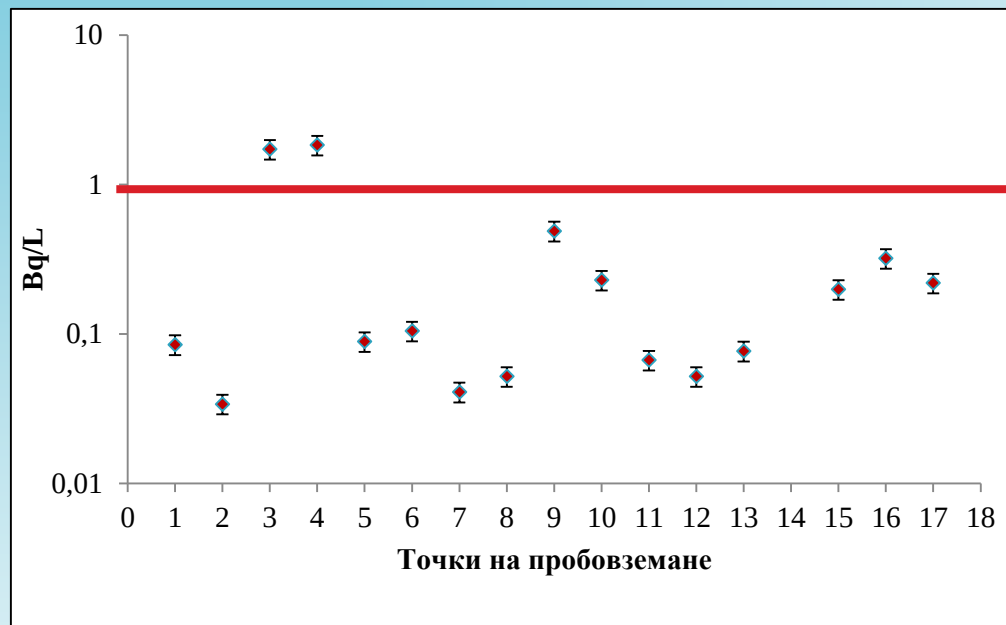


Обща алфа-активност в минерални води

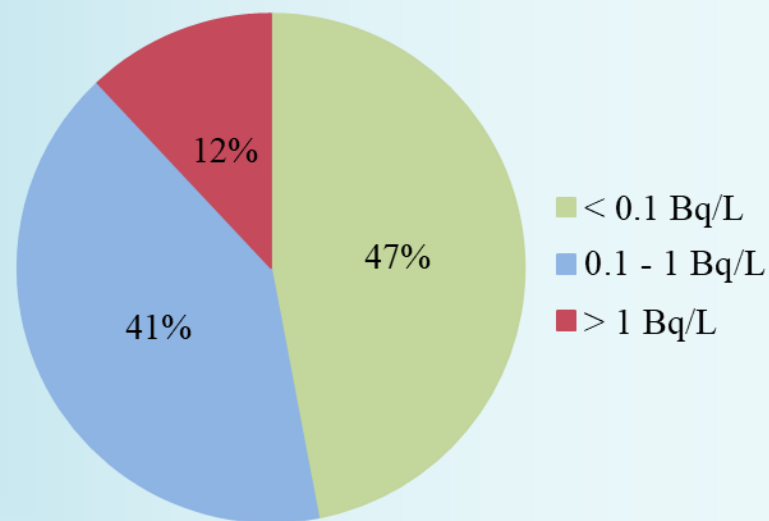
- Обща алфа-активност: < 0.003 Bq/L - 1.79 Bq/L (0.29 Bq/L)
- Максимум: „Брацигово“, сондаж № 2, т. 9
- 29 % (> 0.1 Bq/L), 6 % (> 1 Bq/L), 47 % (0.1 - 0.003 Bq/L)



Обща бета-активност



Обща бета-активност в минерални води



Разпределение на обща бета-активност в минерални води

- Обща бета-активност: 0.034 Bq/L – 1.84 Bq/L (0.35 Bq/L)
- Максимум: „Михалково“, сондаж № ВКП т. 4
- 12 % (> 1 Bq/L), 47 (< 0.1 Bq/L), 41 % (0.1 - 1 Bq/L)



