

# Prisustvo i rizici <sup>226</sup>Ra u prirodnim vodama

---

Žibert, Jasna

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:159:284171>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International](#)/[Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2020.

Jasna Žibert 1308/USH

# **Prisustvo i rizici $^{226}\text{Ra}$ u prirodnim vodama**

Rad je izrađen u Laboratoriju za toksikologiju na Zavodu za kemiju i biokemiju Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom dr. sc. Ivane Kmetič, izv. prof. Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu te uz neposredno vodstvo dr. sc. Tomislava Bituha, višeg znanstvenog suradnika iz Jedinice za zaštitu od zračenja Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada u Zagrebu.

Zahvaljujem se dr. sc. Tomislavu Bituhu, višem znan. sur. što mi je omogućio izradu eksperimentalnog dijela diplomskog rada na Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada i izv. prof. dr. sc. Ivani Kmetič što mi je omogućila izradu diplomskog rada u Laboratoriju za toksikologiju te na njihovim stručnim savjetima, znanju, strpljenju i pružanoj podršci pri izradi ovog diplomskog rada.

Također posebno hvala Kseniji na neizmjernom razumijevanju i podršci tijekom cijelog studiranja.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu  
Prehrambeno-biotehnološki fakultet  
Zavod za kemiju i biokemiju  
Laboratorij za toksikologiju

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

### Prisustvo i rizici $^{226}\text{Ra}$ u prirodnim vodama

*Jasna Žibert, 1308/USH*

**Sažetak:** Jedan od izvora prirodne radioaktivnosti kojoj je čovjek izložen je prirodna voda.  $^{226}\text{Ra}$  je prirodan radionuklid, alfa emiter čija se razina u vodi kontinuirano prati zbog toksikološkog djelovanja alfa čestica koje nastaju raspadom  $^{226}\text{Ra}$  na organizam. Nakon oralnog unosa  $^{226}\text{Ra}$  putem pitke vode toksikokinetika je slična putu kalcija u organizmu i taloži se u kostima. U kostima raspadom  $^{226}\text{Ra}$  emitiraju se alfa čestice koje imaju negativan učinak na okolne stanice te moguća krajnja posljedica izloženosti ovakvom tipu zračenja je razvoj karcinoma kosti, posebno osteogenog sarkoma. U ovom radu, koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  određena je u uzorcima vodovodne vode, vode iz cisterna, rijeka, te voda iz mineralnih i termalnih izvora. Korištena je radiokemijska separacija  $^{226}\text{Ra}$ , taloženjem s  $\text{BaSO}_4$  dok je aktivnost mjerena alfa brojačem. Dobivene koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u različitim uzorcima prirodnih voda kretale su se od  $3 \text{ Bq m}^{-3}$  u cisternoj vodi do  $8990 \text{ Bq m}^{-3}$  u termalnoj vodi. Uzimajući u obzir učestalost konzumacije različitih tipova prirodnih voda izračunate su ukupne efektivne doze za sve uzorke koje su u skladu s nacionalnim propisima ( $0,1 \text{ mSv god.}^{-1}$ ). Za uzorke vodovodne vode, vode iz cisterna, rijeka i mineralnih voda ukupna efektivna doza kretala se od  $0,32$  do  $90,94 \mu\text{Sv god.}^{-1}$ , odnosno za termalne vode od  $0,81$  do  $70,48 \mu\text{Sv}$  unutar 4 tjedna.

**Ključne riječi:**  $^{226}\text{Ra}$ , alfa zračenje, voda, radioaktivnost, doza

**Rad sadrži:** 51 stranica, 14 slika, 3 tablica, 48 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u:** Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

**Mentor:** Izv. prof. dr. sc. Ivana Kmetič

**Neposredni voditelj:** Dr. sc. Tomislav Bituh, viši znan. sur., Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

**Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:**

1. Doc. dr. sc. Teuta Murati
2. Izv. prof. dr. sc. Ivana Kmetič
3. Dr. sc. Tomislav Bituh, viši znan. sur., Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb
4. Prof. dr. sc. Ksenija Durgo (zamjena)

**Datum obrane:** 21. srpnja 2020.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb  
Faculty of Food Technology and Biotechnology  
Department of Chemistry and Biochemistry  
Laboratory for Toxicology

**Scientific area:** Biotechnical Sciences

**Scientific field:** Food Technology

### Concentrations and risk assessment of $^{226}\text{Ra}$ in natural waters

*Jasna Žibert, 1308/USH*

**Abstract:** One of the sources of exposure to natural radioactivity for humans is natural water.  $^{226}\text{Ra}$  is a natural radionuclide, an alpha emitter which level is continuously monitored in water because of toxicological effect of alpha rays on organism which are a by-product of  $^{226}\text{Ra}$  decay. Following oral administration *via* drinking water, the toxicokinetics of  $^{226}\text{Ra}$  is similar to the calcium pathway in the body and it could be deposited into the bone. Being an  $\alpha$  particles-emitting radionuclide, the  $^{226}\text{Ra}$  irradiates bone surface-lining cells and has resulted in an excess incidence of carcinoma, in particular osteogenic sarcomas. Activity concentration of  $^{226}\text{Ra}$  is determined in samples of tap water, water from cisterns, rivers, mineral and thermal water.  $^{226}\text{Ra}$  is radio-chemically separated from water by precipitation using  $\text{BaSO}_4$  and the activity is measured by alpha counting. Activity concentrations of  $^{226}\text{Ra}$  in different samples ranged from  $3 \text{ Bq m}^{-3}$  in water from cistern to  $8990 \text{ Bq m}^{-3}$  in thermal water. For different types of natural water, taking into account the different uptakes, total effective doses were assessed and the results were in compliance with national regulations ( $0.1 \text{ mSv y}^{-1}$ ). For samples of tap water, water from cisterns, rivers and mineral waters effective dose was in the range  $0.32 - 90.94 \mu\text{Sv y}^{-1}$ , whereas for thermal waters it ranged from  $0.81 - 70.48 \mu\text{Sv}$  for a period of 4 weeks.

**Keywords:**  $^{226}\text{Ra}$ , alpha radiation, water, radioactivity, dose

**Thesis contains:** 51 pages, 14 figures, 3 tables, 48 references

**Original in:** Croatian

**Graduate Thesis in printed and electronic (pdf format) version is deposited in:** Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb.

**Mentor:** PhD. Ivana Kmetič, Associate professor

**Technical support and assistance:** PhD. Tomislav Bituh, Senior research associate, Institute for Medical Research and Occupational Health, Zagreb

#### Reviewers:

1. PhD. Teuta Murati, Assistant professor
2. PhD. Ivana Kmetič, Associate professor
3. PhD. Tomislav Bituh, Senior research associate, Institute for Medical Research and Occupational Health, Zagreb
4. PhD. Ksenija Durgo, Full professor (substitute)

**Thesis defended:** 21 July 2020

## Sadržaj

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>	<b>2</b>
2.1. IZVORI ZRAČENJA .....	2
2.2. TEORIJA RADIOAKTIVNOG RASPADA.....	3
2.3. DJELOVANJE IONIZIRAJUĆEG ZRAČENJA.....	5
2.3.1 Utjecaj ionizirajućeg zračenja na organizam.....	5
2.3.2 Utjecaj ionizirajućeg zračenja na stanice.....	7
2.4. RADIJ U ORGANIZMU ČOVJEKA .....	9
2.4.1 Metabolizam radija.....	9
2.4.2 Radij u kostima.....	10
2.4.3 Ovisnost starosti organizma i akumulacije $^{226}\text{Ra}$ .....	11
2.4.4 Razvoj karcinoma kao posljedica izloženosti radiju .....	12
2.5. MODELI DOZA-ODGOVOR .....	14
2.6. RAZLIKE U EFEKTIVNOJ DOZI $^{226}\text{Ra}$ PO DOBNIM SKUPINAMA .....	16
2.7. DOSPIJEĆE $^{226}\text{Ra}$ U VODU.....	18
2.7.1 Antropološki utjecaj dospijuća $^{226}\text{Ra}$ u vodu.....	19
2.8. METODE ODREĐIVANJA RADIONUKLIDA U VODI.....	20
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>21</b>
3.1. MATERIJALI .....	21
3.2. KEMIČALIJE .....	23
3.3. APARATURA.....	23
3.4. METODA RADA.....	24
3.4.1 Priprema uzorka.....	24
3.4.2 Priprema otopina .....	25
3.4.3 Postupak .....	25
3.4.4 Alfa spektrometar .....	26
3.5. IZRAČUN PARAMETARA.....	27
3.5.1 Izračun koncentracije aktivnosti $^{226}\text{Ra}$ .....	27
3.5.2 Procjena mjerne nesigurnosti .....	28
3.5.3 Procjena ukupne efektivne doze za čovjeka .....	30
3.5.4 Izračun parametra za procjenu indikativne doze .....	31
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>32</b>
4.1. KONCENTRACIJA AKTIVNOSTI $^{226}\text{Ra}$ U VODOVODNOJ VODI I VODI IZ CISTERNA .....	34
4.2. KONCENTRACIJA AKTIVNOSTI $^{226}\text{Ra}$ U RIJEKAMA .....	36



4.3.	KONCENTRACIJA AKTIVNOSTI $^{226}\text{Ra}$ U MINERALNIM VODAMA.....	37
4.4.	KONCENTRACIJA AKTIVNOSTI $^{226}\text{Ra}$ U TERMALNIM VODAMA .....	38
4.5.	PROCJENA IZLOŽENOSTI $^{226}\text{Ra}$ PUTEM PITKE VODE.....	40
<b>5.</b>	<b>ZAKLJUČCI .....</b>	<b>46</b>
<b>6.</b>	<b>LITERATURA .....</b>	<b>47</b>

# 1. UVOD

Ljudi su konstantno izloženi zračenju iz vanjskih i unutarnjih izvora inhalacijom i oralnim unosom hrane i vode. Prirodni radionuklidi prisutni su u zemljinoj kori i procesom ispiranja vodom dospijevaju u podzemne i površinske vode (Rožmarić i sur., 2012).

$^{226}\text{Ra}$  je dugoživi radionuklid koji pripada skupini radionuklida koji se prirodno pojavljuju u okolišu (L'Annunziata, 2012). Najveći potencijal za unos  $^{226}\text{Ra}$  u organizam čovjeka je putem vode (Scott, 2014). Kako bi se utvrdilo predstavlja li razina radionuklida u okolišu opasnost po zdravlje, u primjeni je njihovo kontinuirano praćenje. Izloženost radionuklidima iz okoliša prati se određivanjem radionuklida u zemlji, zraku, vodi i u različitoj hrani poput mlijeka i mesa (Fesenko i sur., 2014). Mjera izloženosti pozadinskom zračenju pretežito ovisi o geografskoj lokaciji odnosno o geologiji regije (Scott, 2014). Kvaliteta i sigurnost vode koja je namijenjena za ljudsku potrošnju osigurava se praćenjem razine radionuklida u vodi (Rožmarić i sur., 2012). Propisane su maksimalne dopuštene granice za različite kontaminante u pitkoj vodi uključujući  $^{226}\text{Ra}$  (Locey, 2005). Određivanje prirodne radioaktivnosti pitke vode je važno s aspekta očuvanja ljudskog zdravlja.  $^{226}\text{Ra}$  kao zemnoalkalijski metal ima slična kemijska svojstva kao kalcij i ugrađuje se u kostur čovjeka (Vasile i sur., 2015). Biološki odgovor na ionizirajuće zračenje ovisi o vrsti zračenja, izloženom tkivu i organu, ukupnoj primljenoj dozi i učestalosti doze (Ray, 2017).

U ovom radu odredit će se koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u uzorcima vodovodne vode, vode iz cisterna, rijeka, mineralnih i termalnih voda. Pritom će se koristiti metoda radiokemijske separacije  $^{226}\text{Ra}$  taloženjem s  $\text{BaSO}_4$ , a za mjerenje aktivnosti koristiti će se alfa brojanje.

Iako se ne očekuju povišene koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u odnosu na očekivane, praćenje stanja radioaktivnosti u okolišu, a time i vodama, nužno je kako bismo imali referentne vrijednosti u slučaju eventualnih povišenih koncentracija.

Izračunat će se indikativna doza temeljem koje će se odrediti u kojim uzorcima je povišena koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$ . Doza zračenja koju čovjek primi konzumacijom pitke vode utvrditi će se računanjem ukupne efektivne doze za pojedine uzorke.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. IZVORI ZRAČENJA

Radionuklidi su nestabilni atomi čiji raspad prati emitiranje energije u obliku ionizirajućeg zračenja. Radionuklidi koji se prirodno pojavljuju na Zemlji podijeljeni su u dvije kategorije: kozmogeni i primordijalni (Fesenko i sur., 2014). Kozmogeni radionuklidi kontinuirano nastaju u Zemljinoj atmosferi interakcijom kozmičkih zraka i atoma prisutnih u atmosferi. Kozmičke zrake djeluju na jezgru atoma prisutnih plinova (dušik, kisik, argon i dr.) uslijed čega dolazi do njene fragmentacije i nastanka radionuklida poput  $^3\text{H}$ ,  $^7\text{Be}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$  i  $^{36}\text{Cl}$  (L'Annunziata, 2012).

Primordijalni radionuklidi prisutni su od nastanka planeta te ih je danas još uvijek moguće detektirati zbog njihovog dugog vremena poluraspada. Izuzev  $^{238}\text{U}$ ,  $^{40}\text{K}$  i  $^{87}\text{Rb}$ , primordijalni radionuklidi nisu značajni jer je njihova zastupljenost u okolišu niska (Fesenko i sur., 2014).

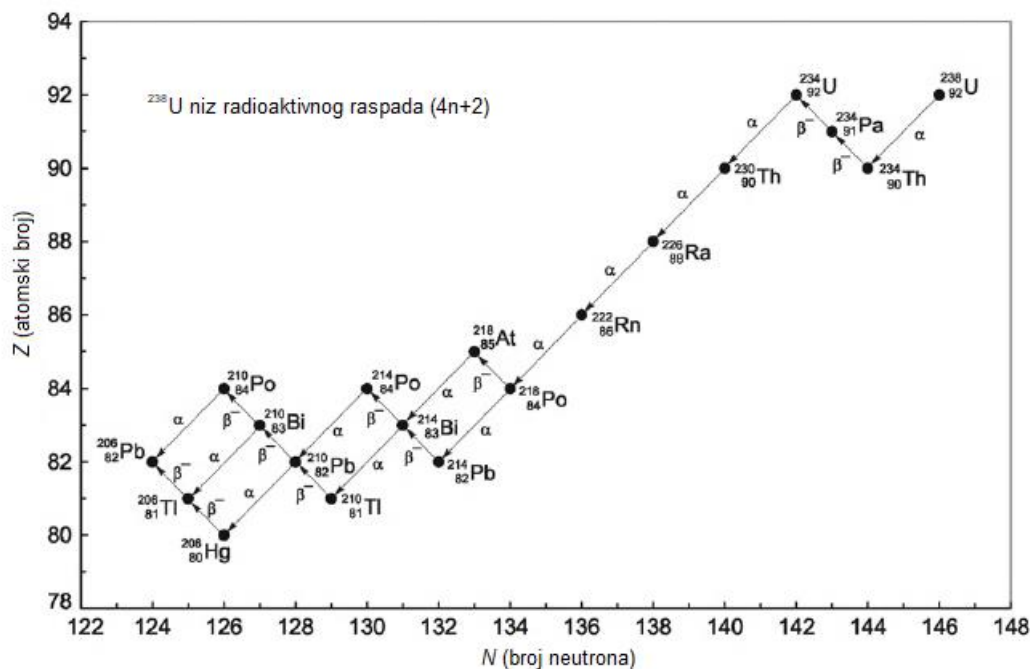
Oko nas su prisutni i radionuklidi koji su nastali uslijed djelovanja čovjeka tzv. antropogeni radionuklidi. Antropogenim djelovanjem nastaju radionuklidi iz stabilnih izotopa koji se primjenjuju u nuklearnoj medicini, nuklearnim elektranama, istraživačkim laboratorijima i sl. (Fesenko i sur., 2014).

Glavnina detektiranog prirodnog zračenja koje je prisutno na Zemlji potječe od radionuklida koji nastaju jednim od triju prirodnih niza raspada (Fesenko i sur., 2014).

Lanac radioaktivnog raspada čini niz radionuklida koji nastaju alfa ili beta raspadom. Prvi radionuklid u lancu je roditeljski, a svaki sljedeći u lancu je potomak prethodnog radionuklida (Fesenko i sur., 2014). Tri prirodna niza radioaktivnog raspada su: torijev niz ( $^{232}\text{Th}$ ), uranijev niz ( $^{238}\text{U}$ ) i aktinijev niz ( $^{235}\text{U}$ ). U svakom nizu nastaju radionuklidi s različitim vremenom poluraspada, a konačan produkt sva tri niza radioaktivnih raspada je stabilan izotop olova ( $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$  i  $^{207}\text{Pb}$  redom). Iako neki od njih imaju vrijeme poluraspada u trajnosti od nekoliko sekundi ili minuta, danas su prisutni na Zemlji uslijed postignute ravnoteže između dugoživućeg roditeljskog radionuklida i kratkoživućeg potomka radionuklida (L'Annunziata, 2012).

U usporedbi s roditeljskim, primordijalnim radionuklidima radionuklidi koji nastaju u nizu radioaktivnog raspada imaju kraće vrijeme poluraspada stoga značajno doprinose dozi zračenja kojoj su ljudi izloženi.  $^{226}\text{Ra}$  je jedan od takvih radionuklida, a pripada uranijevom nizu raspada

koji je prikazan na slici 1. Njegova prisutnost je povezana s različitim tipovima stijena i geološkim formacijama kao što su uranijeve rude (Fesenko i sur., 2014).



Slika 1. Uranijev niz raspada (prema L'Annunziata, 2012).

Više od 80 % zračenja kojem je izložena prosječna osoba prirodnog je podrijetla. To zračenje nazivamo pozadinsko zračenje. Procijenjena vrijednost primljene efektivne doze zračenja uslijed pozadinskog zračenja je na godišnjoj razini oko 3 mSv. Glavnina doze zračenja je primljena udisajem radionuklida (2 mSv), a ostatak primljene doze zračenje potječe od raspada radionuklida prisutnih u tijelu (0,4 mSv), zračenja kojeg emitira Zemlja (0,28 mSv) te zračenja koje dolazi iz svemira (0,27 mSv). Ostalih 20 % zračenja koju prosječna osoba primi, antropogenog je podrijetla (Scott, 2014).

## 2.2. TEORIJA RADIOAKTIVNOG RASPADA

Radioaktivnost je emisija zračenja koje potječe od spontanog raspada nestabilne jezgre atoma ili uslijed nuklearne reakcije. Pritom dolazi do emisije elementarnih čestica (alfa čestice, beta čestice) i često je praćeno emisijom gama elektromagnetskih valova – fotona (L'Annunziata, 2012; Hrvatska enciklopedija, 2020).

Ključni događaj za radioaktivan nuklid je transformacija jezgre nuklida u jezgru različitu od početne što je definirano kao radioaktivan raspad (Scott, 2014).

Aktivnost je broj nuklearnih transformacija (transformacija jezgre) u određenom vremenu. Stara mjerna jedinica aktivnosti je Curie (Ci) koja je jednaka  $3,7 \cdot 10^{10}$  nuklearnih transformacija po sekundi. SI jedinica je Becquerel (Bq) koji je ekvivalentan jednoj nuklearnoj transformaciji po sekundi (Scott, 2014).

