



TALLINNA
TEHNIKAÜLIKOOL

Inseneriteaduskond

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

Šungiidi katsed raadiumi isotoopide ärastuseks veest

Tallinn 2018

SISUKORD

SISSEJUHATUS	3
1. Põhjavee proovivõtt, analüüsid ja analüüsimetoodikad	5
2. Katsekäik.....	6
2.1 Filtersüsteemi ehitus.....	6
2.2 Kolonni täitmine ja filtrimisprotsess	7
3. Raadiumi isotoopide aktiivsus toor ja töödeldud vees	9
KASUTATUD KIRJANDUS.....	11
LISA.....	12

SISSEJUHATUS

Kõrgenenud loodusliku radioaktiivsusega põhjavett kasutab joogiveena ligikaudu 180000 tarbijat üle Eesti [1,2]. Näiteks Maardus kasutatava vee efektiivne doos (0,40 – 0,55 mSv/aastas) ületab 4-5 korda joogiveele kehtestatud normi (0,1 mSv/aastas). Suurimad radionukliidide näitajad on Kambrium-Vendi (Cm-V) põhjavees seoses sissevooluga kristalliinikumist. Eesti põhjavee peamised saastajad (üle 95%) on loodusliku päritoluga Ra-226 ja Ra-228. Joogivee viimiseks seadusega kehtestatud kvaliteedinäitajate tasemele tuleb vett ilmtingimata puhastada [3]. Viimaste aastate uuringutulemused kinnitavad, et veetöötusjaamades kasutatavad, peamiselt raua ka mangaani ärastamisele suunatud, tehnoloogiad ei suuda tagada soovitusliku radioaktiivsuse fooni joogivees.

Käesolevas aruandes tasub mainida, mis ühikutes määratakse kvantitatiivselt ioniseerivat kiirgust ja radioaktiivsete isotoopide olemasolu. Radionukliidide **aktiivsustasemete** määramiseks kasutatakse tihtipeale Bekrelli ühikuid (tähis Bq). Bekrell on sellise radioaktiivse preparaadi aktiivsus, milles 1 sekundis toimub 1 lagunemisakt. Radioaktiivsust saab iseloomustada ka neeldunud energia kaudu. **Neeldunud kiirguse** energiat näitab ühik grei (Gy), mis vastab neeldunud energia hulga džaulides (J) massiühiku kohta kilogrammides (kg). Kuigi see mõõteühik võimaldab kvantitatiivselt määrata materjaliga neeldunud ioniseerivat kiirgust, siis selle mõju elusorganismidele iseloomustab paremini **efektiivne doos**, mille mõõteühikuks on siivert (Sv). Efektiivne doos on neeldunud doosi ja SBE korrutis, ehk $(Sv) = \text{neeldunud doos (Gy)} \times \text{SBE}$. SBE on kiirguse **suhteline bioloogiline efektiivsus**, mis näitab mitu korda on antud kiirguse neeldunud doos väiksem sama suure bioloogilise kahjustuse põhjustanud γ – kiirguse doosist. Näiteks 5 Sv suurune α -kiirguse doosi mõju elusorganismile on sama nagu 5 Sv γ -kiirguse doosi puhul. Samas 5 Sv γ -kiirgusele vastab neeldunud doos 5 Gy, aga 5 Sv α -kiirgusele vaid 0,25 Gy (α -kiirguse SBE = 20)

Maailma Terviseorganisatsioon (WHO) soovib vees leiduvate radionukliidide seirel kasutada esmase parameetrina üldist alfa- ja beetaaktiivsust, mille reageerimistasemeks on vastavalt 0,5 Bq/L ja 1 Bq/L [4]. Raadiumiisotoopide puhul pole selline lähenemine kahjuks rakendatav: alfaemitteri Ra-226 puhul vastab 0,5 Bq/L juba aastasele efektiivdoosile 0,1 mSv, 1 Bq/L Ra-228 puhul tähendab veelgi kõrgemat efektiivdoosi.

Praegu on Eestis kehtestatud kohustuslik aastase efektiivdoosi ülempiir 0,1 mSv/aastas [3]. Samas on nii Euroopa Liit [5] kui ka Maailma Terviseorganisatsioon [4] selle piiri

kehtestanud mittekohustusliku sihtväärtusena (indikaatorparameetrina), mille ületamisel tuleb kaaluda mõju tervisele, majandus-sotsiaaltegureid ning radionukliidide kõrvaldamisest tingitud negatiivseid kaasnähtusi. Rakendatakse nn. ALARA (As Low As Reasonably Achievable) printsiipi, püüdes saavutada nii madalat sisaldust kui see on mõistlikkuse piirides võimalik.