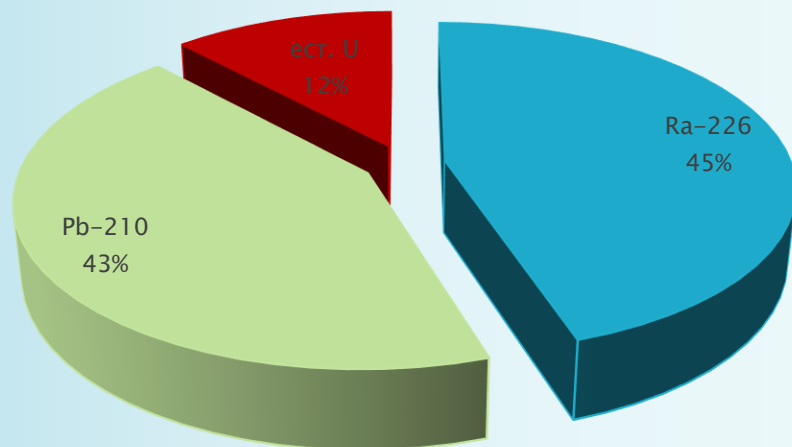
Корелационни зависимости между съдържанието на естествените радионуклиди и физико-химичните параметри

Изследвани величини	(r)
^{226}Ra /обща алфа-активност	0.274
^{226}Ra /обща бета-активност	0.328
Обща алфа-активност/Обща бета-активност	0.791
TDS / ^{226}Ra	0.457
TDS /ест. U	0,496
TDS/ α активност	0.526
TDS/ β активност	0.596
pH/ ест. U	- 0,512
pH/ α активност	-0.489
pH/ β активност	-0.528

Обща индикативна доза



Обща индикативна доза от консумацията на минерални води



Процентно разпределение на приноса на ^{226}Ra , ^{210}Pb и ест. U към общата индикативна доза

- ✓ Обща индикативна доза: 8.12 $\mu\text{Sv/y}$ – 72.3 $\mu\text{Sv/y}$ (34.1 $\mu\text{Sv/y}$)
- ✓ Основният принос във формирането на общата индикативна доза се дължи на ^{226}Ra (45 %). Най-малък е приносът на ест. U (12 %).

ИЗВОДИ

1. Съдържанието на естествени радионуклиди в минералните води варира в широки граници и е зависимо предимно от хидро-геоложката структура на водоносните хоризонти.
2. Във всички анализирани проби съдържанието на ^{226}Ra е по-ниско от 500 mBq/L. В 18 % от минералните води, специфичните активности на ^{226}Ra са над 150 mBq/l, каквато беше установената с Наредбата за качеството на водите за питейно-битови цели максимална стойност до 04.01.2011 г.
3. Стойностите за ^{210}Pb във всички изследвани води са по-ниски от максималната граница от 200 mBq/L.
4. Съдържание на ест. U е ниско и всички стойностите са под максимално допустимата.

5. 35 % от изследваните води надвишават максималната граница от 0.1 Bq/L по показателя обща алфа-активност.
6. Само в 12 % от изследваните минерални води общата бета-активност е по-висока от максималната граница от 1 Bq/L.
7. Установена е корелационна зависимост между обща алфа-активност и обща бета-активност и между съдържанието на ^{226}Ra и общите алфа- и бета- активности.
8. Доказани са значими корелационни зависимости между съдържанието на естествени радионуклиди и различни характеристики на минералните води:
 - Низходящи спрямо рН.
 - Възходящи по отношение на общата минерализация (TDS).

10. Общата индикативна доза варира в широки граници, но остава под $100 \mu\text{Sv/y}$.
11. За всички изследвани води получените резултати за индикативната доза са много по-ниски от годишната ефективна доза за населението (1 mSv) и от годишната ефективна доза от естествения радиационен фон (2.3 mSv).
12. Установено е, че основен принос при формирането на общата индикативна доза има ^{226}Ra .





Това изследване е извършено с финансовата подкрепа на Национална научна програма „Млади учени и постдокторанти” финансирана от МОН и Фонд научни изследвания, договор No. КП-06-Н44/1, 27.11.2020.