Zakon radioaktivnoga raspada statistički opisuje koliko će se radioaktivnih atomskih jezgara raspasti u nekom uzorku radioaktivne tvari u određenom vremenskom intervalu. Broj raspadnutih jezgri ovisi o početnom broju radioaktivnih jezgara  $N_0$ , promatranom vremenu raspadanja  $t$  i vremenu poluraspada  $T$ : tako da je  $N = N_0 2^{(-t/T)}$ . Može se izraziti i s pomoću konstante raspada  $\lambda = (\ln 2)/T$  kao  $N = N_0 e^{-\lambda t}$ . Nestabilna atomska jezgra (nastala prirodno ili proizvedena) može emitirati gama-zračenje i/ili čestice: elektrone ili pozitrone (beta-zračenje) praćene neutrinima i jezgre helija (alfa-zračenje).

Alfa raspad je proces radioaktivnog raspada roditeljskog atoma prilikom kojeg jezgra atoma emitira alfa česticu. Alfa čestica je strukturno istovjetna jezgri atoma helija odnosno sastoji se od dva protona i dva neutrona (L'Annunziata, 2012; Scott, 2014). Alfa čestice su produkti raspada radionuklida poput radija, torija, uranija i plutonija (Scott, 2014). Energija alfa čestica može biti od 4 do 10 MeV ovisno o radionuklidu. Vrijeme poluraspada radionuklida može biti od nekoliko mikro sekunde do  $10^{10}$  godina. Radionuklidi koji emitiraju alfa čestice s niskom energijom imaju dugo vrijeme poluraspada, dok oni radionuklidi koji emitiraju alfa čestice s visokom energijom karakterizira kratko vrijeme poluraspada (L'Annunziata, 2012).

Beta raspad označava radioaktivni raspad pri kojem dolazi do promjene u atomskom broju ( $Z$ ) dok maseni broj ( $A$ ) ostaje nepromijenjen. Postoje tri tipa beta raspada: emisija negatrona ( $\beta^-$ ; emisija negativne beta čestice ili elektrona iz jezgre), emisija pozitrona ( $\beta^+$ ; emisija pozitivne beta čestice ili pozitrona iz jezgre) te elektronski uhvat (jezgra apsorbira jedan elektron K elektronske ljuske) (L'Annunziata, 2012).

Gama zrake ili fotoni visoke energije nastaju iz jezgre atoma kad jezgra atoma iz pobuđenog stanja prelazi u niže, stabilnije energijsko stanje. Oslobođanjem alfa čestice iz nestabilne jezgre atoma može nastati nestabilan potomak u pobuđenom stanju. Povratak u osnovno stanje prati emisija energije u obliku elektromagnetskog gama zračenja (L'Annunziata, 2012).

## 2.3. DJELOVANJE IONIZIRAJUĆEG ZRAČENJA

Energija koja je povezana sa zračenjem može biti prenijeta na tvar. Prijenos energije može uzrokovati gubitak elektrona iz orbitale atoma što rezultira nastankom iona. Takav tip zračenja koji rezultira nastankom iona naziva se ionizirajuće zračenje (Scott, 2014). Dva su tipa ionizirajućeg zračenja: elektromagnetsko (fotonsko) i čestično (korpuskulno). Čestice ionizirajućeg zračenja uključuju alfa čestice i beta čestice dok ionizirajuće elektromagnetsko zračenje čine X i gama zrake (Scott, 2014). Ionizirajuće zračenje sastoji se od elektromagnetskih valova (gama zrake) ili čestica (alfa i beta) koje imaju sposobnost izbaciti elektron iz elektronskog oblaka atoma što rezultira nastankom iona (Harley, 2009; Ray, 2017).

Čestica ionizirajućeg zračenja, prolazeći kroz tvar, predaje energiju na nasumičan i neuniforman način. Predana energija uzrokuje nastanak pozitivno i negativno nabijenih molekula i atoma (ionski parovi) na putu prolaska čestice ionizirajućeg zračenja. Gustoća nastalih ionskih parova proporcionalna je prosječnoj predanoj energiji po jedinici dužine puta kojeg prijeđe čestica zračenja. Ona ovisi o vrsti čestice koja ima sposobnost ionizacije i o mediju kroz koji čestice ionizirajućeg zračenja prolazi. Alfa čestice nastale raspadom  $^{226}\text{Ra}$  prolazeći kroz medij uzrokuju nastanak 3700 iona po  $\mu\text{m}$  (Scott, 2014).

Alfa čestice mogu predati energiju atomu putem dva mehanizma: ionizacijom ili elektronskom eksikacijom (L'Annunziata, 2012). Zbog dvostrukog naboja imaju veliku moć ionizacije, ali zbog njihove velike mase sposobnost prodora kroz tvari im je mala (L'Annunziata, 2012; Scott, 2014).

Za razliku od čvrstih i tekućih tvari, kroz plinovitu tvar alfa čestice putuju na većoj udaljenosti, no istovremeno je manji broj mogućih sudara sa česticama plina. Procijenjena udaljenost koju može prijeći alfa čestica koja sadrži 5,5 MeV kroz zrak je 4 cm (L'Annunziata, 2012). U vodenom mediju doseg alfa čestica je 20-100  $\mu\text{m}$  dok je u krutim tvarima 25-40  $\mu\text{m}$  (EPA, 1990). Kod čvrstih i tekućih tvari gustoća čestica je veća i posljedično je udaljenost koju alfa čestice prijeđu manja, no veći je broj ostvarenih sudara (L'Annunziata, 2012).

### 2.3.1 Utjecaj ionizirajućeg zračenja na organizam

Radiotoksikologija je poddisciplina toksikologije koja opisuje vezu između izloženosti zračenju i učinka primljene doze zračenja na biološku jedinku (Scott, 2014).

„*Radium dial painters*“ je jedan od četiri slučaja iz kojih se ocjenjuju učinci ionizirajućeg zračenja na ljudsko zdravlje. Riječ je o grupi radnika među kojima su većinom bile žene (od

kuda potječe naziv „*Radium girls*“) koje su premazivale kazaljke instrumenata koristeći boju koja je sadržavala  $^{226}\text{Ra}$  (zbog efekta luminiscencije). Tijekom rada, oralnim putem unosila se velika količina  $^{226}\text{Ra}$  čija je direktna posljedica bila razvoj karcinoma. Preostali slučajevi uključuju žrtve napada atomskih bombi, rudare u rudnicima urana i pojedince koji su bili izloženi X-zrakama u sklopu terapije liječenja gljivičnih infekcija kože i vlasišta (Harley, 2009). U novije vrijeme prate se i posljedice po zdravlje stanovnika iz okolice nuklearne elektrane u Černobilu nakon 1986. godine (Ray, 2017).

Kad se govori o riziku od izloženosti zračenju ili učinku zračenja na zdravlje misli se na rizik od nastanka karcinoma u nekom organu ili tkivu (Harley, 2009). Kvantitativna procjena rizika obuhvaća procjenu rizika za vanjsku i unutarnju izloženost radionuklidima (Harley, 2009). Unutarnja izloženost odnosi se na primljenu dozu prirodnih radionuklida udisanjem radionuklida iz zraka i oralnim unosom radionuklida putem hrane i vode (Scott, 2014).

Zračenje ima različite učinke na organizam te trenutni ili odgođeni toksični učinci ovise o vrsti zračenja, izloženom tkivu, primljenoj dozi i učestalosti doze (*dose rate*) (Ray, 2017).

Doza zračenja i učestalost primljene doze su bitni parametri. Što je veća doza veća količina energije se prenosi u tkiva što dovodi do oštećenja funkcija stanica i stanične smrti. Značajno oštećenje može biti letalno ili dovesti do oboljenja (Scott, 2014). Učestalost doze je značajan parametar jer ukoliko je riječ o izloženosti velikoj dozi zračenja u kratkom periodu mehanizmi popravka stanica i organa postaju zasićeni i ne mogu popraviti oštećenje tkiva (Priest, 2019). Najefikasniji oporavak događa se kada je doza zračenja niska i količina tkiva s kojim zračenje dolazi u interakciju mala (Scott, 2014).

Za razliku od beta zračenja, alfa zračenje ne uzrokuje opekline na koži ni pojavu čireva. Također alfa zračenje ne prodire duboko kroz površinu kao što je tipično za zračenje gama i X-zraka koje lako prodire kroz tkiva (Scott, 2014).

Naknadni somatski toksični učinci su oni do kojih dolazi nakon određenog vremena od inicijalne izloženosti, primjerice razvoj karcinoma. Izloženost radiju povezana je s nastankom osteosarkoma, malignog tumora kosti. Razvoj karcinoma uzrokovan zračenjem objašnjen je mehanizmima: indukcija mutacija, aktivacija onkogeni, inaktivacija tumor supresor gena i indukcija virusa koji uzrokuju karcinom (Scott, 2014).

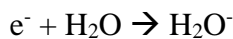
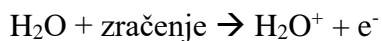
### 2.3.2 Utjecaj ionizirajućeg zračenja na stanice

Biološki učinak zračenja uključuje izmjene u genima i proteinima, kromosomske lomove, mutacije, onkogenu aktivnost, inaktivaciju supresor gena, promjene u staničnom ciklusu (nekontrolirano umnožavanje stanice), promjene u metaboličkim funkcijama i promjene u međustaničnoj signalizaciji (Scott, 2014). Također dolazi do apoptoze i nekroze te gubitka normalnih funkcija tkiva i organa (Harley, 2009).

Mehanizmi bioloških učinaka koji nastupaju uslijed izloženosti ionizirajućem zračenju proučavani su na razini stanica i na molekularnoj razini, a opisani su na razini tkiva ili organa. Zračenje djeluje na molekule biološkog sustava na dva načina: direktno i indirektno (Scott, 2014).

Kada alfa zraka prođe direktno kroz molekulu ili dovoljno blizu molekule da alfa čestice međudjeluju s molekulom, riječ je o direktnom učinku zračenja (Scott, 2014).

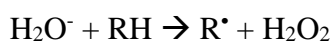
Najveći udio većine bioloških sustava čini voda (70-80 % za tipičnu stanicu) stoga će najčešća inicijalna interakcija zračenja biti s molekulama vode. Pritom nastaju radikali iona i slobodni radikali. Molekule vode ioniziraju se u dva koraka:



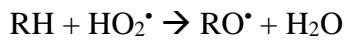
Nastale nabijene molekule vode vrlo su nestabilne i životni vijek im je 10 – 15 s i gotovo istovremeno disociraju u stabilniji ion i slobodni radikal:



Slobodni radikali su vrlo reaktivni i prolazeći kroz sustav otapala stupaju u interakciju s drugim slobodnim radikalima, molekulama koje su prethodno oštećene zračenjem ili s netaknutim molekulama. Posljedično nastaju manje ili više reaktivne čestice poput vodika, vode i vodikovog peroksida. Također mogu reagirati s kisikom čime povećavaju učinak zračenja ili stupajući u interakciju s organskim molekulama stvaraju radikale organskih molekula:







Ukoliko je RH značajna organska molekula (DNA ili RNA) onda takva interakcija može dovesti do promjene stanične funkcije. Nastanak i reaktivnost slobodnih radikala opisuje indirektan učinak zračenja (Scott, 2014).

Nastali slobodni radikali povećavaju razinu oksidativnog stresa u stanicama i tkivu. Posljedično dolazi do značajnog oštećenja staničnih makromolekula uključujući jezgrinu DNA. Oksidativni status stanice prije i nakon izloženosti igra značajnu ulogu. Zračenje može uzrokovati nastanak slobodnih radikala nekoliko minuta ili nekoliko sati nakon izloženosti (Ray, 2017).

Štetni učinci ovise o apsorbiranoj dozi (energiji). LET, linearni prijenos energije (*linear energy transfer*) je mjera predaje energije od nabijenog izvora zračenja prema mediju koji ga apsorbira po jedinici puta kojeg zračenje prođe (Scott, 2014; Ray, 2017). Ovisno o količini predane energije na danom putu razlikuju se visoko-LET zračenje i nisko-LET zračenje. Visoko-LET zračenje kao što je alfa zračenje prenijeti će na medij veću količinu energije na danom putu od niskog-LET zračenja kao što su gama i X-zrake (Ray, 2017; Vo i sur., 2017). Gama zrake i X-zrake ne sadrže nabijene čestice pa je prijenos energije povezan sa sekundarnim nabijenim česticama koje nastaju prolaskom gama i X-zraka kroz medij (Scott, 2014). LET za alfa čestice iznosi  $260 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$ . LET značajno utječe na ostvarivanje biološkog učinka (Scott, 2014).

Kada je tkivo izloženo zračenju prenijeta energija uzrokuje ionizaciju atoma okolnog medija i rezultira nastankom slobodnih radikala koji uzrokuju makromolekularna oštećenja. Visoko-LET zračenje može biti u većoj mjeri destruktivno u biološkom materijalu nego nisko-LET zračenje uz pretpostavku da jednako prodiru kroz tkivo (Vo i sur., 2017). Pri jednakoj dozi zračenja nisko-LET zračenje producira isti broj radikala raspršenih unutar stanice dok visoko-LET zračenje prenosi većinu svoje energije na manju regiju stanice. Zbog svojstva prijenosa veće količine energije na malu površinu medija visoko-LET ne prodire duboko kroz medij. Primjerice ukoliko je površina kože izložena alfa zračenju ono neće moći prodrijeti duboko u tkivo. Kako bi alfa čestice imale štetno djelovanje one se trebaju unijeti u organizam inhalacijom ili oralnim putem (Scott, 2014).

Štetno djelovanje ionizirajućeg zračenja na DNA proizlazi iz ionizacije atoma koji čine DNA. Ukoliko je dovoljno atoma DNA ionizirano, DNA više ne može obavljati normalne funkcije (Harley, 2009). Ovisno o energiji zračenja, zračenje može uzrokovati nestabilnost genoma (Ray, 2017).

Alfa čestica može uzrokovati dovoljnu ionizaciju te dovesti do kidanja dvostruke uzvojnice DNA što se otežano popravlja. Za održavanje integriteta genoma štetnije je pucanje dvostruke uzvojnice nego jednostruke DNA. Lokalizirano oštećenje DNA koje uzrokuje visoko-LET zračenje se teže popravlja nego raspršeno oštećenje DNA uzrokovano niskim-LET zračenjem (Ray, 2017).

„*Bystander effect*“ je naziv za učinak na stanicama koje nisu izravno pogođene zračenjem, a na njima su uočene promjene poput mutacija, neoplastičnih transformacija i lomova kromosoma. Te promjene uzrokuju reaktivne kisikove vrste i tvari koje oslobađaju stanice direktno pogođene zračenjem (Scott, 2014).

Najraširenija teorija uzroka nastanka karcinoma nakon određene izloženosti ionizirajućem zračenju je nasumično oštećenje DNA uslijed ionizacije i djelovanje nastalih slobodnih radikala. Visoko-LET zračenje poput alfa zračenja sadržava veliku količinu energije, ima mali doseg u tkivu i uzrokuje potencijalnu letalnu ionizaciju u tkivu i slobodne radikale na svojoj linearnoj putanji. Doseg alfa čestice može biti nekoliko desetaka  $\mu\text{m}$  od izvora radioaktivnog raspada radionuklida. Zbog visoke energije alfa čestica i malog dosega manji broj stanica će primiti visoku dozu zračenja (Priest, 2019).

S druge strane karcinogeneza je povezana s ne-mutagenim procesima poput stanične smrti, upalnim procesima, popravkom tkiva fibrozom i nastankom reaktivnih kisikovih vrsta. Predložena teorija mehanizma karcinogeneze koja slijedi izloženost alfa zračenju dopuna je prethodne, a uključuje kronične upalne procese i oštećenje tkiva. Prema toj teoriji izloženost niskim dozama alfa zračenja ne bi uzrokovalo dovoljno oštećenje tkiva koje je preduvjet za kronične upalne procese i posljedično ne bi došlo do razvoja karcinoma. Time bi se objasnio izostanak karcinoma kod „*dial painters*“ radnica koje su bile izložene najmanjoj dozi  $^{226}\text{Ra}$  (Priest, 2019).

## **2.4. RADIJ U ORGANIZMU ČOVJEKA**

### **2.4.1 Metabolizam radija**

Radij je kemijski sličan kalciju stoga se slično ponaša u organizmu (Harley, 2009; Brugge i Buchner, 2012; Scott, 2014). Iako slijedi metabolički put kalcija, brzina izmjene kalcija i radija između plazme, kosti i mekih tkiva je drukčija kao i brzina ekskrecije putem urina i fecesa (Bronzović i Marović, 2005). Njegov ulazak u krvotok moguć je kroz probavni trakt ili kroz pluća. Samo dio unesenog radija se zadržava u tijelu. Iz krvi radij može biti izlučen u fecesu i

urinu (Priest, 2019). Značajan dio radija iz plazme prelazi u crijeva gdje se većim dijelom izlučuje iz organizma putem fecesa (Bronzović i Marović, 2005). Organizam u kojemu je dugoročno prisutan radij, 98 % radija izlučuje kroz feces. Oko 20 % unesenog radija akumulirati će se u tijelu (Priest, 2019). Meki organi obično brže gube radij od kostiju. Većina radija koji preostaje u tijelu je prisutan u kostima (Brugge i Buchner, 2012). Uslijed dugog vremena poluraspada njegovo zadržavanje u organizmu je dugotrajno (Scott, 2014).

Ukupno vrijeme retencije radija u organizmu je kraće nego ono za kalcij što znači da se radij s većom efikasnošću uklanja iz tijela nego kalcij. Ukoliko je dovoljno kalcija u tijelu u periodu ubrzanog rasta može se pretpostaviti da se radij neće u povećanoj mjeri taložiti u kostima. Drugim riječima radij ne može sudjelovati u rastu i restrukturiranju kosti kao kalcij (Bronzović i sur., 2007). Hallden i Harley (1964) u svom istraživanju pokazuju utjecaj udjela kalcija u prehrani na razinu radija akumuliranog u kostima. Analizirane su kosti osoba iz Puerto Rico-a gdje je uočena prehrana deficitarna kalcijem te kosti osoba iz odabranih gradova SAD-a kao uzorak tipične zapadnjačke prehrane kod koje nema deficita kalcija u prehrani. Uspoređen je omjer koncentracija radij/kalcij te je uočeno da je omjer isti i kod osoba kod kojih je prehrana bila deficitarna kalcijem (populacija Puerto Rico-a) i kod osoba kod kojih nema deficita kalcija u prehrani (populacija SAD-a, model zapadnjačke prehrane) (Hallden i Harley, 1964).

#### **2.4.2 Radij u kostima**

Radij je promatran u kostima na dva načina: na površini i u unutrašnjosti kosti (Brugge i Buchner, 2012). Roendgenske snimke pokazuju dva oblika prisutnosti radija u kostima: guste točke (*hot spots*) radija vidljive na površini kostiju te u većoj mjeri ravnomjerna raspodjela radija unutar kostiju (Brugge i Buchner, 2012).

Radij se prvo inkorporira na površinu kosti te potom u mineralizirani dio kosti. Dugo vrijeme poluraspada omogućava cjeloživotnu distribuciju kroz mineralni matriks kosti (Harley, 2009). Na površini kostiju radij se zadržava relativno kratko u usporedbi s unutarnjim volumenom kosti gdje se duže zadržava (Brugge i Buchner, 2012). No, neprestano se uklanja iz tijela i otprilike 1 % preostaje u kosturu nakon godinu dana od unosa (Harley, 2009).