Kui rääkida lühidalt veepuhastustehnoloogiatest radionukliidide äratuseks joogiveest, siis Ameerika Ühendriikide Keskkonnaagentuuri (US EPA) andmetel kasutatakse nüüdisajal põhiliselt kas ioonvahetust või sorptsiooni protsessi ühel või teisel viisil (Tabel 1) [6]

Tabel 1. Veepuhastus tehnoloogiate nimekiri radionukliidide eemaldamiseks

Tehnoloogia nimi	Eemaldumise tõhusus				Veeallika tüüp
	Raadium (Ra)	Uraan (U)	Brutoalfa	Beeta/footon	
Ioonvahetus	X	X	X	X	Kõik põhjaveed
Pöördosmoos	X	X	X	X	Pinnaveed vajavad eelfiltrimist
Pehmendamine lubjaga	X	X	X	X	Kõik veetüübid
Elektridialüüs	X		X	X	Kõik veetüübid
Hüdraatmangaandioksiid (HMO)	X		X	X	Kõik põhjaveed
Aktiveeritud alumiiniumoksiid		X	X	X	Kõik põhjaveed
Koagulatsioon/ Filtratsioon		X	X	X	Kõik veed

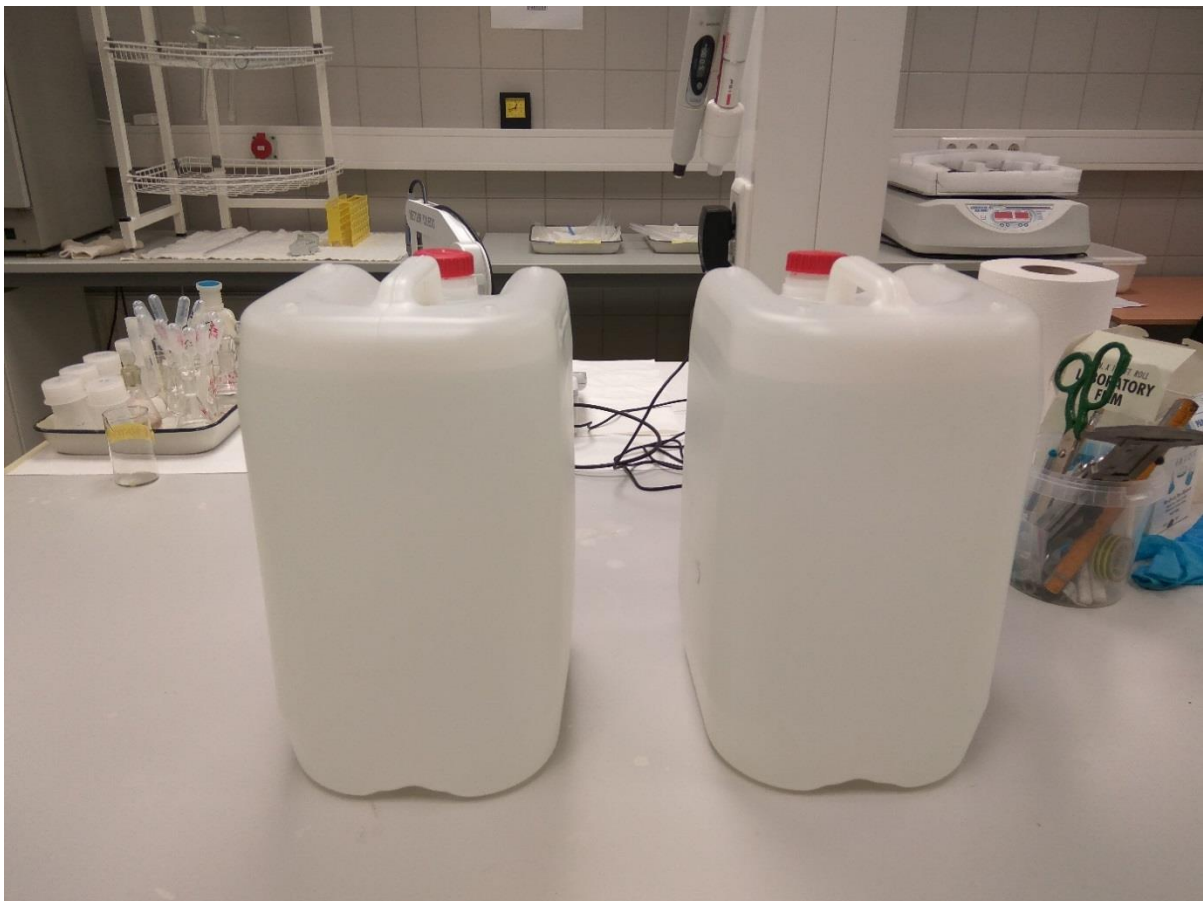
Käesolev aruanne kajastab uuringu tulemusi, mis hindavad loodusliku mineraali „šungiidi“ võimet äratada põhjaveest Ra-228 ja Ra-226 isotoope. Selleks otstarbeks peenestati šungiiti kaheks fraktsiooniks ja kasutati filterkolonni täidisena. Jämeda- ja peenfraktsiooni osakeste suurused olid vastavalt 2-3 cm ja < 1 mm. Siin tuleb mainida, et

fraktsioonide granulomeetria ei olnud selle uuringu raames ette nähtud ning osakeste suurused on toodud visuaalse hinnangu alusel.

Töö eesmärgiks oli testida uuritavat materjali samadel tingimustel nagu tehti katseid ka teiste materjalidega nt tseoliidiga või liivaga. See annab ammendava ülevaate lugejale šungiidi eelistest ja puudustest.

1. Põhjavee proovivõtt, analüüsid ja analüüsimetoodikad

Põhjavee proov (40 L) oli võetud 17.04 Viimsi valla puurkaevust Cm-V veekiht (Pilt 1), mis asub antud piirkonnas 82-124 m sügavusel. See veekiht sisaldab looduslikke radionukliide. Sellele veele on iseloomulik Ra-228 ja Ra-226 isotoopide sisaldused. Keskmise indikatiivdoos on 0,31 mSv/aastas, mis ületab määrukes [3] ülempiiri (0,1 mSv/aastas) 3 korda.



Pilt 1. Põhjavee proov

Lisaks toodule esinevad selles põhjavees mangaan (Mn), raud (Fe) ja ammoonium (NH_4^+), mille kontsentratsioonid ületavad samuti määrukes esitatud norme [3].

Vahetult pärast proovi võtmist teostati veeanalüüse. Vees määrati Mn, Fe ja NH_4^+ kontsentratsioonid fotomeetriliste meetoditega spektrofotomeetri abil (Thermo Electron Corporation, Beverly, USA). Kõik analüüsid olid teostatud 3 paralleeliga (Pilt 2).



Pilt 2. Mn, Fe ja NH_4^+ spektrofotomeetriline määramine

Raua määramiseks kasutati *o*-fenantroliini meetodit [7], kus määrati raua ja *o*-fenantroliini kompleksi valguse neelduvust lainepikkusel $\lambda = 492$ nm. Mangaani määrati kasutades 1-(2-püridilaso)-2naftool meetodit [8] lainepikkusel $\lambda = 560$ nm. Ammooniumi määrati lainepikkusel $\lambda = 655$ nm, mis oli adapteeritud J. Reardonit et al. uuringust [9].