Istraživanja na psima koji su intravenski primili radij pokazala su da od udjela radija koji dospije u krvotok 37-45 % zadržava se u kostima. Također je praćena brzina uklanjanja radija iz organizma i pokazano je da se 2/3 radija uklonilo iz kostiju nakon 4500 dana. Kao obrazloženje dugog zadržavanja u organizmu naveden je spori prijelaz radija iz kostiju u

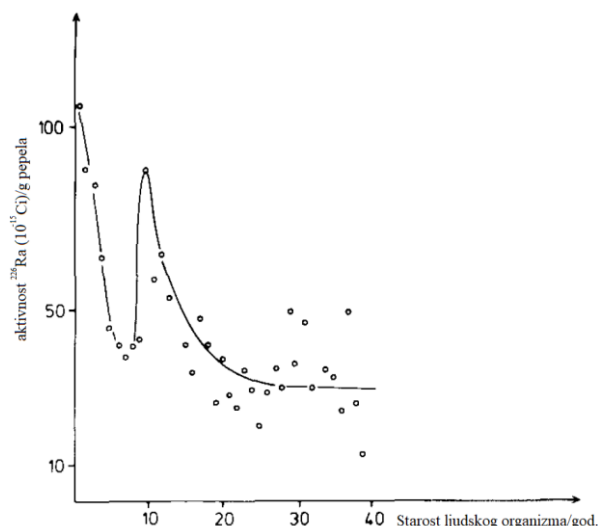
krvotok te djelomično uklanjanje radija iz krvi putem bubrega i intestinalnog trakta (Brugge i Buchner, 2012).

### 2.4.3 Ovisnost starosti organizma i akumulacije $^{226}\text{Ra}$

Starost organizma odredit će vrijeme zadržavanja (retencije)  $^{226}\text{Ra}$  u organizmu čovjeka. Podložnost akumulaciji  $^{226}\text{Ra}$  u organizmu veća je kod djece nego kod odraslih. Analizirane su kosti osoba iz središnje Azije različite dobi te su uzorci grupirani s obzirom na izvor vode (rijeke, podzemne vode) koji je korišten za ljudsku konzumaciju. Uspoređujući izvore vode namijenjene za ljudsku konzumaciju uočena je veća koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u podzemnim vodama nego u rijekama. Uspoređujući kosti odraslih osoba nema značajne razlike u razini  $^{226}\text{Ra}$  između dviju grupa. S druge strane razina  $^{226}\text{Ra}$  u kostima djece čiji je primarni izvor pitke vode bila podzemna voda je značajno veća nego u kostima djece kod kojih je primarni izvor vode rijeka (Marey i sur., 1967).

Apsorpcija radija iz gastrointestinalnog (GI) trakta u krv, koja u konačnici utječe na dospjeće radija u kosti, ovisna je o starosti organizma. Kod dojenčadi apsorpcija radija iz GI trakta u krv je najveća (60 %) dok sa starosti organizma opada (30 % za djecu i adolescente, 20 % za odrasle) (Fesenko i sur., 2014). *fI* vrijednost označava frakcijsku apsorpciju radija u GI traktu i za odrasle iznosi 0,2 dok za druge dobne skupine nije strogo definirana (Bronzović i sur., 2007).

Razina radija u kostima u ovisnosti o dobi osobe prikazana je slikom 2. Analizirano je 955 uzoraka ljudskih kortikalnih kosti, od toga svaka točka predstavlja aritmetičku sredinu 18-29 uzoraka (Muth i Globel, 1983). Kortikalna kost čini oko 80 % skeleta, daje čvrstoću kostima i čini vanjski, tvrdi dio kosti (Vrga, 2016). Uočena su dva maksimuma u razini  $^{226}\text{Ra}$  u kostima, između nulte i prve godine života te između 10 i 16 godine života. U tom periodu ljudski kostur prolazi prvu i drugu ubrzanu fazu rasta (Muth i Globel, 1983).



Slika 2. Ovisnost aktivnosti radija u kostima o starosti ljudskog organizma (prema Muth i Globel, 1983).

Prilikom rasta kostura povećana je potreba za kalcijem. Zbog kemijske sličnosti radija i kalcija najveća akumulacija radija očekuje se tijekom djetinjstva i adolescencije. Mineralizacija kostiju znači i veću retenciju kalcija u tijelu, a proces je potaknut povećanom sekrecijom spolnih hormona u prvoj godini života i u pubertetu (13-17 god.) (Bronzović i Marović, 2005).

Spolni hormoni (testosteron i estrogen) neophodni su za održavanje koštane mase za oba spola u odrasloj dobi (Bronzović i Marović, 2005). Kost neprestano prolaze proces razgradnje i pregradnje (Vrga, 2016). Tijekom stacionarnog rasta kosti u odrasloj životnoj dobi  $^{226}\text{Ra}$  lakše se uklanja od kalcija (Muth i Globel, 1983). Starenjem organizma tjelesne funkcije postupno propadaju i smanjuje se razina spolnih hormona. Posljedično gustoća kosti i obnova koštanog tkiva je smanjena. Također odrasle i osobe starije životne dobi zbog smanjene sposobnosti metabolizma manje su podložni negativnom učinku  $^{226}\text{Ra}$  u usporedbi s djecom (Bronzović i Marović, 2005).

#### 2.4.4 Razvoj karcinoma kao posljedica izloženosti radiju

Izloženost radiju oralnim putem može dovesti do razvoja karcinoma pluća, kostiju, glave, nazalnih kanala (Brugge i Buchner, 2012; EPA, 2016), oka, dojke i jetre (Vo i sur., 2017). Prvi zabilježeni slučajevi razvoja karcinoma uslijed izloženosti radiju su bile „Radium girls“ u SAD-u (Shayne, 2005). S otkrićem radija 1898. od strane Curie bračnog para, radij je od kraja 19. i polovice 20. stoljeća bio u širokoj primjeni (L'Annunziata, 2012). Kombinacija  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  koristila se u luminiscentnim bojama za bojanja kazaljki različitih instrumenata te ručnih i zidnih satova. Pretežito su ženske osobe bile zadužene za premazivanje kazaljki instrumenata

od kuda potječe naziv „*Radium girls*“ (Harley, 2009). Velike količine radija unijele su osobe koje su bile u direktnom kontaktu s radioaktivnim materijalom. Glavni put unosa radija u organizam bio je oralnim putem zbog načina rada. Kako bi izravnale kist, vrhove bi stavljale u usta između nanosa sloja boje na kazaljke (Harley, 2009). Procjenjuje se da se pritom oralnim putem unijelo između desetak i par tisuća  $\mu\text{g}$   $^{226}\text{Ra}$  (Shayne, 2005). Također  $^{226}\text{Ra}$  bio je prisutan u različitim proizvodima poput žileta, cigareta, krema za lice te kao dodatak u vodi za piće pod trgovačkim nazivom *Radithor* (L'Annunziata, 2012).

$^{226}\text{Ra}$  koristio se i za liječenje različitih oboljenja uključujući reumatizam, mentalne poremećaje (Shayne, 2005) i pri liječenju karcinoma kože, cerviksa maternice i jezika (L'Annunziata, 2012). *Mild radiation therapy* era uključivala je intravensko i oralno unošenje radija (Harley, 2009; L'Annunziata, 2012). Radioterapija za liječenje karcinoma pokazala se štetnom u smislu utjecaja na reproduktivne sposobnosti pacijenata nakon primljene terapije (Ray, 2017). Danas se istražuje rizik od nastanka karcinoma pri niskim dozama kojima su ljudi izloženi tijekom cijelog života (Brugge i Buchner, 2012).

Radij može uzrokovati razvoj nekoliko vrsta karcinoma kostiju u različitim dijelovima tijela (Brugge i Buchner, 2012). Martland i sur. su 1931. godine prvi istražili ostesarkom koji je nastupio uslijed izloženosti  $^{226}\text{Ra}$  (Harley, 2009). Od 2403 bivših radnica koje su bile izložene značajnim dozama radija putem boje koju su koristile za premazivanje kazaljki instrumenata, 64 je potvrđena slučaja povezanosti izloženosti radiju i razvijenog karcinoma kostiju. Na životinjskim modelima uočen je razvoj karcinoma u kostima različitim od onih uočenih kod čovjeka što se objašnjava različitom fiziologijom organizama. Karcinom je u najvećem broju slučajeva razvijen u bedrenoj kosti (22 slučaja) potom u zdjelici (10 slučajeva) i fibuli (8 slučajeva) (Brugge i Buchner, 2012).

Sarkomi, karcinomi vezivnog tkiva uzrokovani zračenjem klasificiraju se prema tipu oštećenih stanica iz kojih je razvijen karcinom:

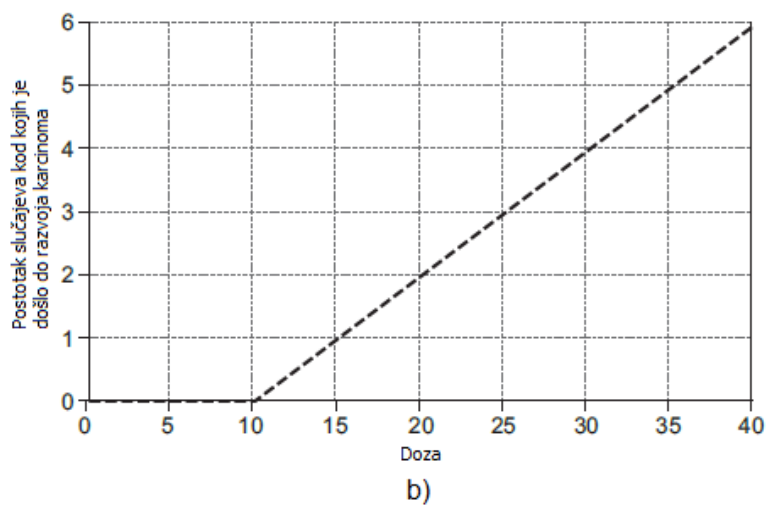
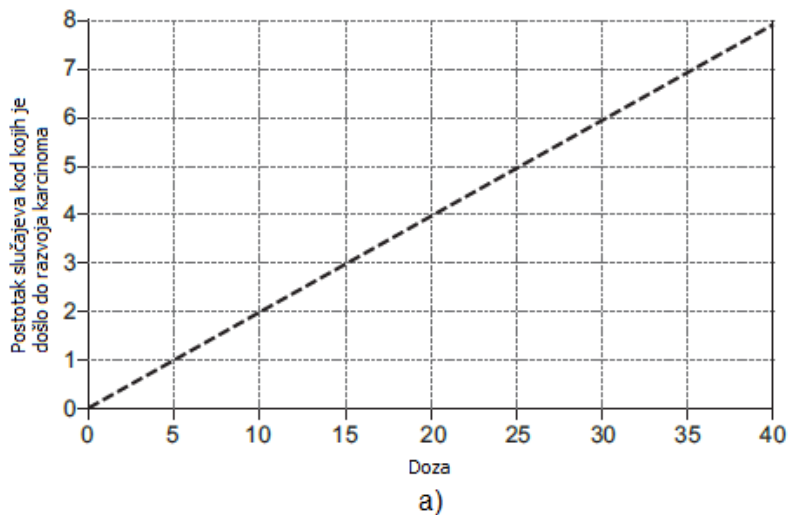
- a) osteosarkomi (iz stanica koje sudjeluju u razvoju kostiju)
- b) sarkomi hrskavice (iz stanica koje formiraju hrskavicu)
- c) fibrosarkomi (iz stanica koje formiraju kolagen) (Brugge i Buchner, 2012).

Većina dijagnosticiranih karcinoma do čijeg je razvoja došlo uslijed izloženosti radiju su osteosarkomi (Harley, 2009; Brugge i Buchner, 2012). Ciljne stanice osteosarkoma prisutne su u koštanoj srži na površini endosteuma otprilike  $10\ \mu\text{m}$  od površine kosti (Harley, 2009).

## 2.5. MODELI DOZA-ODGOVOR

Svakodnevni unos hrane uključuje i unos prirodnih radionuklida uključujući i  $^{226}\text{Ra}$ . Procijenjena unutarnja doza odnosno doza zračenja primljena radioaktivnim raspadom radionuklida prisutnih u organizmu je oko  $0,2 \text{ mSv god}^{-1}$ . Nema uočenih štetnih učinaka po zdravlje od uobičajenog pozadinskog zračenja (Harley, 2009).

Zračenje se precizno može kvantificirati stoga je cilj kreirati modele kojima se može predvidjeti učinak zračenja na zdravlje pri različitim dozama. Danas su prisutna dva modela kojima se objašnjava povezanost doze zračenja sa odgovorom organizma. Pritom odgovor organizma označava razvoj karcinoma. Grafički su dva modela prikazana slikom 3. Prema linearnom modelu sa pragom (*linear with-threshold*) zračenje ispod određene doze nema negativne posljedice po zdravlje čovjeka. Radij je pritom jedini radionuklid kojeg karakterizira postojanje granice primljene doze zračenja prije nego dolazi do razvoja karcinoma (Harley, 2009). Drugi model poznatiji pod nazivom linearni model bez praga (*linear no-threshold*) tumači da svaka doza zračenja predstavlja rizik po zdravlje te da je ovisnost rizika i doze linearna (Majer i sur., 2013). Drugim riječima sa povećanjem doze zračenja rizik od razvoja karcinoma se povećava. Prema tom modelu rizik od negativnog utjecaja zračenja je jednak nuli tek onda kada je odsutna izloženost zračenju (Brugge i Buchner, 2012).



Slika 3. Dva modela ovisnosti doza-odgovor za  $^{226}\text{Ra}$ : a) linearna ovisnost doza-odgovor pri kojoj svaka doza predstavlja rizik od razvoja karcinoma, b) linearna ovisnost doza-odgovor pri kojoj ispod određene doze zračenja ne postoji rizik od razvoja karcinoma (prema Brugge i Buchner, 2012).

Najmanja količina radija u kostima koja nije pokazivala štetno djelovanje je prema određenoj literaturi 1-3  $\mu\text{g}$  (Harley, 2009). U periodu široke primjene radija smatralo se da do 0,1  $\mu\text{g}$  radija u kostima ne nastupaju štetni učinci od radioaktivnog raspada. Ovo tumačenje više nije u primjeni jer je poznato da je vjerojatnost nastanka karcinoma pri određenoj dozi funkcija mnogih bioloških i genetičkih faktora (Harley, 2009). Danas se ne koristi izraz „sigurno“ kada je u pitanju doza zračenja (Harley, 2009). No, iz istraživanja o zdravstvenom stanju stotinjak ljudi koji su bili izloženi povišenoj razini radionuklida zbog prirode posla ili iz medicinskih razloga određene su prihvatljive razine izloženosti  $^{226}\text{Ra}$ . Prihvatljiva razina  $^{226}\text{Ra}$  u kostima je 0,1  $\mu\text{g}$  ( $2,66 \cdot 10^{14}$  Bq) po 7 kg tjelesne mase, a učestalost doze 0,6 mSv tjedan<sup>-1</sup>. Do razvoja



tumora dolazi tek iznad  $0,5 \mu\text{g } ^{226}\text{Ra}$  odnosno aktivnosti od  $1,33 \cdot 10^{15} \text{ Bq}$  (Bronzović i sur., 2007).

Većina istraživanja vezana uz djelovanje radija pri određenoj dozi na organizam čovjeka usmjerena je na odrasle ljude iako postoje razlike u osjetljivosti na učinke zračenja među dobnim skupinama. Primjerice uočeno je da adolescentne muške osobe zadržavaju duplo više radija u organizmu od odraslih muških osoba. Razlike u fiziologiji, primjerice razvijenosti probavnog trakta rezultirat će različitoj osjetljivosti određenog dijela populacije (djeca u usporedbi s odraslima) prema unosu radija (Brugge i Buchner, 2012).

Doza zračenja koju je primilo tkivo opisuje se kao apsorbirana energija po jedinici mase tkiva. SI jedinica doze zračenja je Sievert (Sv) koji je jednak  $1 \text{ J kg}^{-1}$  (Scott, 2014). Za apsorbiranu dozu zračenja koristi se jedinica Gray (Gy) koja je istovjetna  $1 \text{ J kg}^{-1}$  (Ray, 2017). Naime, 1 Gy alfa zračenja 20 je puta opasniji od 1 Gy gama zračenja. Stoga se koristi ekvivalentna doza.

Ekvivalentna doza,  $H_{T,R}$  je doza koju apsorbira tkivo ili organ i ovisna je o vrsti zračenja:

$$H_{T,R} = W_R \cdot D_{T,R}$$

gdje su  $D_{T,R}$  apsorbirana doza ionizirajućeg zračenja vrste R u tkivu ili organu T, a  $W_R$  težinski koeficijent za pojedinu vrstu ionizirajućeg zračenja. Za alfa čestice  $W_R$  iznosi 20 (Zakon, 2018).

Efektivna doza je zbroj težinskih ekvivalentnih doza u svim tkivima i organima tijela kao posljedica unutarnjeg i vanjskog zračenja:

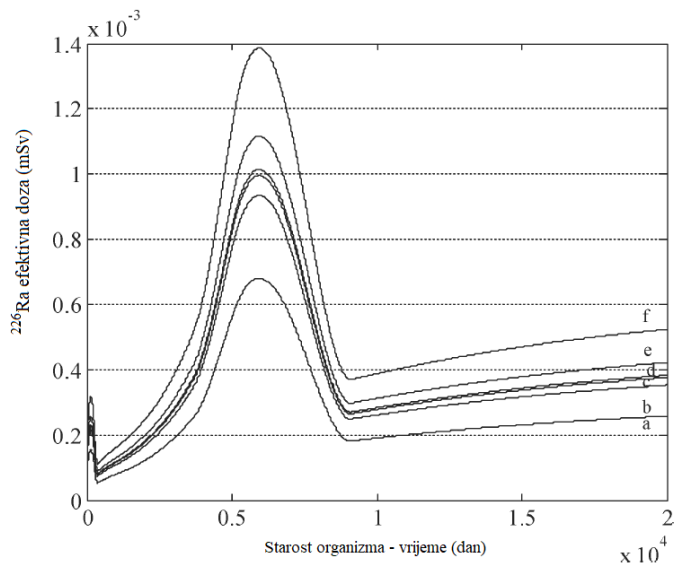
$$E = \sum_T W_T \cdot H_{T,R} = \sum_T W_T \cdot \sum_R W_R D_{T,R}$$

gdje su  $W_T$  težinski koeficijent tkiva ili organa T, a  $H_{T,R}$  suma umnoška težinskog koeficijenta za pojedinu vrstu ionizirajućeg zračenja R i apsorbirane doze određene vrste ionizirajućeg zračenja.  $W_T$  razlikuje se ovisno o vrsti tkiva i organa tako primjerice za koštanu srž iznosi 0,12, spolne žlijezde 0,8 dok za površinu kosti i kožu 0,01 (Zakon, 2018).

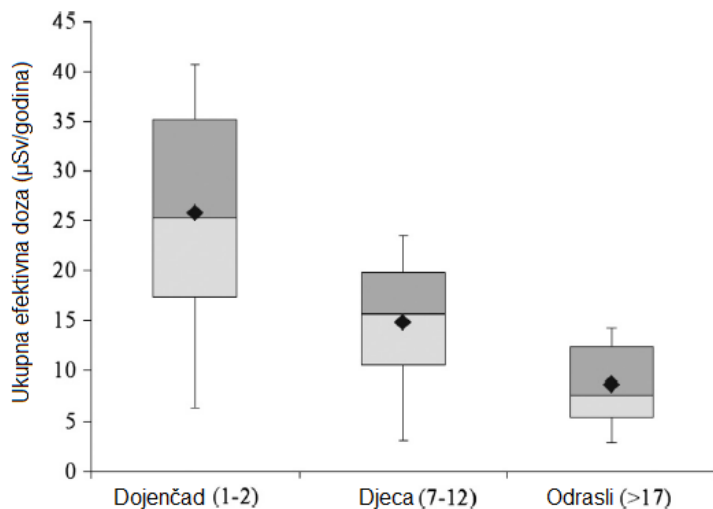
## 2.6. RAZLIKE U EFEKTIVNOJ DOZI $^{226}\text{Ra}$ PO DOBNIM SKUPINAMA

Konstantan unos vodovodne vode u teoriji znači konstantno povećanje aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u tijelu. Na slici 4 prikazana je ukupna efektivna doza koju organizam primi unosom vodovodne vode iz različitih gradova u Hrvatskoj ovisna o starosti organizma. Dojenčad je izrazito osjetljiva na zračenje u prvih nekoliko mjeseci života. Nakon toga bez obzira na kontinuirano povećanje  $^{226}\text{Ra}$  aktivnosti u tijelu (kontinuiranim unosom vode) efektivna doza sa starenjem organizma

opada (Bronzović i sur., 2007). Pad u ukupnoj efektivnoj dozi sa starenjem ljudskog organizma prikazana je i na slici 5.