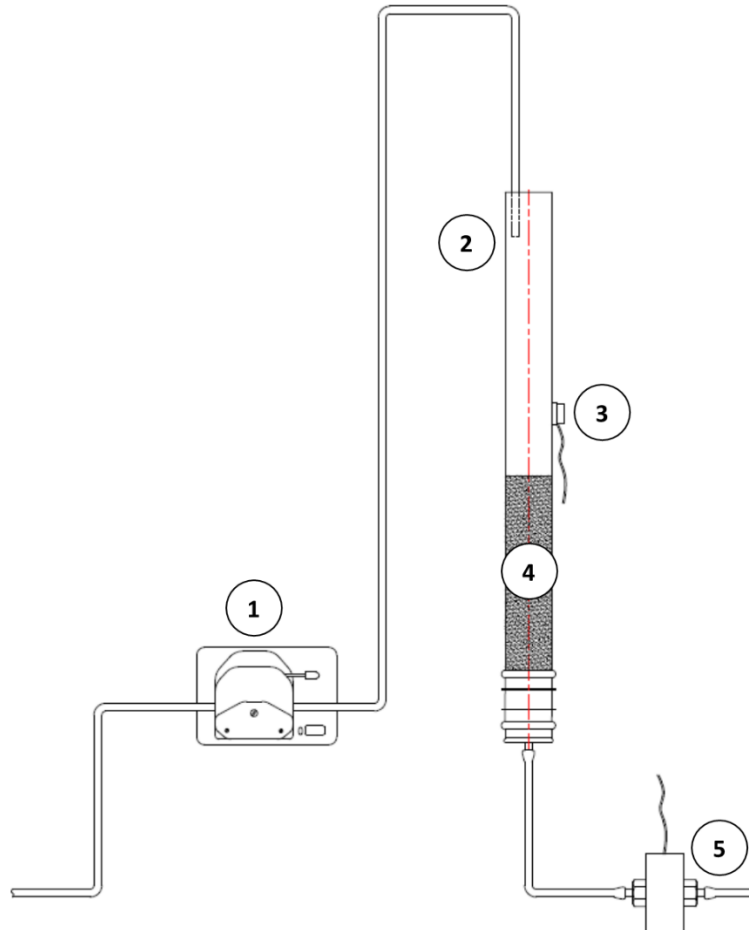
Ra-226 ja Ra-228 isotoope analüüsiti akrediteeritud metoodikaga (M601: Raadiumi isotoopide aktiivsuse kontsentratsioonide määramine vees gammaspetsimeetrisel mõõtemetodil) Tartu Ülikooli katsekojas. TÜ katsekoda vastab EN ISO/IEC 17025:2005 nõuetele kui katselabor keemiliste analüüside, töökohastatavate mõõtmiste, meditsiiniseadmete katsetuste ja gammaspetsimeetria valdkonnas (Eesti akrediteerimiskeskuse tunnistuse nr L1511, kehtivus 02.11.2018)

2. Katsekäik

2.1 Filtersüsteemi ehitus

Antud töös kasutati filterkolonni sisediameetriga $d = 44$ mm ja pikkusega $L = 400$ mm (Pilt 3). Uuritavat vett pumbati peristaltilise pumba (Masterflex L/S, USA) abil. Vedeliku tase kolonnis hoiti konstantsena kontaktivaba sensori abil, ehk veetase oli ca 50 mm

filtritaidise servast. Sõltuvalt sensori signaalist opereeris programmeeritav mikrokontroller releemoodulit, mis tegi magnetklapi kinni/lahti või lülitas pumba sisse/välja. Saadud vett koguti vastuvõtu kanistri ja saadeti seejärel TÜ katsekotta Ra-226 ja Ra-228 määramiseks. Fe, Mn, NH_4^+ analüüse teostati kohapeal.

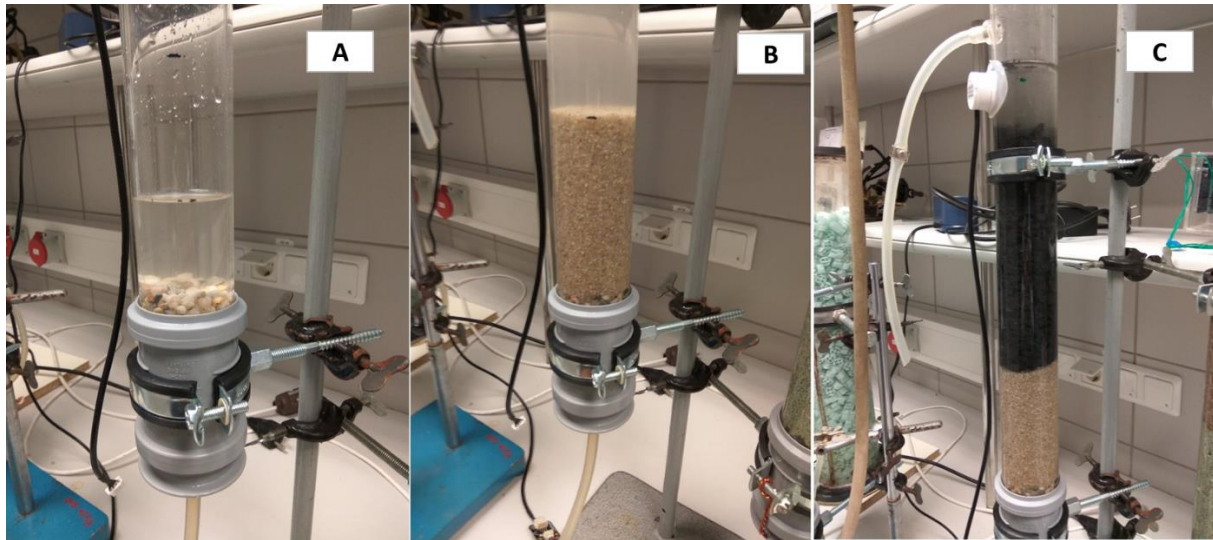


Pilt 3. Filtrimisüsteemi skemaatiline joonis:

1 – peristaltiline pump; 2 – filterkolonn; 3 – kontaktivaba vedelikusensor; 4 – filtritaidis; 5 – magnetklapp.

2.2 Kolonni täitmine ja filtrimisprotsess

Enne šungiidi täitmist valmistati filterpõhi, mis koosnes 60 mm kruusa kihist kolonni põhjas ja 100 mm liivakihist keskel (Pilt 4). Liivakiht takistas šungiidi tolmu sattumist filtreeritud vette ja kruusakiht täitis filtrimissüsteemi toetavat rolli. Antud kombinatsioon on laialdaselt kasutatav nii olme- kui ka reovee filtrimissüsteemides [10]. Käesoleva liiva- ja kruusakihtide paksus ning nende vahetegur olid optimaalsed peenosakeste (40 – 100 μm) filtrimiseks. Selle efektiivsus oli eelnevalt kontrollitud teiste projektide raames.



Pilt 4. Filterkolonni täitmine:

A – kruusakiht; B – liivakiht; C – šungiit.

Seejärel täideti kolonn šungiidiga. Jäme- ja peenfraktsiooni kihi paksused olid vastavalt 180 ja 60 mm (Tabel 2). 180 mm paksus oli võetud kogemusest tseoliidikatsetes, kus tseoliit mängis samuti radiumi isotoopide ärastuses rolli. Paraku tekkisid šungiidi peenfraktsiooniga probleemid, ehk 60 mm kihi paksusega langes drastiliselt filtri läbilaskvus 2,7 mL/min-ni, mis oli oluliselt väiksem kui etteplaneeritud veekulu ($Q = 100$ mL/min). Otsustati jätkata peenfraktsiooni katsetega ja pikendati katse kestvust 24 tunnini, et koguda analüüsiks vajalik veekogus (2 – 2,5 L). Jäme- ja peenfraktsioonil oli filtri läbilaskvus suurem kui 100 mL/min ja sellega seoses reguleeriti veetase kolonnis vastava magnetklapiga (Pilt 3), et vältida kolonni tühjenemist.

Siin tasuks mainida, et peenfraktsiooniga katsetes tuli alguses filtrist kollakas-pruun vesi (Pilt 5). Umbes 12 t pärast on aga vesi muutunud visuaalselt läbipaistvaks.

Tabel 2. Kolonni parameetrid

Fraktsioon	Kihi paksus (L), mm	Kihi mass (m), g	Veevool (Q), mL/min	Kontaktaeg (EBCT), min
jäme	180	280	100	2,7
peen	60	116	2,7	34

Filtrimissüsteemide kirjeldamisel opereeritakse tihti peale tühja kihi kontaktajaga (ingl. Empty Bed Contact Time, **EBCT**). See on aeg, mille jooksul on vesi kontaktis filtermaterjaliga kui eeldada, et vesi voolab läbi kolonni konstantse voolukiirusega. See parameeter arvutatakse võrrandi 1 abil. Tööstusmastaabis varieerub EBCT sõltuvalt sorbendi

tüübist ja sorbeeriva aine omadustest. Aktiveeritud söe kolonnide kasutamisel on EBCT väärtused kloori, lenduvate orgaaniliste ühendite ja vesiniku sulfiidi jaoks vastavalt 2, 7 ja 4 min [11].