Slika 4. Utjecaj starosti organizma na ukupnu efektivnu dozu koju ljudsku organizam primi unosom vodovodne vode iz različitih gradova u Hrvatskoj: a. Dubrovnik, b. Zadar, c. Rijeka, d. Osijek, e. Split, f. Zagreb (prema Bronzović i sur., 2007).



Slika 5. Ukupna efektivna doza ( $\mu\text{Sv god.}^{-1}$ ) za dojenčad (1-2 god.), djecu (7-12 god.) i odrasle (>17 god.) unosom vodovodne vode (prema Rožmarić i sur., 2014).

U pubertetu, kad tijelo prolazi period intenzivnog rasta, stanice su osjetljivije na zračenje što uzrokuje maksimalne vrijednosti efektivne doze (16 god.). Zaostala aktivnost u tijelu ne predstavlja isti rizik za odrasle što je vidljivo iz pada efektivne doze sa starosti organizma. Aktivnost  $^{226}\text{Ra}$  u organizmu nije jedina mjera za procjenu rizika od pojave negativnih učinaka

zračenja. Najbitniji faktor je starost organizma kad je u pitanju izloženost zračenju. Za  $^{226}\text{Ra}$  prati se godišnja ili tjedna izloženost, ali ne i cjeloživotna izloženost. Razlog je taj što je  $^{226}\text{Ra}$  dugoživući radionuklid ( $t_{1/2}=1600$  god.) i vjerojatnost njegovog raspada tijekom očekivanog životnog vijeka je značajno mala. Posljedično, ako se fizički raspad dogodi, starost organizma određuje rizik od nastupa negativnog učinka  $^{226}\text{Ra}$ . Najvećim rizikom se smatra kad je prisutan izražen rast stanica što se događa kod dojenčadi i u pubertetu s maksimumom pri 16 godina. Kod odraslih, rizik koji prati izloženost  $^{226}\text{Ra}$  značajno je manji nego kod djece i adolescenata, te utjecaj prethodne izloženosti ima mali utjecaj na iduće doze. Uz dob organizma učestalost doze je najvažniji parametar kada je u pitanju izloženost  $^{226}\text{Ra}$  putem vode (Bronzović i sur., 2007).

Kod odraslih osoba manja efektivna doza kombinacija je smanjene apsorpcije  $^{226}\text{Ra}$  u GI traktu i smanjene razine spolnih hormona koji utječu na modeliranje kosti (Bronzović i Marović, 2005).

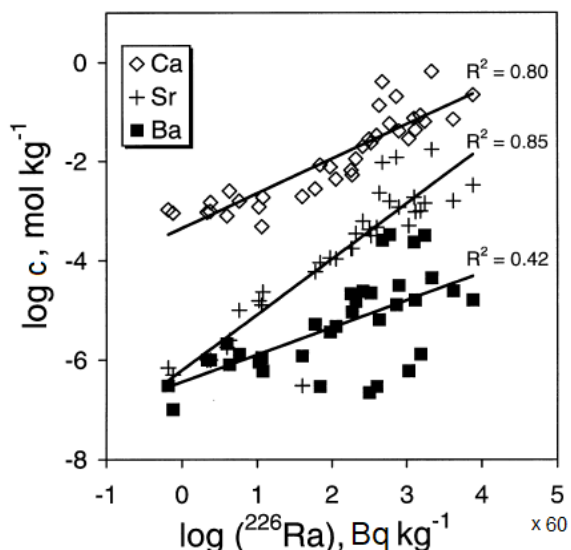
## 2.7. DOSPIJEĆE $^{226}\text{Ra}$ U VODU

Izvori pitke vode glavninom su podzemne ili površinske vode (Vasile i sur., 2015). Primjerice, podzemne vode značajan su izvor vode namijenjene za ljudsku konzumaciju u Mađarskoj (Csondor i sur., 2020) i Njemačkoj (Beyermann i sur., 2010).

Prisutnost prirodnih radionuklida poput  $^{226}\text{Ra}$  je posljedica procesa ispiranja stijena (Vasile i sur., 2015). Podzemna voda u doticaju je s okolišem kroz kojeg prolazi te posljedično dolazi do transporta i nakupljanja tvari u vodi što uključuje i radionuklide (Csondor i sur., 2020).

Koncentracija aktivnosti radija u vodi ovisi o fizikalno-kemijskim uvjetima i sastavu stijena pripadajuće regije (Krmptić i sur., 2018). Razina radija u podzemnoj vodi više ovisi o kemijskom sastavu podzemnih voda nego o udjelu radija u stijeni vodonosnika (Beyermann i sur., 2010). Vodonosnik je porozni medij koji prima, prenosi i otpušta podzemnu vodu. Niži pH pogoduje boljoj topljivosti  $^{226}\text{Ra}$  (Csondor i sur., 2020).

Visoki udio minerala u vodi je karakteristika podzemnih voda zbog transporta vode kroz geološke slojeve bogate mineralima (Radenković i sur., 2014). Povećanjem udjela ukupnih otopljenih krutih tvari (TDS, *total dissolved solids*) u vodi uočena je veća razina  $^{226}\text{Ra}$ . Na slici 6 prikazana je povezanost koncentracije kalcija, stroncija i barija s razinom  $^{226}\text{Ra}$  u analiziranoj vodi. Uočena je bolja povezanost rasta koncentracije kalcija i stroncija s rastom razine  $^{226}\text{Ra}$  nego s porastom koncentracije barija (Sturchio i sur., 2001).



Slika 6. Ovisnost log koncentracije kalcija, stroncija i barija ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) o  $\log {}^{226}\text{Ra}$  ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) u različitim uzorcima vode (prema Sturchio i sur., 2001).

### 2.7.1 Antropološki utjecaj dospijeća ${}^{226}\text{Ra}$ u vodu

Uz geologiju regije ljudski faktor također doprinosi povećanom riziku od izloženosti povišenoj koncentraciji  ${}^{226}\text{Ra}$ . Djelovanje čovjeka može dovesti do povećane koncentracije  ${}^{226}\text{Ra}$  u vodi, sedimentu i zemlji (Fesenko i sur., 2014). Danas su naselja u blizini rudnika zlata (Danjou i sur., 2019), područja nekadašnjih vojnih baza (McGuire i sur., 2020) i nezbrinuti otpad (Hoffmann i sur., 1993) potencijalni izvori kontaminacije radijem i mjesta njegovog ulaska u biosferu. Južna Afrika ima dugu povijest kopanja zlata. Neželjena posljedica te aktivnosti je kontaminacija okoliša s visokim razinama uranija i njegovim potomcima među kojima je i  ${}^{226}\text{Ra}$ . Na području lokalnih naselja u zemlji, prašini i podzemnoj vodi koja se koristi kao izvor vode za piće izmjerena je 50 do 100 puta veća koncentracija prirodnih radionuklida u usporedbi s analiziranom zemljom, prašinom i vodom u udaljenijim naseljima (Danjou i sur., 2019).

U krugu od 5 km od nekadašnje tvornice prerade uranija zabilježen je veći broj slučajeva karcinoma nego što je prosjek za cijelu Njemačku. Kroz regiju teče rijeka Steinaubach u kojoj je nizvodno od nekadašnje tvornice izmjerena veća alfa aktivnost nego uzvodno od tvornice. Rijeka Nahe u koju se ulijeva Steinaubach koristi se za vodoopskrbu lokalnog stanovništva te se zaključilo da je povećana izloženost  ${}^{226}\text{Ra}$  odrazila na zdravlje lokalnog stanovništva (Hoffmann i sur., 1993).

## 2.8. METODE ODREĐIVANJA RADIONUKLIDA U VODI

Na svjetskoj razini izdane su smjernice WHO (*World Health Organization*) o parametrima kvalitete vode namijenjene za ljudsku potrošnju. Za države članice Europske Unije izdane su direktive temeljem kojih su na nacionalnoj razini izrađeni propisi (Vasile i sur., 2015). Na nacionalnoj razini postavljene su granične razine za ukupnu alfa i beta aktivnost i granične razine specifičnih radionuklida (Radenković i sur., 2014).

*Screening* metode razvijene su za određivanja ukupne alfa i beta aktivnosti s ciljem procjene vrijednosti godišnje efektivne doze. Određivanjem ukupne beta aktivnosti dobije se uvid o prisutnosti antropogenih radionuklida dok ukupna alfa aktivnost daje uvid o prisutnosti alfa emitera (izuzev plinova) (Beyermann i sur., 2010).

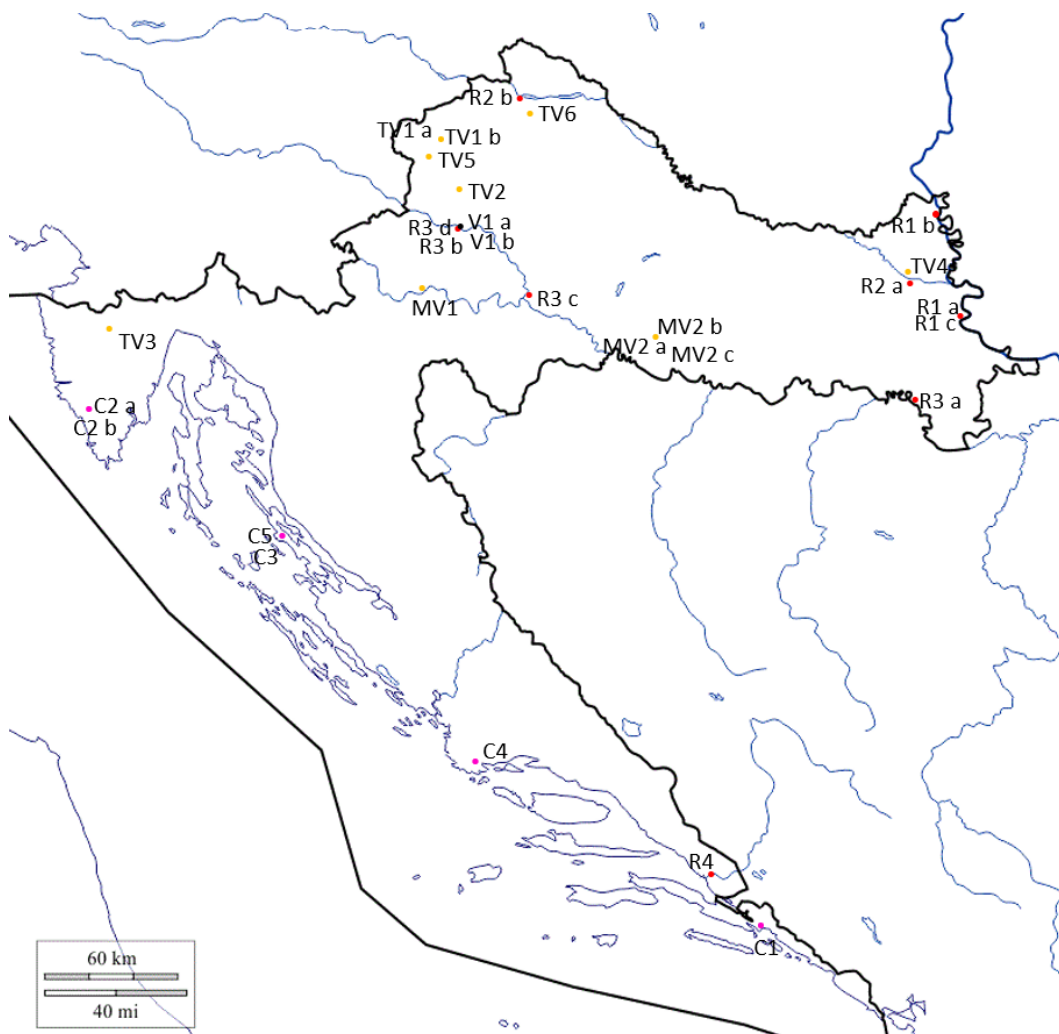
Određivanje  $^{226}\text{Ra}$  u tekućim uzorcima uključuje kemijsku separaciju  $^{226}\text{Ra}$  iz uzorka i potom korištenje jedne od metoda mjerenja aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$ . Metode kemijske separacije temelje se na taloženju, ionskoj izmjeni, ekstrakciji, adsorpciji ili kombinaciji tehnika (Salonen i sur., 2012). Najčešće korištene metode mjerenja  $^{226}\text{Ra}$  su alfa spektrometrija, tekućinsko scintilacijsko brojanje (LSC, *liquid scintillation counting*), *sorption-emanation* tehnika i gama spektrometrija (Benedik i sur., 2010; Rožmarić i sur., 2012).

Radiokemijska separacija u kombinaciji s alfa spektrometrijom omogućuje određivanje vrlo niskih koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$ . Uzorci vode zakiseljavaju se ( $\text{pH} < 2$ ) netom nakon uzorkovanja kako bi se spriječio gubitak analita (radionuklida) uslijed adsorpcije na površinu materijala spremnika (Engelbrecht, 2012). Radiokemijska izolacija  $^{226}\text{Ra}$  iz uzorka uključuje veći broj koraka. Svaki korak kemijske izolacije može rezultirati gubitkom analita stoga se često koriste *tracer*-i poznate količine kako bi se dobio uvid o iskorištenju. Najčešće korišten tracer je  $^{133}\text{Ba}$ . Za pripremu uzoraka čija je debljina izrazito mala najčešće se koristi elektrodepozicija i mikro-koprecipitacija (Benedik i sur., 2010).

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

Uzorke vode različitog podrijetla (rijeke, termalni i mineralni izvori, vodovod, cisterne) za potrebe eksperimentalnog dijela ovog rada omogućila je Jedinica za zaštitu od zračenja, Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada u Zagrebu. Lokacije uzorkovanja analiziranih uzoraka prikazane su na slici 7. Opis i oznake uzoraka prikazane su u tablici 1.



Slika 7. Prikaz lokacija analiziranih uzoraka termalnih (TV1 a, TV1 b, TV2, TV3, TV4, TV5 i TV6) i mineralnih voda (MV1, MV2 a, MV2 b, MV2 c), rijeka (R1 a, R1 b, R1 c, R2 a, R2 b, R3 a, R3 b, R3 c, R3 d, R4), cisterni (C1, C2 a, C2 b, C3, C4 i C5) i vodovodne vode (V1 a i V1b).

Tablica 1. Oznake i opis analiziranih uzoraka termalnih i mineralnih voda, rijeka, cisterna, vodovodne vode i destilirane vode

<b>Tip uzorka</b>	<b>Oznaka uzorka</b>	<b>Uzorak</b>
Termalne i mineralne vode	MV1	Jamnica (izvor) – mineralna voda
	M2 a	Lipik B7 – mineralna voda
	M2 b	Lipik B8 – mineralna voda
	M2 c	Lipik B8 – mineralna voda
	TV1 a	Krapinske toplice
	TV1 b	Krapinske toplice
	TV2	Stubičke toplice
	TV3	Istarske toplice
	TV4	Bizovačke toplice – izvor Bizovka
	TV5	Tuheljske toplice
	TV6	Varaždinske toplice
Rijeke	R1 a	Dunav Vukovar
	R1 b	Dunav Batina
	R1 c	Dunav Vukovar
	R2 a	Drava Osijek
	R2 b	Drava Varaždin
	R3 a	Sava Županja
	R3 b	Sava Zagreb
	R3 c	Sava Sisak
	R3 d	Sava Zagreb
R4	Neretva Opuzen	
Cisterne	C1	Cisterna Doli
	C2 a	Cisterna Bale
	C2 b	Cisterna Bale
	C3	Cisterna Pag
	C4	Cisterna Marina
	C5	Cisterna Pag
Vodovod	V1 a	Vodovodna voda Zagreb
	V1 b	Vodovodna voda Zagreb
Destilirana voda	DV	Destilirana voda

### 3.2. KEMIKALIJE

Prilikom rada u laboratoriju korištene su sljedeće kemikalije:

- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (amonij-acetat pufer) (pH 4.6), Kemika, Zagreb, Hrvatska
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (amonij-sulfat), Kemika, Zagreb, Hrvatska
- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (barij-nitrat), Kemika, Zagreb, Hrvatska
- $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$  (EDTA – etilenediamintetraoctena kiselina), p.a., min. 99 %, Kemika, Zagreb, Hrvatska
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (natrij-karbonat), anhidridni p.a., barem 99,5 %, Kemika, Zagreb, Hrvatska
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  (sumporna kiselina) (2M), 96 %, Kemika, Zagreb, Hrvatska
- $\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_3\text{O}_2\text{S}$  (2-TTA - tenol-3-fluoro-acetat), Sigma-Aldrich, SAD
- $\text{C}_6\text{H}_6$  (benzen), p.a., 99,7 %, Kemika, Zagreb, Hrvatska
- $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$  (PVA - polivinil alkohol)
- $\text{CH}_3\text{OH}$  (metanol), p.a., 99,8 %, Kemika, Zagreb, Hrvatska
- $\text{HNO}_3$  (nitratna kiselina) konc. (16 M), p.a., min. 65 %, Kemika, Zagreb, Hrvatska
- tehnički pufer WTW (pH 4,01 i pH 7,00)
- $\text{NH}_3$  (amonijak), p.a., barem 25 %, Kemika, Zagreb, Hrvatska

### 3.3. APARATURA

Prilikom rada u laboratoriju korišteni su sljedeći instrumenti i laboratorijsko posuđe:

- alfa spektrometar Alpha Analyst TM, Canberra, SAD sa PIPS (*Passivated Implanted Planar Silicon*) detektorom, Canberra, SAD
- analitička vaga Mettler B6, Švicarska
- pH-metar SenTix 41, Weilheim, Njemačka
- centrifuga LC-320, Server Mark, Zagreb, Hrvatska
- infracrvena lampa
- filter papir - crna vrpca (110 mm), Schleicher & Schuell MicroScience GmbH, Dassel, Njemačka
- staklena pipeta 1 mL
- trbušasta staklena pipeta 2 mL
- automatska pipeta 0,5 - 5 mL, Hirschmann labopette, Eberstadt, Njemačka
- pinceta



- plamenik
- mrežica
- tronožac
- stakleni štapići
- staklene kivete
- laboratorijske čaše 400 mL, 600 mL
- menzura 250 mL, 50 mL
- lijevak za odjeljivanje 150 mL
- metalne planšete

### **3.4. METODA RADA**

Određivanje  $^{226}\text{Ra}$  u vodi temelji se na metodi precipitacije radija putem barijevog sulfata, akreditiranoj prema HRN EN ISO/IEC 17025 (HAA potvrda br. 1288).

Radij se taloži iz otopine dodatkom barijevog nosača ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) i etilendiaminotetraacetata (EDTA). Dodatkom karbonata nastaje talog barij-radij-karbonat koji se otapa dodatkom kiseline. Ekstrakcijom s 2-TTA potomci radija se ekstrahiraju iz otopine. Dodatkom sumporne kiseline stvara se teško topljiv barij-radij-sulfat ( $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ ).