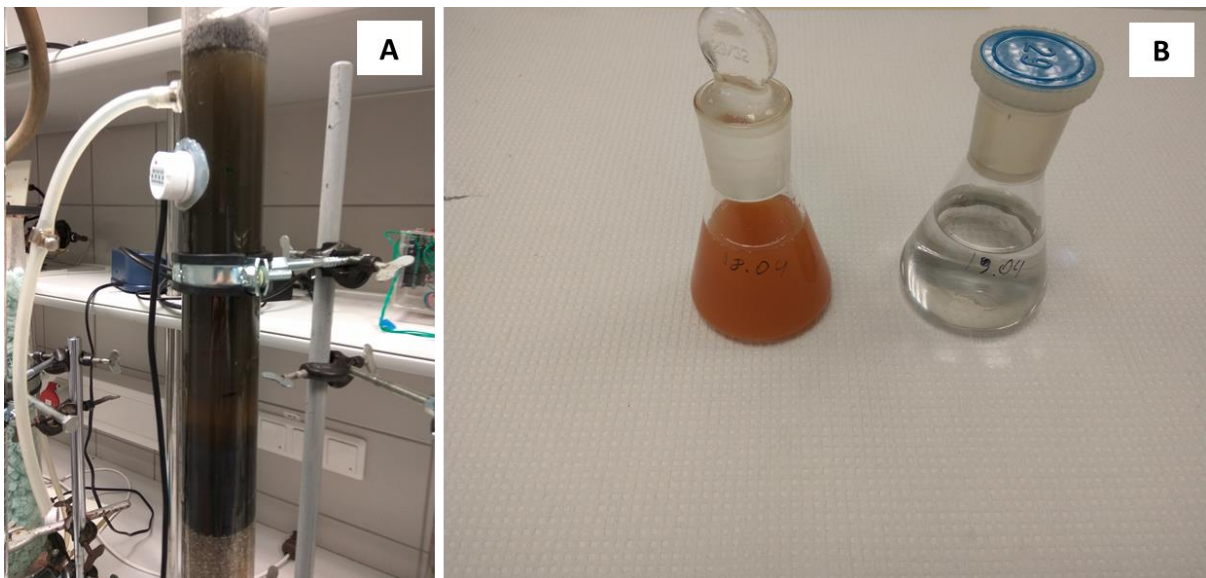
$$EBCT = \frac{V}{Q} \quad (1)$$

Kus EBCT – tühja kihi kontaktaeg, min

V – kihi maht, mL

Q – veekulu, mL/min

Tabelist 2 on näha, et jämefraktsiooni EBCT on 2,7 min ning peenfraktsioonil on see oluliselt pikem filtri ummistumise tõttu, ehk 34 min.



Pilt 5. Katsed šungiidi peenfraktsiooniga:

A – ummistunud filter; B – vesi filtrist katse alguses ja 12 t pärast

3. Raadiumi isotoopide aktiivsus toor ja töödeldud vees

TÜ katsekoja analüüsitulemused on toodud tabelis 3. Tulemuste kõrval esitab analüütiline labor ka kasutatud analüüsi laiendmääramatus (ingl. expanded uncertainty) U koos katteteguriga k. See on iga akrediteeritud labori kvaliteeditagamise vahend. Kui $k = 2$, siis saadud tulemus on usaldatavusega ca 95,4%. Teisisõnu asub **tõeline väärtus** 95% tõenäosusega vahemikus **väärtus** $\pm U$. Tabelis 3 esitatud tulemuste alusel võib näidata

raadiumi isotoopide eemaldumisefektiivsust diagrammil (Pilt 6). Isotoopide eemaldumine on arvatud valemi 2 abil.

$$eemaldumise\% = 100\% \times \frac{A_{alg} - A_{töõdeldud}}{A_{alg}}$$

Kus A_{alg} – isotoobi aktiivsus algproovis (töötlemata põhjavesi)

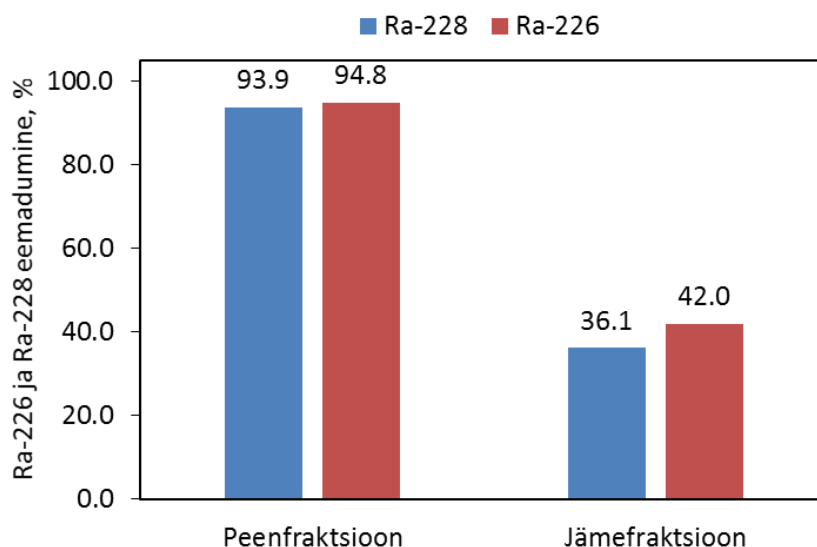
$A_{töõdeldud}$ – isotoobi aktiivsus töödeldud proovis