Taloženi radij u obliku  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$  određuje se koristeći alfa spektrometar koji je za potrebe ove metode kalibriran kao alfa-brojač.

Kontrola kvalitete provodi se redovitim korištenjem certificiranog standarda  $^{226}\text{Ra}$  (Češkog metrološkog instituta – Eurostandard CZ), sudjelovanjem u međulaboratorijskim ispitivanjima te korištenjem referentnih materijala.

#### **3.4.1 Priprema uzorka**

Uzorci vode prikupljeni su s različitih lokacija diljem Hrvatske, a uključuju uzorke termalne i mineralne vode, vode iz rijeka, vodovoda i cisterna. Neposredno nakon uzorkovanja, uzorci vode zakiseljeni su koncentriranom nitratnom kiselinom kako bi se spriječilo zaostajanje uzorka na stjenkama posude.

### 3.4.2 Priprema otopina

U tablici 2. sažeto je prikazan postupak pripreme otopina korištenih za potrebe analize.

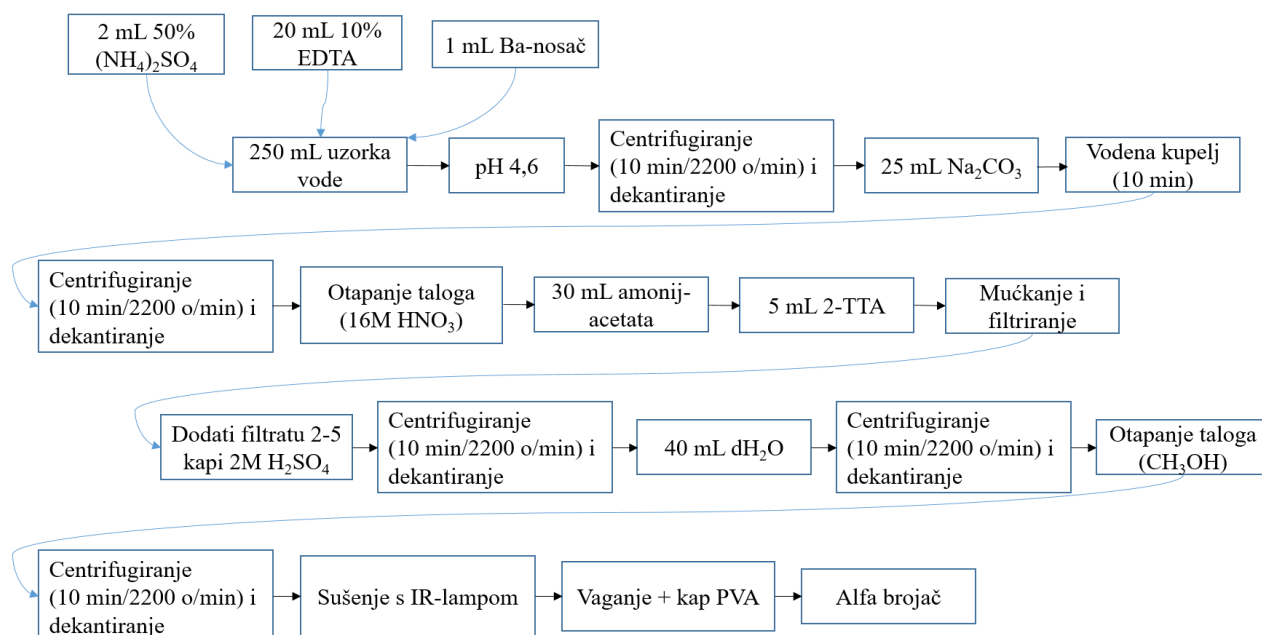
Tablica 2. Postupak pripreme otopina zadanog sastava

Kemikalija	Postupak pripreme otopine
amonij-acetat pufer (pH 4.6)	462 g otopiti u dH <sub>2</sub> O i nadopuniti do 1000 mL
amonij-sulfat (50 % w/v)	250 g otopiti u dH <sub>2</sub> O i nadopuniti do 500 mL
Ba-nosač (20 mg mL <sup>-1</sup> )	3,81 g Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> u 90 mL dH <sub>2</sub> O, par kapi HNO <sub>3</sub> konc. i nadopuniti vodom do 100 mL
EDTA (10 % w/v)	100 g i nadopuniti dH <sub>2</sub> O do 1000 mL
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (3 M)	159 g i nadopuniti dH <sub>2</sub> O do 1000 mL
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 M)	55,6 mL dodati vodi i nadopuniti dH <sub>2</sub> O do 1000 mL
2-TTA (10 % w/v)	100 g u benzenu i nadopuniti do 1000 mL
PVA	500 mg PVA u 100 mL H <sub>2</sub> O

### 3.4.3 Postupak

Postupak radiokemijske separacije <sup>226</sup>Ra prikazan je na slici 8. U čašu od 400 mL dodati 250 mL uzorka vode, 2 mL 50 % amonij-sulfata i 20 mL 10 % EDTA. U čašu s otopinom dodati 1 mL Ba-nosača i pomoću pH-metra (prethodno kalibriranog tehničkim puferima pH4,01 i pH7,00) namjestiti pH na 4,6 (koristeći HNO<sub>3</sub> (1:2) odnosno NH<sub>3</sub> (1:1)) te miješati 5 minuta. Uzorak razdijeliti u 2 kivete i centrifugirati 10 minuta (2200 o min<sup>-1</sup>). Dekantirati supernatante, a talog pomoću 40 mL destilirane vode prenijeti u jednu staklenu kivetu. Ponoviti centrifugiranje (10 min/2200 o min<sup>-1</sup>). Dekantirati supernatant i dodati 25 mL Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Zagrijati na vodenoj kupelji 10 minuta uz povremeno miješanje i potom ohladiti sadržaj te ponovno centrifugirati (10 min/2200 o min<sup>-1</sup>). Dekantirati supernatant. Otopiti talog u nekoliko kapi 16 M HNO<sub>3</sub> i dodati 30 mL amonij-acetat pufera. Sadržaj prenijeti u lijevak za odjeljivanje i dodati 5 mL 2-TTA te mućkati sadržaj 5 minuta. Potom filtrirati sadržaj preko filtera papira – crna vrpce u čistu staklenu kivetu i dodati filtratu nekoliko kapi 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Centrifugirati (10 min/2200 o min<sup>-1</sup>) i dekantirati supernatant. Talog isprati s 40 mL destilirane vode. Ponoviti centrifugiranje (10 min, 2200 o min<sup>-1</sup>), dekantirati supernatant. Talog otopiti u minimalnoj količini metanola i prenijeti na prethodno izvaganu metalnu planšetu. Centrifugirati (10 min, 2200 o min<sup>-1</sup>) i dekantirati supernatant. Metalnu planšetu s talogom kratko osušiti pod

infracrvenom lampom. Izvagati metalnu planšetu s talogom te nakapati (1-2 kapi) PVA. Potom slijedi analiza na alfa spektrometru.



Slika 8. Shematski prikaz postupka radiokemijske separacije  $^{226}\text{Ra}$  iz vode

### 3.4.4 Alfa spektrometar

Alfa spektrometar u ovoj analizi kalibriran je kao brojač te se sastoji od: neprekidnog napajanja (UPS) preko kojeg su priključene sve komponente sustava za slučaj nestanka napona, rotacijske vakuum pumpe, brojača Alpha Analyst (Canberra, SAD), dva PIPS detektora (Canberra, SAD) i računala sa programom za upravljanje alfa spektrometrom (Genie 2000).

Kalibracija efikasnosti pojedinog detektora načinjena je uz pomoću čistog standarda  $^{226}\text{Ra}$ . Kalibracija efikasnosti provodi se na način da se standard poznate aktivnosti nakapa na metalnu planšetu i analizira u alfa spektrometru. Iz kalibracijskog pravca računa se efikasnost brojača koja ulazi u proračun koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$ . Stabilnost kalibracije provjerava se najmanje jednom godišnje, a provodi se korištenjem referentnih materijala, tj. uzoraka poznate aktivnosti koji su preostali od interkomparacija organiziranih od Međunarodne agencije za atomsku energiju (IAEA – *International Atomic Energy Agency*).

Metalna planšeta s talogom i PVA stavlja se u komoricu uređaja. Putem računalnog programa (Genie 2000) pokreće se analiza. Broj impulsa određuje se u energijskom rasponu 1,3 – 5,5 MeV koji omogućuje detekciju radija i njegovih potomaka. Vrijeme trajanja analize je 24 sata (86 400 sekundi).

Unutar komorice postiže se vakuum kroz koji nastale alfa čestice putuju s površine taloga do detektora. Kako ne bi došlo do kontaminacije detektora, komorica je podešena da odmah uz PIPS detektor prolazi vrlo malo zraka (dakle, vakuum nije potpun). Na PIPS detektoru nastaje signal koji se detektira u obliku impulsa.

### 3.5. IZRAČUN PARAMETARA

#### 3.5.1 Izračun koncentracije aktivnosti $^{226}\text{Ra}$

Koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  ( $\text{Bq m}^{-3}$ ) izračunava se prema jednadžbi:

$$A = \frac{\left( \frac{n_g}{t_g} - \frac{n_0}{t_0} \right)}{V_{al} \cdot \varepsilon_{isk} \cdot \varepsilon_{ef} \cdot I \cdot f_{att} \left( 2 - e^{-\lambda_{Rn} t_g} \right)} = w \cdot (r_g - r_0)$$

gdje je:

$n_g$  - broj impulsa u brojanju s uzorkom;

$n_0$  - broj impulsa u brojanju pozadinskog zračenja;

$t_g$  - vrijeme brojanja s uzorkom (s);

$t_0$  - vrijeme brojanja pozadinskog zračenja (s);

$V_{al}$  - volumen alikvota ( $\text{m}^3$ );

$\varepsilon_{isk}$  - faktor kemijskog iskorištenja;

$\varepsilon_{ef}$  - efikasnost brojanja;

$I$  - korekcijski faktor prirasta potomaka  $^{226}\text{Ra}$ ;

$f_{att}$  - faktor atenuacije;

$\lambda_{Rn} - \ln 2 / T_{1/2}(Rn) =$  konstanta raspada  $^{222}\text{Rn}$  ( $\text{s}^{-1}$ );

$r_g - n_g/t_g$  - učestalost impulsa u brojanju s uzorkom ( $\text{s}^{-1}$ );

$r_0 - n_0/t_0$  - učestalost impulsa u brojanju pozadinskog zračenja ( $\text{s}^{-1}$ ).

Na slici 9. prikazan je primjer obrasca za izračun koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$ .

Mjesto/Lokacija	Sava Zagreb		
Opis uzorka	Rijeka		
Oznaka uzorka			
Datum uzorkovanja			
Datum analize			
Količina uzorka (L)	0.250		
Uzorak	$n_g$	36	
	$t_g$ (s)	86400	
	$r_g$ (s <sup>-1</sup> )	4.17E-04	
Background	$n_0$	12	
	$t_0$ (s)	86400	
	$r_0$ (s <sup>-1</sup> )	1.39E-04	
Masa taloga	$m_1$ (g)	0.59330	
	$m_2$ (g)	0.61455	
	$\Delta m$ (g)	0.02125	
	$\epsilon_{isk}$	0.7589	
	Detektor	A	
Korekcijski faktor za Rn	$I$	1.00	
Aktivnost uzorka	$A$ (Bq/L)	2.72E-02	
	$u(A)$	7.90E-03	
Detection limit	$DL$ (Bq/L)	2.15E-02	3.03E-01
Decision threshold	$DT$ (Bq/L)	9.16E-03	1.51E-01
Područje pouzdanosti	$A <$ (Bq/L)	1.17E-02	
	$A >$ (Bq/L)	4.27E-02	

Slika 9. Primjer izračuna koncentracije aktivnosti <sup>226</sup>Ra.

### 3.5.2 Procjena mjerne nesigurnosti

Mjerna nesigurnost predstavlja skup svih mogućih pogrešaka tijekom postupka određivanja koncentracije aktivnosti, od pripreme uzorka i mjerenja do rezultata. Izvori nesigurnosti se prema podrijetlu mogu podijeliti u kategorije: kalibracija efikasnosti, priprema uzorka, mjerenje broja impulsa i podaci vezani uz nuklearne karakteristike i radioaktivnost.

Izvor nesigurnosti kod postupka kalibracije efikasnosti može biti nesigurnost kalibracije efikasnosti mjernog sustava. Kod pripreme uzorka izvori nesigurnosti su: nesigurnost mase, nesigurnost volumena alikvota i nesigurnost kemijskog iskorištenja. Brojanjem impulsa mogući izvori nesigurnosti su nesigurnost zbog brojanja impulsa u mjerenju s uzorkom i nesigurnost zbog brojanja impulsa pozadinskog zračenja.

Izvori nesigurnosti u vezi s nuklearnim karakteristikama i radioaktivnošću obuhvaćaju nesigurnost zbog atenuacije alfa čestica i nesigurnost zbog vremena poluraspada.

Složena mjerna nesigurnost koncentracije aktivnosti,  $u(A)$  računa se iz izraza:

$$u(A) = \sqrt{w^2 \left( \frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0} \right) + A^2 \frac{u^2(w)}{w^2}}$$

gdje prvi član pod korijenom predstavlja nesigurnost brojanja, a drugi član nesigurnost ostalih komponenata. Pritom vrijedi:

$$\frac{u^2(w)}{w^2} = \frac{u^2(V_{al})}{V_{al}^2} + \frac{u^2(\varepsilon_{isk})}{\varepsilon_{isk}^2} + \frac{u^2(\varepsilon_{ef})}{\varepsilon_{ef}^2} + \left( \frac{u^2(f_{att})}{f_{att}^2} \right)$$

gdje je  $u(V_{al})$  mjerna nesigurnost volumena alikvota, a dobiva se iz umjernice za menzuru,  $u(\varepsilon_{isk})$  mjerna nesigurnost kemijskog iskorištenja,  $u(\varepsilon_{ef})$  mjerna nesigurnost efikasnosti brojača,  $u(f_{att})$  mjerna nesigurnost atenuacijskog faktora, a dobiva se iz analize atenuacijskog faktora.

Nesigurnost određivanja efikasnost detektora,  $\varepsilon_{ef}$  računa se kao nesigurnost koeficijenta smjera u linearnoj ovisnosti mjerene aktivnosti standarda i njegove stvarne aktivnosti. Ona tipično iznosi 2-4 %. Nesigurnost u masi uzorka povezana je s nesigurnošću vaganja uzorka. Proizvođač vage navodi nesigurnost u mjerenju u iznosu od  $\pm 0.00005$  g. Za mjerni opseg od 0 do 100 g navodi se mjerna nesigurnost u uz faktor pokrivenosti  $k=2,05$ .

Nesigurnost zbog volumena alikvota izračunata je temeljem dostupnih podataka iz umjernice za menzuru. Pritom proizvođač navodi nesigurnost u mjerenju u iznosu od  $\pm 0,5$  mL. Iz kalibracijskog certifikata menzure kojom se uzima alikvot od 250 mL uzorka vode za određivanje  $^{226}\text{Ra}$  za mjerne vrijednosti od 50 i 100 mL navodi se proširena mjerna nesigurnost  $U(V)$ , u mL uz faktor pokrivenosti  $k=2$ . Slijedi iz umjernice:

$$U(V_{100\text{mL}}) = 0,14 \text{ mL}$$

$$U(V_{50\text{mL}}) = 0,09 \text{ mL}.$$

Mjerna nesigurnost za volumen alikvota od 250 mL računa se prema:

$$u(V_{al}) = \sqrt{2U_{V_{100\text{mL}}}^2 + U_{V_{50\text{mL}}}^2}$$

Mjerna nesigurnost za volumen alikvota tipično iznosi 0,09 %.

Nesigurnost kemijskog iskorištenja računa se iz:

$$u(\varepsilon_{isk}) = \varepsilon_{isk} \cdot \sqrt{\frac{u^2(m_{uzorak})}{m_{uzorak}^2} + \frac{u^2(m_{isk})}{m_{isk}^2}}$$

gdje je  $m_{uzorak}$  masa taloga uzorka (g),  $m_{isk}$  masa taloga barij-nosača (g), a  $\varepsilon_{isk}$  faktor kemijskog iskorištenja koji se računa iz izraza:

$$\varepsilon_{isk} = \frac{m_{uzorak}}{m_{isk}}$$

Interval nesigurnosti za faktor kemijskog iskorištenja kreće se od 0,3 do 0,5 %.

Ukoliko je izmjerena masa taloga uzorka  $< 0,015$  g smatra se da je  $f_{att}=1$ . U slučaju da je masa taloga uzorka  $> 0,015$  g atenuacijski faktor računa se prema:

$$f_{att} = a \cdot e^{\frac{b}{m_{uzorak}}} = 0,062549423 \cdot e^{\frac{0,042051255}{m_{uzorak}}}$$

gdje su  $a$  i  $b$  koeficijenti u jednadžbi krivulje.

Nesigurnost atenuacijskog faktora računa se prema:

$$u(f_{att}) = f_{att} \cdot \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{m_{uzorak}}\right)^2}$$

Interval nesigurnosti za atenuacijski faktor je između 10 i 12 %.

Nesigurnost zbog efekta vremena raspada (vrijeme mjerenja, vrijeme raspada i brojanja) može biti zanemarena jer je to vrijeme poznato s velikom preciznošću.

Proširena mjerna nesigurnost,  $U$  predstavlja umnožak složene nesigurnosti  $u(A)$  i faktora pokrivanja  $k$ :

$$U(A) = k \cdot u(A)$$

U ovom radu uzeto je da je  $k = 1$  čime proširena nesigurnost odgovara vjerojatnosti pokrivanja od približno 75 %.

### 3.5.3 Procjena ukupne efektivne doze za čovjeka

Ukupna efektivna doza,  $E_d$  ( $\mu\text{Sv}$ ) izračunava se iz:

$$E_d = A_c \cdot q \cdot C_f$$

gdje je  $A_c$  koncentracija aktivnosti radionuklida iz uzorka vode ( $\text{Bq L}^{-1}$ ),  $q$  je unos pitke vode (L), a  $C_f$  je dozni koeficijent ( $\mu\text{Sv Bq}^{-1}$ ) (WHO, 2017; Krmpotić i sur., 2018).

Unos vode reprezentativne osobe u periodu od godine dana iznosi 350 L (Pravilnik, 2018). Ta vrijednost uzeta je za uzorke mineralnih voda, voda iz cisterna i vodovodne vode. Za uzorke termalnih voda uzet je period od 4 tjedana (28 L) jer je njihova konzumacija ograničena i dostupna u sklopu termalnih lječilišta (Bituh i sur., 2009).

Dozni koeficijent za  $^{226}\text{Ra}$  prema Direktivi vijeća Europske unije br. 2013/59/EURATOM o osnovnim sigurnosnim standardima za zaštitu od opasnosti koje potječu od izloženosti ionizirajućem zračenju iznosi  $0,28 \mu\text{Sv Bq}^{-1}$  (EU, 2013b).

### 3.5.4 Izračun parametra za procjenu indikativne doze

Indikativna doza izračunava se iz izraza:

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_i(\text{obs})}{C_i(\text{der})} \leq 1$$

gdje je  $n$  broj otkrivenih radionuklida,  $C_i(\text{obs})$  koncentracija aktivnosti radionuklida u uzorku, a  $C_i(\text{der})$  izvedena koncentracija radionuklida. Iako je pritom potrebno analizirati sve radionuklide, u radu je uzet u obzir samo  $^{226}\text{Ra}$ , stoga je izračunata procjena indikativne doze koja se isključivo odnosi na  $^{226}\text{Ra}$ . Za  $^{226}\text{Ra}$  izvedena koncentracija iznosi  $0,5 \text{ Bq L}^{-1}$  (Pravilnik, 2017). Izvedena koncentracija za  $^{226}\text{Ra}$  izračunata je za dozu od  $0,1 \text{ mSv}$ , godišnji unos od 730 litara i korištenjem koeficijentata doza utvrđenih u posebnom propisu kojim se propisuju granice ozračenja (Pravilnik, 2017). Kada je navedeni izraz zadovoljen pretpostavlja se da je indikativna doza niža od vrijednosti parametara od  $0,1 \text{ mSv}$  te u tom slučaju nije potrebno daljnje ispitivanje (Pravilnik, 2017).



## 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu razmotreni su toksikološki aspekti  $^{226}\text{Ra}$ , prirodnog radionuklida koji je prisutan u vodi. S obzirom na toksično djelovanje alfa čestica koje nastaju radioaktivnim raspadom jezgre  $^{226}\text{Ra}$  na organizam, cilj ovoga rada je izmjeriti razinu  $^{226}\text{Ra}$  u prirodnim vodama i izračunati dozu zračenja koju čovjek prima unosom pitke vode. Razina  $^{226}\text{Ra}$  u prirodnim vodama mjeri se određivanjem koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u uzorcima vode. Korištena metoda za određivanje koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  je taloženje  $^{226}\text{Ra}$  s  $\text{BaSO}_4$  i mjerenje na alfa spektrometru. Alfa spektrometar, u metodi korištenoj u ovom radu, imao je postavke alfa brojača. Dakle, prilikom mjerenja nije dobivan spektar nego su alfa čestice koje emitira uzorak detektirane u obliku broja impulsa tijekom mjerenja u trajanju od 86 400 sekundi.

Koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  prikazana je grafičkim prikazom u različitim uzorcima vodovodne vode, vode iz cisterna, rijeka i s izvora mineralnih i termalnih voda.

Izračunata je indikativna doza temeljem koje se istaknulo u kojim uzorcima je povišena koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$ . Doza zračenja koju čovjek primi unosom pitke vode izražena je putem izračunate ukupne efektivne doze.

Hrvatska je bogata izvorima prirodne i mineralne vode (Rožmarić i sur., 2012) te je na njenom području prisutan i veći broj izvora termalne vode (Bituh i sur., 2009).

Određivanje koncentracije aktivnosti radionuklida u pitkoj vodi daje uvid o prisutnosti prirodnog zračenja u vodi (Bituh i sur., 2009). Prisutnost prirodnih radionuklida u vodi posljedica je fizikalnih i kemijskih procesa koji rezultiraju otapanjem i prijenosom tvari iz stijena u tekuću, vodenu fazu. Sastav stijena određene regije utjecat će na prisutnost radionuklida u vodi (Radenković i sur., 2014).

$^{226}\text{Ra}$  je alfa emiter i jedan od prirodno prisutnih radionuklida u vodi čija se koncentracija aktivnosti u pitkoj vodi kontinuirano prati (Krmptić i sur., 2018).

S ciljem zaštite zdravlja populacije nadzor radionuklida u vodi namijenjenoj ljudskoj konzumaciji je propisan od strane regulatornih tijela na nacionalnoj i internacionalnoj razini (Krmptić i sur., 2018).

Svjetska zdravstvena organizacija (WHO, *World Health Organization*) izdala je smjernice o parametrima kvalitete za vodu koja je namijenjena ljudskoj konzumaciji. Navedene su preporučene granice pojedinačnih radionuklida u vodi. Preporučena granica za koncentraciju aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  iznosi  $1000 \text{ Bq m}^{-3}$  (WHO, 2017).

Nacionalni propisi u skladu su s Direktivom Europske unije br. 2013/51/EURATOM koja se odnosi na radioaktivne tvari u vodi namijenjenoj za ljudsku potrošnju (EU, 2013). Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe definira maksimalno dopuštenu razinu radona, tricija i definira maksimalnu vrijednost indikativne doze (Pravilnik, 2017).

Indikativna doza, ID označuje predviđenu efektivnu dozu u periodu od godine dana kojoj je čovjek izložen, a proizlazi iz svih radionuklida (prirodnih ili umjetnih uz izuzetak tricija, kalija-40, radona i potomaka radona) čija je prisutnost utvrđena u vodi namijenjenoj za ljudsku potrošnju (EU, 2013a).

Maksimalna vrijednosti indikativne doze (ID) iznosi 0,1 mSv. Praćenje indikativne doze u vodi namijenjenoj za ljudsku potrošnju provodi se kad je prisutan izvor umjetne ili povišene prirodne radioaktivnosti te kad se temeljem drugih reprezentativnih programa praćenja ili drugih ispitivanja ne može dokazati da je vrijednost ID-a manja od propisane. Za praćenje ID-a zbog

razine prirodnih radionuklida u vodi određuje se ukupna alfa aktivnost, ukupna beta aktivnost ili pojedinačni prirodni radionuklidi (Pravilnik, 2017).

Maksimalna propisana vrijednost ukupne alfa aktivnosti iznosi  $0,1 \text{ Bq L}^{-1}$ , dok za ukupnu beta aktivnost iznosi  $1,0 \text{ Bq L}^{-1}$ . Ako su dobivene vrijednosti niže od propisanih pretpostavlja se da je ID niži od vrijednosti parametara od  $0,1 \text{ mSv}$  i u tom slučaju nije potrebno daljnje ispitivanje osim ako je poznato iz drugih izvora podataka da su u vodi prisutni pojedini radionuklidi koji mogu uzrokovati da ID premaši vrijednost od  $0,1 \text{ mSv}$  (Pravilnik, 2017).

Ukoliko vrijednosti ukupne alfa ili ukupne beta aktivnosti premašuju propisane, potrebna je analiza pojedinih radionuklida kako bi se utvrdilo koji radionuklid doprinosi povećanju radioaktivnosti (Pravilnik, 2017). Direktiva ne uključuje mineralne i termalne vode iako su dostupne za konzumaciju (Krmpotić i sur., 2018).

Prilikom provjere prisutnosti određenog ili pojedinačnog radionuklida, ukoliko jedna od koncentracija aktivnosti premašuje 20 % odgovarajuće izvedene vrijednosti ili koncentracija tricija premašuje svoju maksimalnu propisanu vrijednost potrebna je analiza dodatnih radionuklida (Pravilnik, 2017).

Indikativna doza izračunava se iz sume omjera koncentracije aktivnosti pojedinog radionuklida u uzorku ( $C_i(\text{obs})$ ) i njegove izvedene koncentracije radionuklida ( $C_i(\text{der})$ ) (Pravilnik, 2017). U sklopu rada izračunata ID odnosi se isključivo na  $^{226}\text{Ra}$ , iako se u praksi ona računa na temelju svih prisutnih radionuklida (prirodnih i umjetnih) pronađenih u pojedinom uzorku vode.

Maksimalna koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u vodi namijenjenoj za ljudsku potrošnju indirektno je propisana izrazom za izračun ID-a putem izvedene koncentracije  $^{226}\text{Ra}$  koja iznosi  $500 \text{ Bq m}^{-3}$ .

Izvedene koncentracije izračunate su za dozu od  $0,1 \text{ mSv}$ , godišnji unos od  $730 \text{ L}$  pitke vode i korištenjem propisanih koeficijenata doza. Kad je omjer koncentracija manji od 1 smatra se da je zadovoljena granična vrijednost indikativne doze od  $0,1 \text{ mSv godina}^{-1}$  (Pravilnik, 2017).

#### **4.1. KONCENTRACIJA AKTIVNOSTI $^{226}\text{Ra}$ U VODOVODNOJ VODI I VODI IZ CISTERNA**

Vodovodna voda glavni je izvor pitke vode u Hrvatskoj (Rožmarić i sur., 2014). Kvaliteta vodovodne vode u Hrvatskoj generalno se smatra vrlo visokom (Rožmarić i sur., 2014). Uzimajući u obzir značaj vode za organizam čovjeka potrebno je osigurati kvalitetu i sigurnost vodovodne vode u skladu s nacionalnim propisima (Benedik i Jeran, 2012).

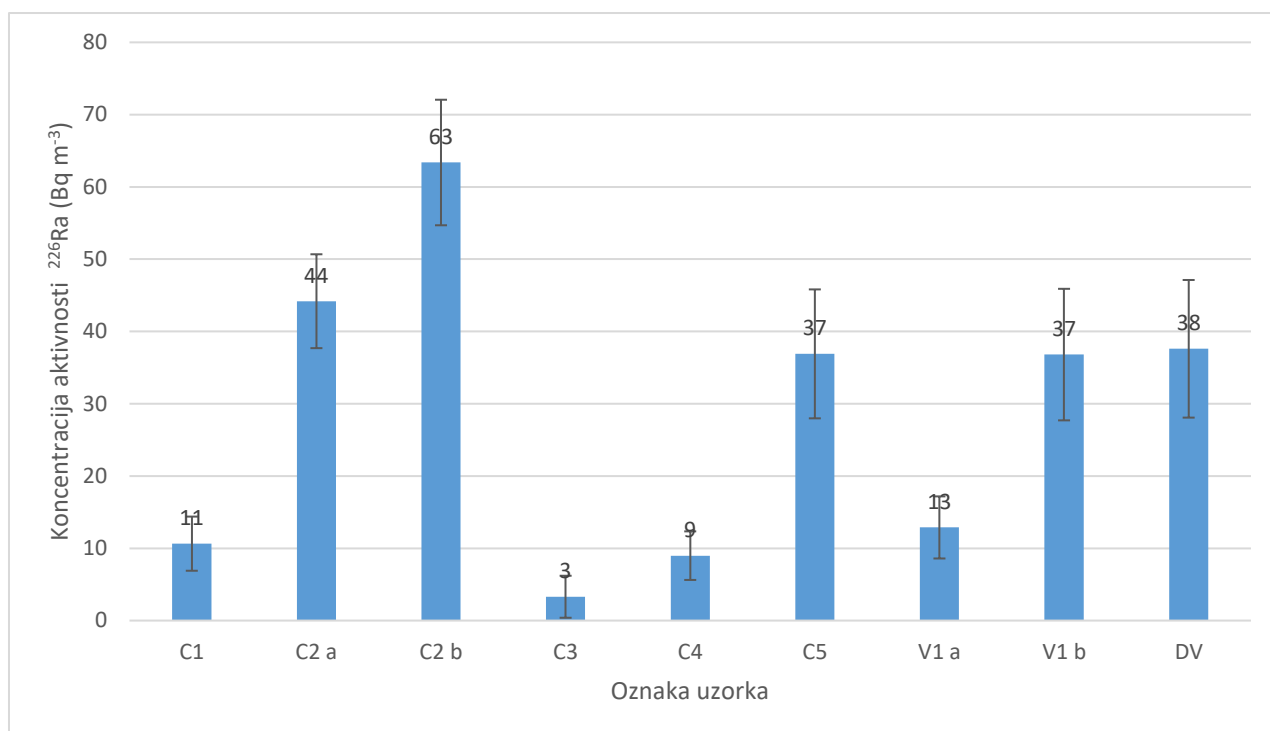
Izmjerena koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u vodovodnoj vodi iznosila je  $13 \text{ Bq m}^{-3}$  (V1 a) odnosno  $37 \text{ Bq m}^{-3}$  (V1 b) (slika 10). Dobivene vrijednosti značajno su niže od granica navedenih u WHO smjernicama ( $1000 \text{ Bq m}^{-3}$ ) te su u skladu s nacionalnim propisima (Pravilnik, 2017).

Rezultati se mogu usporediti s rezultatima iz istraživanja Bronzović i suradnika (2007) koji su analizirali vodovodnu vodu u različitim gradovima na području Hrvatske. Izmjerena koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u vodovodnoj vodi bila je u rasponu od  $8,42$  do  $40,57 \text{ Bq m}^{-3}$ . Također, prosječna koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u vodovodnoj vodi analiziranoj u šest većih gradova Hrvatske iznosila je  $21,86 \pm 7,51 \text{ Bq m}^{-3}$  (Bituh i sur., 2009).

Niske razine  $^{226}\text{Ra}$  u vodovodnoj vodi tipične su za europske gradove (Benedik i Jeran, 2012). U odabranim gradovima u Sloveniji izmjerene koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  kretale su se od  $0,3$  do  $15 \text{ Bq m}^{-3}$  (Benedik i Jeran, 2012) dok su se u vodovodnoj vodi u Turskoj vrijednosti kretale od  $11$  do  $36 \text{ Bq m}^{-3}$ , a u Poljskoj od  $0,37$  do  $8,3 \text{ Bq m}^{-3}$  (Bronzović i sur., 2007). U 205 uzoraka vodovodne vode u Austriji koncentracija aktivnost  $^{226}\text{Ra}$  kretala se od  $37$  do  $550 \text{ Bq m}^{-3}$  (Gruber i sur., 2009).

Koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u vodovodnoj vodi ovisit će o prirodi lokacije koju koristi sustav vodoopskrbe. Također uočeno je da procesom obrade vode za vodoopskrbu dolazi do smanjenja koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u vodi (Beyermann i sur., 2010).

Na slici 10 prikazana je usporedba koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u uzorcima vode iz cisterna, vodovodne vode, te destilirane vode za usporedbu. Cisternska voda koristi se u određenim dijelovima Hrvatske. U ovom radu izmjerene su koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u cisternama iz gradova Bale, Marina, Doli i s otoka Paga, a kretale su se od  $3$  do  $63 \text{ Bq m}^{-3}$ . Vrijednosti su u skladu s nacionalnim propisima i WHO smjernicama.

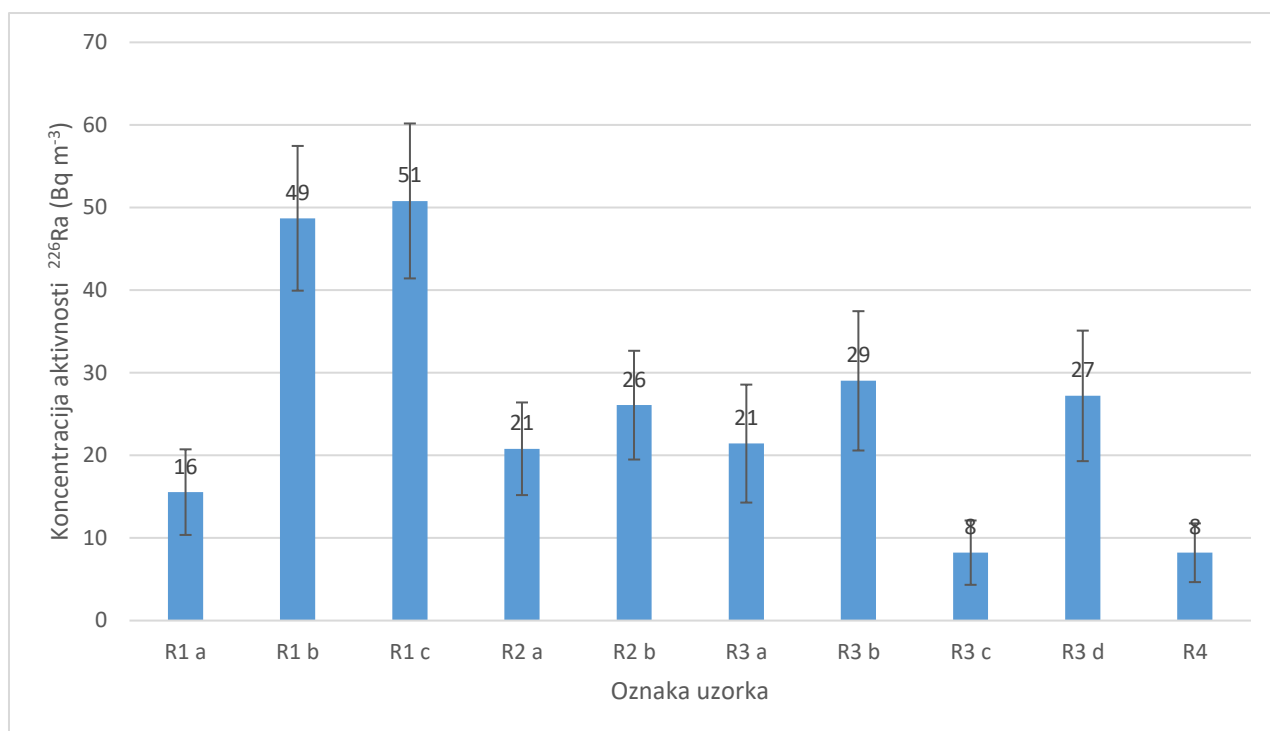


Slika 10. Koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u uzorcima vode iz cisterna (C1, C2 a, C2 b, C3, C4 i C5), vodovodne vode (V1 a i V1b) i destilirane vode (DV).

#### 4.2. KONCENTRACIJA AKTIVNOSTI $^{226}\text{Ra}$ U RIJEKAMA

Kontinuirani nadzor rijeka je potreban zbog prisutnosti prirodnih radionuklida poput  $^{226}\text{Ra}$ . Rijeke poput Save, Drave i Dunava klasificirane su i kao izvori vode za potrebe industrije i agrokulture (navodnjavanje usjeva) stoga je potreban nadzor  $^{226}\text{Ra}$  u rijekama jer je to jedan od puteva ulaska  $^{226}\text{Ra}$  u krajnje prehrambene proizvode. Također prisutna biota izložena je koncentraciji aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u vodi putem ingestije same vode ili hrane (Fesenko i sur., 2014). Kontinuirani nadzor omogućuje sprječavanje nepotrebne izloženosti radionuklidima te u slučaju  $^{226}\text{Ra}$ , neželjeno taloženje radionuklida u kostima (Bituh i sur., 2008).

Izmjerena koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u rijekama na području Hrvatske prikazana je na slici 11 i kretala se od 8 do 51  $\text{Bq m}^{-3}$ . Najviša vrijednost izmjerena je u uzorku vode iz Dunava na području Vukovara (R1 c) (slika 11). Dobiveni rezultati u skladu su s rezultatima iz istraživanja Bituh i suradnika (2008) gdje su se u uzorcima vode iz različitih rijeka na području Hrvatske izmjerene koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  kretale od 6,54 do 59,44  $\text{Bq m}^{-3}$  (Bituh i sur., 2008).



Slika 11. Izmjerene koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u rijekama na području Hrvatske (R1 a, R1 b, R1 c, R2 a, R2 b, R3 a, R3 b, R3 c, R3 d, R4).

### 4.3. KONCENTRACIJA AKTIVNOSTI $^{226}\text{Ra}$ U MINERALNIM VODAMA

U posljednje vrijeme povećana je konzumacija komercijalno dostupne flaširane vode u usporedbi s vodom iz slavine (Bituh i sur., 2009). Izvori mineralnih voda koriste se kao punionice za određene proizvode stoga je potrebno izmjeriti razinu prirodnih radionuklida u tim vodama (Benedik i Jeran, 2012). Izvori mineralnih voda također su dostupni lokalnom stanovništvu i njihova konzumacija se potiče zbog pripisanih ljekovitih svojstava (Bituh i sur., 2009).

U uzorcima mineralnih voda izmjerena koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  kretala se od 34 do 928 Bq m<sup>-3</sup> (slika 12). Uspoređujući uzorke mineralne vode s uzorcima vode iz rijeka vidljiva je značajna razlika u dobivenim koncentracijama aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$ . Mnogi autori navode prirodu izvora vode kao razlog razlici u mjerenoj koncentraciji aktivnosti radionuklida. Mineralne vode koje se nalaze na većim dubinama u usporedbi s rijekama sadržavaju veću koncentraciju aktivnosti radionuklida uključujući i  $^{226}\text{Ra}$  (Rožmarić i sur., 2012).