Diagrammilt on näha, et Ra-228 eemaldumise efektiivsus peenfraktsiooniga ja jämefraktsiooniga on vastavalt 93,9 ja 36,1% ning Ra-226 korral on vastavalt 94,8 ja 42,0, kusjuures peenfraktsiooni korral võib eemaldumine olla isegi suurem kui arvatud 93,9 ja 94,8%, kuna saadud aktiivsused on alla seadme määramispiiri (<0,021), mis oli pandud valemisse 2.

Tabel 3. Ra-226 ja Ra-228 isotoopide aktiivsused

Proovi kood	Spekter	Kirjeldus	Proovivõtu kuupäev	Ra-226 [Bq/kg]		Ra-228 [Bq/kg]	
				väärtus	U, k=2	väärtus	U, k=2
18-047	ma-6533	Algproov	25.04.18	0,269	0,032	0,343	0,041
18-048	ma-6534	Peenfraktsioon	25.04.18	<0,014	-	<0,021	-
18-049	ma-6535	Jämefraktsioon	25.04.18	0,156	0,027	0,219	0,047

-vastav parameeter on alla määramispiiri, ei pea esitama



Pilt 6. Ra-228 eemaldumise % põhjaveest kasutades šungiiti.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] M. Forte, L. Bagnato, E. Caldognetto, S. Risica, F. Trotti, R. Rusconi, Radium isotopes in Estonian groundwater: measurements, analytical correlations, population dose and proposal for a monitoring strategy, *J. Radiol. Prot.* 30 (2010) 761-780.
- [2] Twinning light Project EE06-IB-TWP-ESC-03, Estimation of concentrations of radionuclides in Estonian ground waters and related health risk. [WWW] <http://www.terviseamet.ee/keskkonnatervis/vesi/projektid/tf-radionukliidide-projekt.html>
- [3] Sotsiaalministri 31. juuli 2001.a. määrus nr. 82 „Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid“. *RTL* 2001, 100, 1369. [WWW] <https://www.riigiteataja.ee/ert/act.jsp?id=13194374>
- [4] World Health Organization. Guidelines for Drinking-water Quality. Third edition, Volume 1, Recommendations, World Health Organization, Geneva, 2004.
- [5] Nõukogu direktiiv 98/83/EÜ, 3. november 1998, olmevee kvaliteedi kohta. [WWW] <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31998L0083:ET:HTML>
- [6] US EPA (United States Environmental Protection Agency), Radionuclides in drinking water. Treatment options: Overview. [WWW] https://cfpub.epa.gov/safewater/radionuclides/radionuclides.cfm?action=Rad_Treatment
- [7] Merck, E. The Testing of Water. Darmstadt, Germany, MERCK, 9th ed., 1974. pp. 108-110.
- [8] K. Goto, S. Taguchi, Y. Fukue, K. Ohta, Spectrophotometric determination of manganese with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and a non-ionic surfactant, *Talanta* 24 (1977) 752-753.
- [9] J. Reardon, J.A. Foreman, R.L. Searcy, New reactants for the colorimetric determination of ammonia, *Clin. Chim. Acta*, 14 (1966) 403-405.
- [10] T.H.Y. Tebbutt, Principles of water quality control, Vol. 5.
- [11] TU Delft, Open course ware, [WWW] <https://ocw.tudelft.nl/>

LISA

Käesoleva uurimistöö raames olid ka määratud Fe, Mn ja NH_4^+ kontsentratsioonid. Kõik tulemused on esitatud aritmeetilise keskmisena 3-st paralleelist (Tabel 4).

Tabel 4. Fe, Mn ja NH_4^+ analüüsitulemused

Veetüüp	üld Mn, mg/L	üld NH_4^+, mg/L	üld Fe, mg/L
Toorvesi	0,111	0,491	0,213
Jämefraktsioon	0,078	0,470	0,121
Peenfraktsioon	0,333	0,346	6,725