Izmjerene koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u uzorcima s područja Lipika kretale su se od 200 do 928 Bq m<sup>-3</sup> (slika 12) te su u skladu s vrijednostima dobivenih u istraživanju Bituha i suradnika (2009) gdje su se vrijednosti kretale od 277 do 704 Bq m<sup>-3</sup>. MV 2 c je uzorak mineralne vode s

područja Lipika u kojemu je izmjerena najviša koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u usporedbi s drugim uzorcima mineralne vode i iznosila je  $928 \text{ Bq m}^{-3}$  (slika 12). Razlike u dobivenim vrijednostima koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  za različite uzorke sa područja Lipika proizlaze iz različitih mjesta uzorkovanja vode. Mineralne vode koje se crpe s većih dubina obično pokazuju veći udio radionuklida u usporedbi s površinskim vodama i voda s manjih dubina (Rožmarić i sur., 2012).

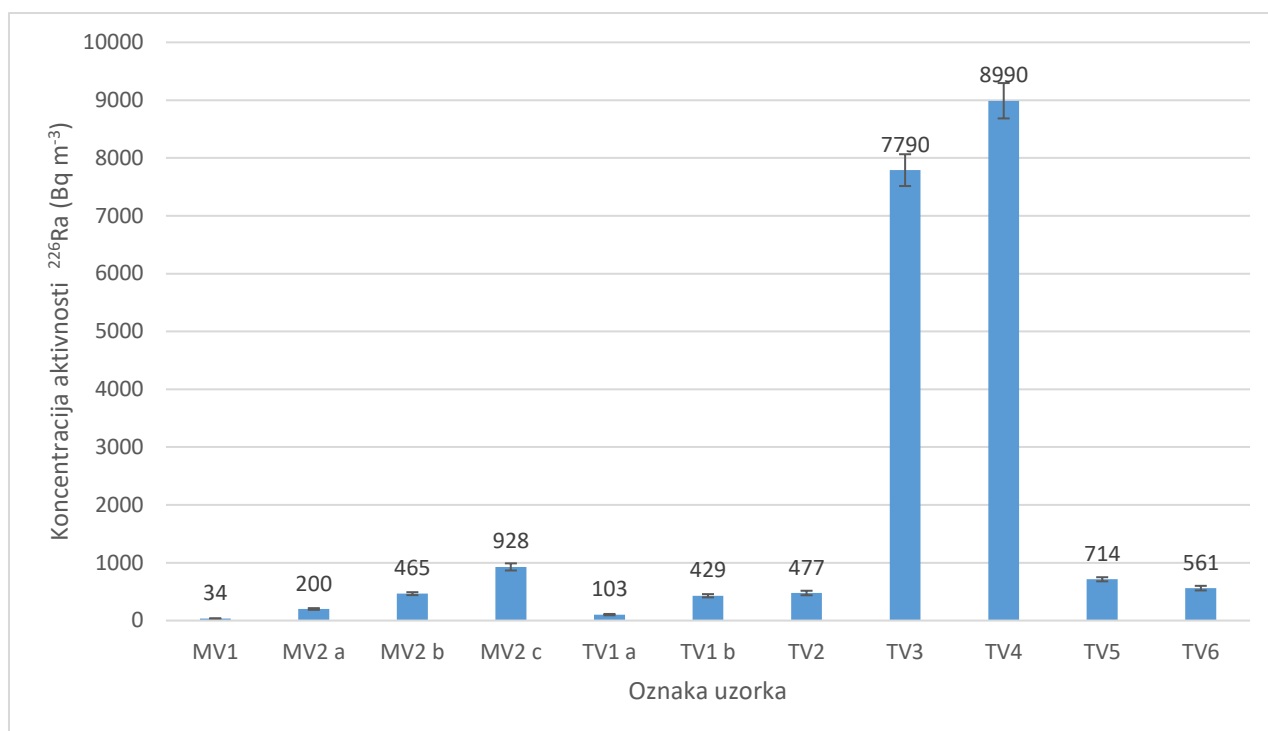
U istraživanju Benedika i Jerana (2012) izmjerene su koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u uzorcima mineralne vode na području Slovenije. Izmjerene vrijednosti koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  kretale su se od  $2,4$  do  $17 \text{ Bq m}^{-3}$  što je u usporedbi s uzorcima mineralne vode iz Hrvatske vrlo niska razina  $^{226}\text{Ra}$ .

#### **4.4. KONCENTRACIJA AKTIVNOSTI $^{226}\text{Ra}$ U TERMALNIM VODAMA**

Termalne vode se pojavljuju kada je zadovoljena kombinacija litostratografskih i tektonskih uvjeta. Sjeverni i istočni dijelovi Hrvatske bogati su geotermalnim izvorima. Većina je smještena na sjeveru uzduž tektonske pukotine koja se proteže od Varaždinskih Toplica do Terma Čatež u Sloveniji (Krpmotić i sur., 2018). U toj regiji nalazi se veći broj termalnih izvora (Marković i sur., 2015).

Uz mineralne vode, termalne vode su primjer izvora prirodne radioaktivnosti kojoj su ljudi izloženi (Bituh i sur., 2009). Radionuklidi poput izotopa radija prisutni su u povišenim koncentracijama u termalnim vodama u usporedbi s drugim izvorima pitke vode (Krpmotić i sur., 2018). Razina radija u termalnim vodama određena je geološkom formacijom kroz koju voda protječe, geokemijskim svojstvima roditeljskog nuklida i interakcijama podzemnih vodonosnika i tvari koje sadrže radij (Bituh i sur., 2009).

U uzorcima termalnih voda izmjerene su najviše koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  (slika 12). Vrijednosti koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u termalnim vodama kretale su se od  $103$  do  $8990 \text{ Bq m}^{-3}$ . Najviše izmjerene koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  su u uzorcima termalnih voda: TV3 i TV4. U termalnoj vodi iz izvora Bizovke (TV4) izmjerena koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  iznosila je  $8990 \text{ Bq m}^{-3}$ , a u uzorku iz Istarskih toplica (TV3) izmjerena koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  iznosila je  $7790 \text{ Bq m}^{-3}$  (slika 12).



Slika 12. Izmjerene koncentracije aktivnosti <sup>226</sup>Ra u uzorcima termalnih (TV1 a, TV1 b, TV2, TV3, TV4, TV5 i TV6) i mineralnih voda (MV1, MV2 a, MV2 b i MV2 c).

Povišena razina prirodnih radionuklida u termalnim vodama na području Hrvatske uočena je i u drugih istraživanjima. U istraživanju Bituha i suradnika (2009) izmjerena je koncentracija aktivnosti <sup>226</sup>Ra iznosila od 87 do 5860 Bq m<sup>-3</sup> u uzorcima različitih termalnih voda. Termalna voda iz Bizovke je također sadržavala najveću izmjerenu koncentraciju aktivnosti <sup>226</sup>Ra i to od 2620 do 5860 Bq m<sup>-3</sup>. Iza Bizovke slijedi termalna voda iz Istarskih toplica u kojoj je izmjerena koncentracija aktivnosti <sup>226</sup>Ra iznosila od 3051 do 6200 Bq m<sup>-3</sup> (Bituh i sur., 2009).

Krmpotić i suradnici (2018) također su izmjerili najvišu koncentraciju aktivnosti <sup>226</sup>Ra u termalnoj vodi iz Bizovke ( $3624 \pm 332$  Bq L<sup>-1</sup>). Povišena razina <sup>226</sup>Ra objašnjena je sastavom termalne vode kod koje je riječ o prirodnoj hipotermalnoj slanoj vodi bogatoj mineralima (Krmpotić i sur., 2018). Povezanost TDS (*total dissolved solids*) i razine <sup>226</sup>Ra uočena je više puta (Sturchio i sur., 2001; Krmpotić i sur., 2018).

Termalne vode TV3 i TV4 koriste se u sklopu lokalnih toplica dok se konzumacija vode TV1 i TV5 preporučuje zbog „ljekovitih“ svojstva (Bituh i sur., 2009). Zbog posljedične izloženosti zračenju prirodnog podrijetla termalne vode predstavljaju potencijalnu opasnost po zdravlje (Krmpotić i sur., 2018).



Povišene koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u termalnim vodama navedene su i u istraživanju Condomines i suradnika (2010). U termalnim vodama na području južne Francuske izmjerena je koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  od 530 do 2240 Bq m<sup>-3</sup> (Condomines i sur., 2010).

#### 4.5. PROCJENA IZLOŽENOSTI $^{226}\text{Ra}$ PUTE M PITKE VODE

Procjena izloženosti ionizirajućem zračenju proizlazi iz podataka o primljenoj dozi u određenom vremenu (Bituh i sur., 2009). U Hrvatskoj nije propisana maksimalna dopuštena razina za pojedinačne radionuklide (Rožmarić i sur., 2012), ali maksimalna primljena godišnja doza konzumacijom vode za piće postavljena je na 0,1 mSv (Pravilnik, 2017).

Indikativna doza izračunata je iz omjera koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u uzorku ( $C_i$  (obs)) i izvedene koncentracije  $^{226}\text{Ra}$  ( $C_i$  (der)). Izvedena koncentracija izračunata je za dozu od 0,1 mSv, godišnji unos od 730 L pitke vode i korištenjem propisanih koeficijenata doza. Kada je omjer koncentracija manji od 1 smatra se da je zadovoljena granična vrijednost indikativne doze od 0,1 mSv godina<sup>-1</sup> (Pravilnik, 2017).

Vrijednosti izračunate indikativne doze koja se odnosi isključivo na  $^{226}\text{Ra}$  u uzorcima vodovodne vode, vode iz cisterna i mineralnih voda prikazana je u tablici 3.

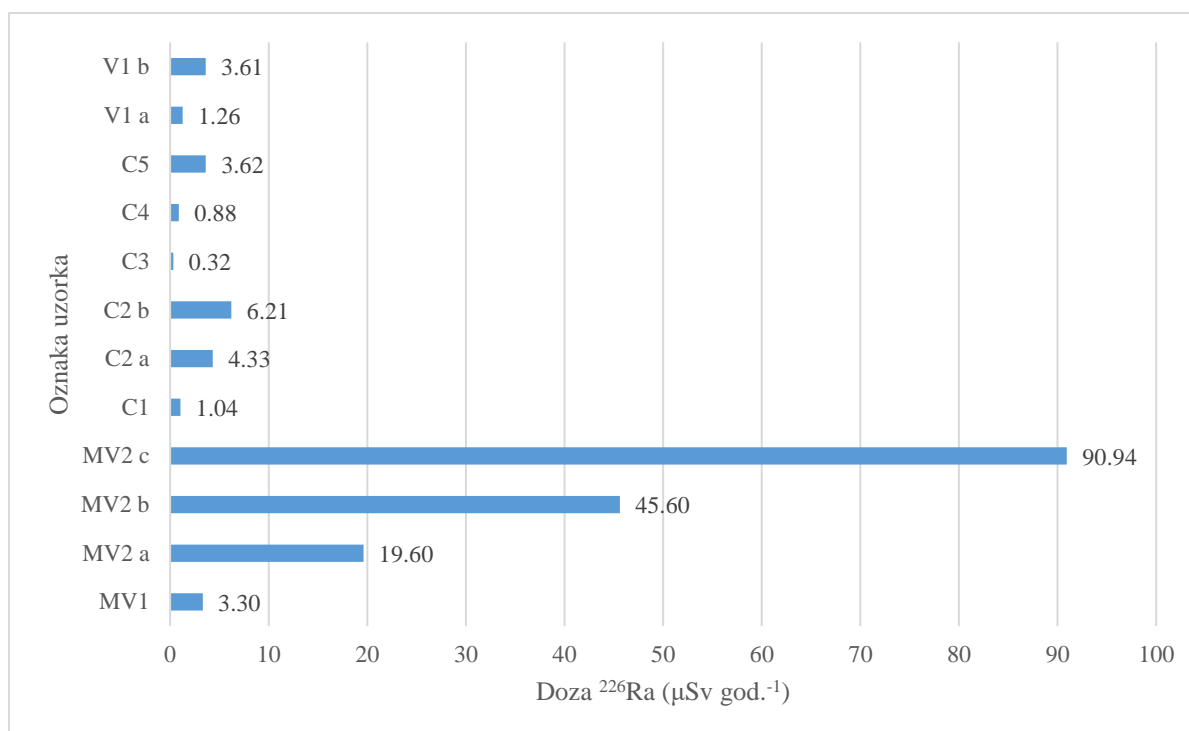
Tablica 3. Indikativna doza (ID) za  $^{226}\text{Ra}$  u uzorcima pitke vode

Oznaka uzorka	ID = $C_i$ (obs)/ $C_i$ (der)
MV1	0.07
MV2 a	0.40
MV2 b	0.93
MV2 c	1.86
C1	0.02
C2 a	0.09
C2 b	0.13
C3	0.01
C4	0.02
C5	0.07
V1 a	0.03
V1 b	0.07

Indikativna doza nije određena za uzorke termalnih voda jer se iz izraza za izračun ID-a pretpostavlja godišnji unos 730 L vode što nije stvarnost kada je u pitanju unos termalnih voda. Iako prosječna osoba dnevno ne konzumira 1-2 L mineralne vode, zbog krajnjih slučajeva ID je određen u mineralnim vodama.

Zadovoljen je izraz za provjeru indikativne doze za uzorke vodovodne vode (V1 a i V1 b), vode iz cisterna (C1, C2 a, C2 b, C3, C4 i C5) i mineralne vode (MV1, MV2 a i MV2 b) (tablica 3). Uzorak MV2 c ne zadovoljava izraz za provjeru indikativne doze. Iako se na temelju dobivene vrijednosti (1,86) može pretpostaviti da ID za uzorak MV2 c je veći od 0,1 mSv godina<sup>-1</sup>, potrebno je uzeti u obzir vrstu vode te posljedično učestalost i volumen konzumacije vode. Iz razloga što se mineralna voda ne konzumira svakodnevno u količini koju pretpostavljaju parametri ID-a, osim u krajnjim slučajevima, rizik od izloženosti dozi većoj od 0,1 mSv godina<sup>-1</sup> je mali.

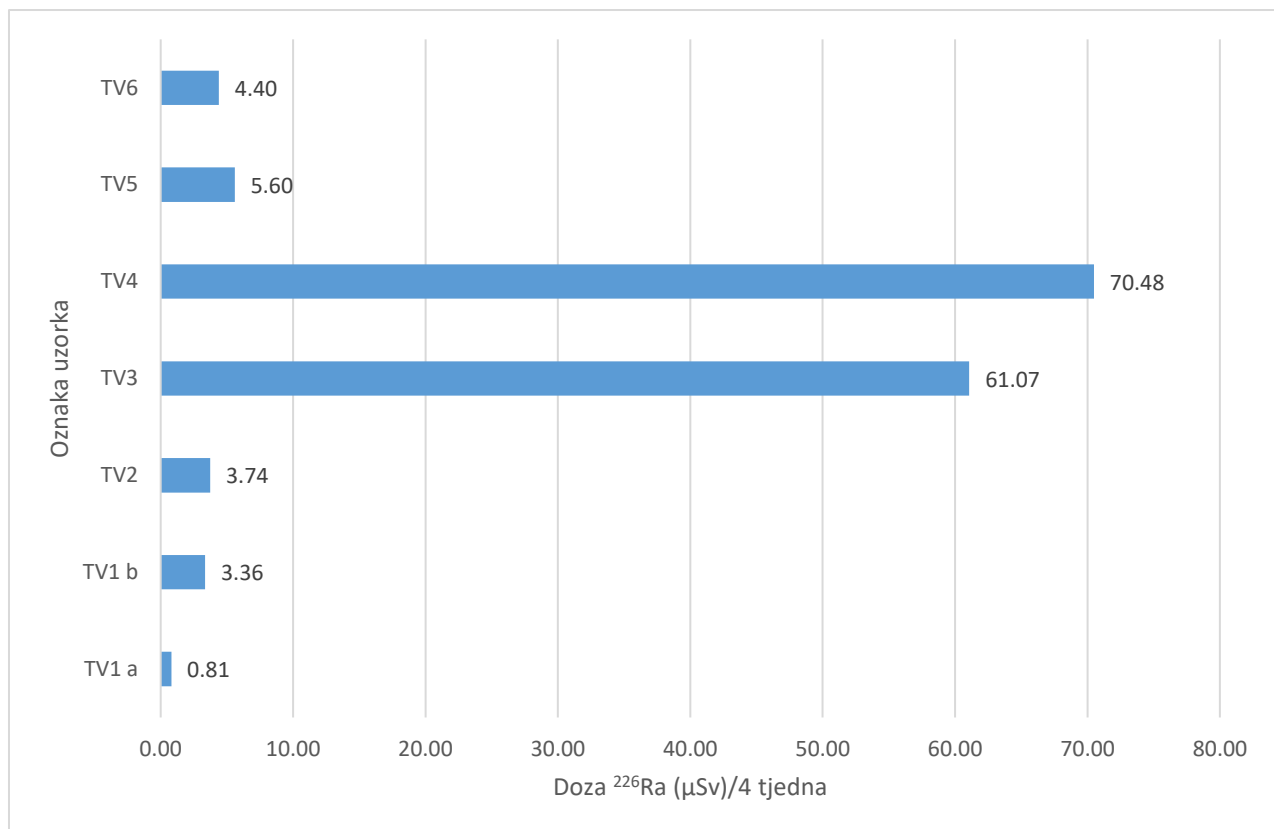
Jednom unesen u organizam, radij se neometeno inkorporira u kosti uslijed njegove kemijske i biološke sličnosti s alkalijским metalima poput kalcija, barija i stroncija (Bituh i sur., 2008). Zbog radiotoksičnosti alfa zračenja potrebno je procijeniti ukupnu efektivnu dozu koju pojedinac primi konzumacijom pitke vode (Rožmarić i sur., 2014). Procjena ukupne efektivne doze koju ljudski organizam primi konzumacijom pitke vode prikazana je na slici 13 i 14. Iz slike 13 vidljivo je da su vrijednosti ukupne efektivne doze <sup>226</sup>Ra za uzorke vodovodne vode, vode iz cisterna i mineralnih voda u skladu s Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (Pravilnik, 2017).



Slika 13. Procjena ukupne efektivne doze <sup>226</sup>Ra koju primi odrasla osoba unosom 1 L pitke vode dnevno u periodu od godine dana (mineralne – MV1, MV2 a, MV2 b, MV 2 c, vodovodne – V1 a, V1 b i vode iz cisterne – C1, C2 a, C2 b, C3, C4 i C5).

Iako iz parametara za izračun ID-a u uzorku mineralne vode MV2c ukazuje na povišenu koncentraciju aktivnosti <sup>226</sup>Ra (tablica 3), ukupna efektivna doza je manja od maksimalno dopuštene (0,1 mSv godina<sup>-1</sup>) i iznosi 90,94 μSv godina<sup>-1</sup>. Izvori mineralne vode često su punionice za komercijalno dostupne flaširane mineralne vode. Pristup određenim izvorima mineralne vode dostupan je lokalnom i širem stanovništvu i smatra se „prirodnim lijekom“. Iz tih razloga potreban je nadzor razine prirodnog zračenja u mineralnim vodama (Bituh i sur., 2009).

Na slici 14 prikazana je izračunata ukupna efektivna doza <sup>226</sup>Ra za termalne vode za period od 4 tjedana. Izvori termalnih i mineralnih voda koriste se u sklopu lječilišta za medicinske terapije, rehabilitaciju, kupanje i rekreaciju (Bituh i sur., 2009). Mineralna voda iz izvora u Lipiku, te termalne vode u sklopu Varaždinskih, Krapinskih, Tuheljskih i Stubičkih toplica preporučene su za konzumaciju zbog ljekovitih svojstava (Krpmotić i sur., 2018). Osim potencijalnih prednosti konzumacije termalne i mineralne vode, glavna mana i posljedica njihove konzumacije je povećana izloženost prirodnom zračenju. Unos vode je ograničen za posjetitelje u sklopu lječilišta, no izvan njega pristup vodi je dostupan lokalnom i širem stanovništvu (Bituh i sur., 2009).



Slika 14. Procjena ukupne efektivne doze <sup>226</sup>Ra koju primi odrasla osoba u periodu od 4 tjedana unosom 1 L termalne vode (TV1 a, TV1 b, TV2, TV3, TV4, TV5 i TV6) dnevno.

Vrijednosti ukupne efektivne doze <sup>226</sup>Ra za termalne vode kretale su se od 0,81 do 70,48 μSv kroz 4 tjedna (slika 14). Dobiveni rezultati usporedivi su s rezultatima istraživanja Krmpotić i suradnika (2018). Ukupna efektivna doza <sup>226</sup>Ra u termalnoj vodi s područja Varaždinskih, Krapinskih, Tuheljskih i Stubičkih toplica iznosila je od 2,3 do 6,5 μSv unutar 4 tjedna (Krmpotić i sur., 2018).

Mađarska je također primjer zemlje na čijem prostoru su brojni izvori termalnih voda u sklopu kojih su smještena lječilišta. Lječilište Heviz smješteno je na izvoru termalne vode gdje je izmjerena povišena koncentracija aktivnosti <sup>226</sup>Ra od 763 Bq m<sup>-3</sup>. Vrijeme boravka i konzumacija termalne vode u lječilištu ograničena je za posjetitelje. Izmjerena ukupna efektivna doza <sup>226</sup>Ra iznosila je 1,38 μSv godina<sup>-1</sup> što je u skladu s Direktivnom vijeća Europske unije br. 2013/51/EURATOM (Somlai i sur., 2007).

Termalne vode iz izvora Bizovka (Bizovačke toplice) (TV4) i iz Istarskih toplica (TV3) koriste se za kupanje, a sadrže povišenu razinu <sup>226</sup>Ra (slika 12). Prilikom procjene doze zračenja kojom je pojedinac izložen mora se uzeti u obzir učestalost konzumiranja vode. Izvori termalne i mineralne vode nisu glavni izvor vode za piće koju pojedinac svakodnevno konzumira. Kad je

riječ o konzumaciji vode u terapijske svrhe, uobičajeno se radi o dnevnoj dozi od 0,2 do 2 L i ona traje u periodu od nekoliko tjedana (Bituh i sur., 2009).

Ukupna efektivna doza  $^{226}\text{Ra}$  koju pojedinac primi konzumirajući termalnu vodu TV1 b ili TV2 u periodu od četiri tjedna (slika 14) jednaka je ukupnoj efektivnoj dozi  $^{226}\text{Ra}$  koju pojedinac primi konzumirajući vodovodnu vodu V1 b u periodu od godine dana (slika 13). S druge strane vodovodna voda je glavni izvor pitke vode u Hrvatskoj dok se izvori termalne i mineralne vode pretežito koriste u medicinske svrhe. Pritom je oralna konzumacija tih voda vremenski i količinski ograničena (Bituh i sur., 2009).

Povremena konzumacija termalnih i mineralnih voda u kojima je povišena razina  $^{226}\text{Ra}$  rezultira povišenoj izloženosti prirodnom zračenju, no zbog neučestale konzumacije tih voda one ne predstavljaju značajnu opasnost za ljudsko zdravlje (Krmpotić i sur., 2018).

Do istog zaključka došli su i brojni drugi autori (Somlai i sur., 2007; Bituh i sur., 2009). Bez obzira na povišene razine  $^{226}\text{Ra}$  u uzorcima termalnih i mineralnih voda vode su prikladne za konzumaciju jer je riječ o konzumaciji u trajanju od nekoliko tjedana u manjim količinama (Bituh i sur., 2009). Jedna od pretpostavki Direktive vijeća Europske unije br. 2013/51/EURATOM i WHO smjernica (2017) je svakodnevna konzumacija 2 L vode na temelju kojih je određena maksimalna godišnja doza od 0,1 mSv.

Nedostatak izračuna procijene ukupne efektivne doze je pretpostavka konzumacije jednog tipa vode što većinom nije točno pogotovo kada je u pitanju mineralna voda (Benedik i Jeran, 2012).

Ukupna efektivna doza izračunata je koristeći dozni koeficijent za odrasle osobe ( $0,28 \mu\text{Sv Bq}^{-1}$ ) koji se razlikuje od vrijednosti doznog koeficijenta za druge dobne skupine, prvenstveno djecu (2-7 godina:  $0,62 \mu\text{Sv Bq}^{-1}$ ; 7-12 godina:  $0,8 \mu\text{Sv Bq}^{-1}$ ) i dojenčad (1-2 godina:  $0,96 \mu\text{Sv Bq}^{-1}$ ) (EU, 2013a). Retencija (zadržavanje)  $^{226}\text{Ra}$  u tijelu ovisi o GI apsorpciji  $^{226}\text{Ra}$  (Bronzović i Marović, 2005). Djeca i dojenčad pripadaju osjetljivim dobnim skupinama kod kojih je apsorpcija  $^{226}\text{Ra}$  u GI traktu veća nego za odrasle (Fesenko i sur., 2014). Istovremeno iako je njihova dnevna konzumacija pitke vode manja nego kod odraslih (Benedik i Jeran, 2012), značajna je s obzirom na njihovu tjelesnu masu (Bronzović i Marović, 2005). No, djeca i dojenčad rijetko konzumiraju termalnu i mineralnu vodu u većim količinama stoga se rizik od izloženosti povećanoj razini  $^{226}\text{Ra}$  za te dobne skupine smatra malim (Benedik i Jeran, 2012). Izloženost izrazito visokim razinama  $^{226}\text{Ra}$  rezultirala bi izrazito visokom ukupnom efektivnom dozom i mogućim nastupom negativnih učinaka po zdravlje pojedinca uključujući razvoj

karcinoma. S druge strane, epidemiološkim istraživanjima je statistički nemoguće povezati  $^{226}\text{Ra}$ , u razinama u kojima je prisutan u okolišu, s razvojem karcinoma. Također izloženost povišenoj razini  $^{226}\text{Ra}$  u djetinjstvu nije direktno povezana s mogućim posljedicama po zdravlja u kasnijoj, odrasloj životnoj dobi (Bronzović i sur., 2007).

U ovom radu na temelju istraživanja razine  $^{226}\text{Ra}$  u prirodnim vodama uočeno je da su koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u analiziranim prirodnim vodama na području Hrvatske pretežito niske. U analiziranim uzorcima termalnih voda koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  su povišene u usporedbi s drugim uzorcima. No, uzimajući u obzir količinu unesene vode i učestalost konzumacije različitih voda iz izračunatih ukupnih efektivnih doza unos analizirane pitke vode ne predstavlja opasnost za zdravlje čovjeka.

## 5. ZAKLJUČCI

1. Koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u analiziranoj vodovodnoj vodi i vodi iz cisterna bila je u skladu s nacionalnim propisima. Temeljem izračunate ukupne efektivne doze kojoj je čovjek izložen konzumirajući ove tipove vode ona je prikladna za ljudsku konzumaciju. Budući da mineralne vode nisu primaran izvor pitke vode, njihova konzumacija s obzirom na razinu  $^{226}\text{Ra}$  smatra se sigurnom.
2. Koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  u analiziranim izvorima termalne vode je povišena, no uzimajući u obzir učestalost i ograničenu količinu unosa termalne vode termalna voda se smatra sigurnom za povremenu i ograničenu konzumaciju.
3.  $^{226}\text{Ra}$  je dugoživi radionuklid kojeg karakterizira metabolički put sličan kalciju i nakuplja se u kostima. Starost organizma i doza u trenutku povišene izloženosti  $^{226}\text{Ra}$  su najbitniji čimbenici. U periodima ubrzanog rasta (dojenčad i adolescenti) ljudski organizam je najviše podložan akumulaciji  $^{226}\text{Ra}$  u kostima. Posljedično, ljudski organizam je u tom periodu izložen povećanom riziku od pojave negativnih učinaka uslijed izloženosti povišenoj razini  $^{226}\text{Ra}$ .
4. U odrasloj životnoj dobi zbog smanjene sposobnosti metabolizma  $^{226}\text{Ra}$  pri uobičajenim razinama  $^{226}\text{Ra}$  u vodi namijenjenoj za ljudsku potrošnju ne predstavlja značajan rizik za zdravlje.

## 6. LITERATURA

Benedik, L., Repinc, U., Štok, M. (2010) Evaluation of procedures for determination of Ra-226 in water by  $\alpha$ -particle spectrometry with emphasis on the recovery. *Appl. Radiat. Isotopes* **68**, 1221–1225.

Benedik, L., Jeran, Z. (2012) Radiological of natural and mineral drinking waters in Slovenia. *Radiat. Prot. Dosim.* **151**, 306–313.

Beyermann, M., Bungler, T., Schmidt, K., Obrikat, D. (2010) Occurrence of natural radioactivity in public water supplies in Germany:  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$  and gross  $\alpha$  activity concentrations. *Radiat. Prot. Dosim.* **141**, 72–81.

Bituh, T., Petrinc, B., Marović, G., Senčar, J., Gospodarić, I. (2008)  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  in Croatian rivers. *Collegium Antropol.* **32**, 105–108.

Bituh, T., Marović, G., Petrinc, B., Senčar, J., Franulovic, I. (2009) Natural radioactivity of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  in thermal and mineral waters in Croatia. *Radiat. Prot. Dosim.* **133**, 119–123.

Bronzović, M., Marović, G. (2005) Age-dependent dose assessment of  $^{226}\text{Ra}$  from bottled water intake. *Health Phys.* **88**, 480–486.

Bronzović, M., Marović, G., Vrtar, M., Bituh, T. (2007) Life exposure to  $^{226}\text{Ra}$  and possible consequences. *J. Environ. Sci. Heal. A* **42**, 817–823.

Brugge, D., Buchner, V. (2012) Radium in the environment: exposure pathways and health effects. *Rev. Environ. Health* **27**, 1–17.

Condomines, M., Rihs, S., Lloret, E., Seidel, J. L. (2010) Determination of the four natural Ra isotopes in thermal waters by gamma-ray spectrometry. *Appl. Radiat. Isotopes* **68**, 384–391.

Csondor, K., Bajak, P., Surbeck, H., Izsak, B., Horvath, A., Vargha, M., Eross, A. (2020) Transient nature of riverbank filtered drinking water supply systems – A new challenge of natural radioactivity assessment. *J. Environ. Radioactiv.* **211**, doi: [10.1016/j.jenvrad.2019.106072](https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.106072)



Danjou, A. M. N., Patel, M., Espina, C., Pentz, A., Joffe, M., Winde, F., Schüz, J. (2019) Prospective case-series analysis of haematological malignancies in goldmining areas in South Africa. *S. Afr. Med. J.* **109**, 340-346.

Engelbrecht, R. (2012) Environmental Radioactivity Monitoring. U: *Handbook of Radioactivity Analysis*, 3. izd. (L'Annunziata, M. F., ured.), Academic Press, Oxford, str. 695-726.

EPA (1990) Toxicological profiles – Radium. EPA-Environmental Protection Agency, Washington, D.C., <<https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=791&tid=154>>. Pristupljeno 04. travnja 2020.

EPA (2016) Radionuclides (including radon, radium and uranium). EPA-Environmental Protection Agency, Washington, D.C., <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/radionuclides.pdf>>. Pristupljeno 02. travnja 2020.

EU (2013a) Direktiva vijeća 2013/51/EURATOM o utvrđivanju zahtjeva za zaštitu zdravlja stanovništva od radioaktivnih tvari u vodi namijenjenoj za ljudsku potrošnju.

EU (2013b) Direktivna vijeća 2013/59/EURATOM o osnovnim sigurnosnim standardima za zaštitu od opasnosti koje potječu od izloženosti ionizirajućem zračenju, i o stavljanju izvan snage direktiva 89/618/EURATOM, 90/641/EURATOM, 96/29/EURATOM, 97/43/EURATOM i 2003/122/EURATOM.

Fesenko, S., Carvalho, F., Martin, P., Moore, W. S., Yankovich, T. (2014) Radium in the environment. IAEA - International atomic energy agency, <<https://www.iaea.org/publications/10478/the-environmental-behaviour-of-radium-revised-edition>>. Pristupljeno 09. travnja 2020.

Gruber, V., Maringer, F. J., Landstetter, C. (2009) Radon and other natural radionuclides in drinking water in Austria: Measurement and assessment. *Appl. Radiat. Isotopes* **67**, 913-917.

Hallden, N. A., Harley, J. H. (1964) Radium-226 in diet and human bone from San Juan, Puerto Rico. *Nature* **204**, 240-241.

Harley, N. H. (2009) Radiation Toxicology. U: *General, applied and system toxicology*, 3. izd. (Ballantyne, B., Marrs, T. C., Syversen, T., ured.), John Wiley & Sons, str. 2289 – 2290.

HRN EN ISO/IEC 17025: 2017 Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija.

<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=51474>>. Pristupljeno 27. travnja 2020.

Hoffmann, W., Kranefeld, A., Schmitz-Feuerhake, I. (1993) Radium-226-contaminated drinking water: hypothesis on an exposure pathway in a population with elevated childhood leukemia. *Environ. Health Persp.* **101**, 113-115.

Krmpotić, M., Rožmaric, M., Petrincec, B., Bituh, T., Fiket, Ž., Benedik, Lj. (2018) Radionuclide and major element analysis of thermal and mineral waters in Croatia with a related dose assessment. *Radiat. Prot. Dosim.* **181**, 199–207.

L'Annunziata, M. F. (2012) Radiation physics and radionuclide decay. U: *Handbook of Radioactivity Analysis*, 3. izd. (L'Annunziata, M. F., ured.), Academic Press, Oxford, str. 1-162.

Locey, J. B. (2005) Drinking water criteria. U: *Encyclopedia of Toxicology*, 2. izd. (Wexler, P., Anderson, B., Peyster, A., Gad, S., Hakkinen, P. J., Kamrin, M., Locey, B., Mehendale, H., Carey, P., Shugart, L., ured.), Academic Press, Oxford, str. 99-101.

Majer, M., Knežević, Ž., Miljanić, S. (2013) Intrigantna veza rizika i malih doza. Zbornik radova devetog simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja. Hrvatsko društvo za zaštitu od zračenja, Zagreb, str. 135-140.

Marey, A. N., Knizhnikov, V. A., Karmaeva, A. N. (1967) The effect of calcium in drinking water on the accumulation of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{90}\text{Sr}$  in the human body. Proceedings of an International Symposium on Radioecological Concentration Processes. Symposium Publications Division Pergamon Press, Oxford, str. 333-336.

Marković, T., Borović, S., Larva, O. (2015) Geochemical characteristics of thermal waters of Hrvatsko zagorje. *Geol. Croat.* **68**, 67-77.

McGuire, C., Dale, P., Coppelstone, D., Wilson, C., Tyler, A. (2020) Characterising radium-226 particles from legacy contamination to support radiation dose assessments. *J. Environ. Radioactiv.* **212**, 106-117.

Muth, H., Globel, B. (1983) Age dependent concentration of  $^{226}\text{Ra}$  in human bone and some transfer factors from diet to human tissues. *Health Phys.* **44**, 113-121.

Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (2017) *Narodne novine* **125**, Zagreb.

Pravilnik o granicama ozračenja, preporučenom doznom ograničenju i procjenjivanju osobnog ozračenja (2018) *Narodne novine* **38**, Zagreb.

Priest, N. D. (2019) A nontarget mechanism to explain carcinogenesis following  $\alpha$ -irradiation. *Dose-Response* **2019**, 1-5.

Radenković, M. B., Joksić, J. D., Kovačević, J. (2014) Natural radionuclides content and radioactive series disequilibrium in drinking waters from Balkans region. *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **306**, doi: 10.1007/s10967-014-3858-7

Ray, K. (2017) Toxicity of radiation: biological effects of ionizing radiation exposure on reproduction. U: *Reproductive and Developmental Toxicology*, 2. izd. (Gupta, R. C., ured.), Academic Press, Oxford, str. 359-375.

Rožmarić, M., Rogić, M., Benedik, Lj., Štok, M. (2012) Natural radionuclides in bottled drinking waters produced in Croatia and their contribution to radiation dose. *Sci. Total Environ.* **437**, 53-60.

Rožmarić, M., Rogić, M., Benedik, Lj., Barišić, D., Planinšek, P. (2014) Radiological characterization of tap waters in Croatia and the age dependent dose assessment. *Chemosphere* **111**, 272–277.

Salonen, L., Kaihola, L., Carter, B., Cook, G. T., Passo, C. J. (2012) Environmental liquid scintillation analysis. U: *Handbook of Radioactivity Analysis*, 3. izd. (L'Annunziata, M. F., ured.), Academic Press, Oxford, str. 625-693.

Scott, B. R. (2014) Radiation toxicology, ionizing and nonionizing. U: *Encyclopedia of Toxicology*, 3. izd. (Wexler, P., Abdollah, M., Peyster, A., Gad, S., Greim, H., Harper, S., Moser, V. C., Ray, S., Tarazona, J., Weigand, T. J., ured.), Academic Press, Oxford, str. 29–43.

Shayne, C. (2005) Radium. U: *Encyclopedia of Toxicology*, 2. izd. (Wexler, P., Anderson, B., Peyster, A., Gad, S., Hakkinen, P. J., Kamrin, M., Locey, B., Mehendale, H., Carey, P., Shugart, L., ured.), Academic Press, Oxford, str. 615-617.

Somlai, J., Torma, A., Dombóvári, P., Kávási, N., Nagy, K., Kovács, T. (2007) Contribution of  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{234}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  radionuclides to the occupational and patient exposure in Heviz-spas in Hungary. *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **272**, 101-106.

Sturchio, N. C., Bannerb, J. L., Binzc, C. M., Heratya, L. B., Musgrove M. (2001) Radium geochemistry of ground waters in Paleozoic carbonate aquifers, midcontinent, USA. *Appl. Geochem.* **16**, 109-122.

Vasile, M., Loots, H., Jacobs, K., Verheyen, L., Sneyers, L., Verrezen, F., Bruggeman, M. (2015) Determination of  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  and uranium isotopes in drinking water in order to comply with the requirements of the EU 'Drinking Water Directive'. *Appl. Radiat. Isotopes* **109**, 465-469.

Vo, N. T. K., Sokeechanda, B. S. H., Seymoub, C. B., Mothersillb, C. E. (2017) Influence of chronic low-dose/dose-rate high-LET irradiation from radium-226 in a human colorectal carcinoma cell line. *Environ. Res.* **156**, 697–704.

Vrga, T. (2016, 18. siječnja) Osteoporoz, <<https://www.plivazdravlje.hr>>. Pristupljeno 15. svibnja 2020.

WHO (2017) Guidelines for Drinking Water Quality. WHO-World Health Organisation, Geneva, <[https://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/drinking-water-quality-guidelines-4-including-1st-addendum/en/](https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/drinking-water-quality-guidelines-4-including-1st-addendum/en/)>. Pristupljeno 15. ožujka 2020.

Zakon o izmjenama Zakona o radiološkoj i nuklearnoj sigurnosti (2018) *Narodne novine* **118**, Zagreb.

## IZJAVA O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio/la drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Jasna 