

**ДРУШТВО ЗА ЗАШТИТУ ОД ЗРАЧЕЊА
СРБИЈЕ И ЦРНЕ ГОРЕ**



**ЗБОРНИК
РАДОВА**

**XXIX СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ
Сребрно језеро
27- 29. септембар 2017. године**

**Београд
2017. године**

**SOCIETY FOR RADIATION PROTECTION OF
SERBIA AND MONTENEGRO**



PROCEEDINGS

**XXIX SYMPOSIUM DZZSCG
Srebrno jezero
27- 29. September 2017**

**Belgrade
2017**

ЗБОРНИК РАДОВА

XXIX СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ
27-29.09.2017.

Издавачи:

Институт за нуклеарне науке „Винча“
Друштво за заштиту од зрачења Србије и Црне Горе

За извршног издавача:

Др Борислав Грубор

Уредници:

Др Јелена Станковић Петровић
Др Гордана Пантелић

ISBN 978-86-7306-144-3

© Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Техничка обрада:

Јелена Станковић Петровић, Гордана Пантелић

Штампа:

Институт за нуклеарне науке ”Винча”, Мике Петровића Аласа 12-14, 11351
Винча, Београд, Србија

Тираж:

150 примерака

Година издања:

Септембар 2017.

PRAĆENJE PROMENE SADRŽAJA URANA U VODI ZA PIĆE IZ BEOGRADSKOG VODOVODA TOKOM VIŠEGODIŠNJEG PERIODA

**Miloš B. RAJKOVIĆ¹, Mirjana STOJANOVIĆ²,
Gordana PANTELIĆ³ i Maja EREMIĆ-SAVKOVIĆ⁴**

- 1) Poljoprivredni fakultet, Institut za prehrambenu tehnologiju i biohemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, rajmi@agrif.bg.ac.rs
- 2) Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS), Beograd, m.stojanovic@itnms.ac.rs
- 3) Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča”, Laboratorija za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine, Beograd, pantelic@vinca.rs
- 4) Agencija za zaštitu od jonizujućih zračenja i nuklearnu sigurnost Srbije, Beograd, eremic.savkovic@srbatom.gov.rs

SADRŽAJ

Uran je prisutan u površinskoj i podzemnoj vodi u rasponu koncentracija od $0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $1500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Zbog mobilnosti njegovih rastvorenih jedinjenja, može se u povišenoj koncentraciji naći i u čovekovom organizmu u kome mu je glavna meta napada bubreg. Iz tih razloga je vršeno praćenje koncentracije urana u vodi za piće koja se koristi u beogradskom vodovodu tokom vremenskog perioda od 2008-2015. godine. Za ispitivanje je korišćena indirektna metoda određivanja sadržaja teških metala i urana u vodi za piće.

Ispitivanja vrste izotopa pokazala su da se uran u vodi za piće nalazi u obliku izotopa ^{238}U , dok je izotop ^{235}U zastupljen u konstantnoj koncentraciji, što konsekventno dovodi do smanjivanja izotopskog odnosa $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ usled smanjenja koncentracije izotopa ^{238}U u vodi za piće u ispitivanom periodu.

Rezultati ispitivanja su pokazali da se koncentracija urana u vodi za piće kreće od $0,42 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $0,71 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, što je ispod predložene dozvoljene koncentracije od $2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Dokazano je da je uran u vodi za piće antropogenog porekla i da ne postoji kratkoročni rizik po zdravlje ljudi od njegovog prisustva. Međutim, kontinuirana ingestija urana može prouzrokovati u dužem vremenskom intervalu uticaj na zdravlje ljudi. Proračunati, potencijalni kancerogeni, rizik po zdravlje ljudi ukazao je na realnu opasnost za prosečno 20 od 1000 stanovnika koji stalno konzumiraju ovu vodu za piće.

1. UVOD

Radioaktivni element **uran** (prirodni izotopi ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U) je značajno toksičan, a u površinskoj i podzemnoj vodi nalazi se u rasponu koncentracija od $0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $1500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [1]. Urađene su mnoge studije o koncentraciji urana u vodi za piće koje su obuhvatile preglede obrađene, površinske, podzemne i flaširane vode. Značajno poboljšanje tačnosti i preciznosti analitičkih metoda primenjenih za određivanje sadržaja urana tokom poslednjih decenija stvara sumnju što se tiče pouzdanosti nekih podataka skupljenih pre 80-ih godina XX veka. Na to uglavnom ne utiče samo prisustvo značajnih koncentracija urana u lokalnoj geološkoj ili površinskoj sredini, već i izloženost sredine koja sadrži uran vremenskom uticaju i njegova mobilnost u rastvoru. Širok raspon koncentracija, zajedno sa značajnim regionalnim i lokalnim varijacijama, onemogućava procenu tipične izloženosti prisustvu prirodnog urana iz pijaće vode. Međutim, zaključak

je da je verovatnoća da je voda za piće izvor koji sadrži uran pri koncentraciji od oko $2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ relativno visoka, smanjujući se progresivno u rasponu od $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i postaje veoma mala iznad $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [2].

Uranovi acetati, sulfati, karbonati, hloridi i nitrati brzo se rastvaraju u vodi i njihovim hemijskom oblikom u podzemnim i površinskim vodama uglavnom dominira prisustvo karbonatnih vrsta [3]. Ovi karbonatni kompleksi mogu biti ili negativno naelektrisani ili neutralni i, kao takvi, veoma su pokretljivi u većini zemljišta uprkos prisustva katjonskih izmenjivača kao što su gline. Zbog ovoga je uran posebno mobilan u zemljištu i infiltrirajućim podzemnim vodama u suvim i polusuvim područjima. U uslovima slabe kiselosti tipičnim za zemlju i infiltrirajuće podzemne vode koje se nalaze u vlažnijim klimama, obrazovanje stabilnih kompleksa sa organskom materijom zemlje može da dominira nad hemijskom specijacijom urana, što ima za posledicu zadržavanje i akumulaciju urana u naslagama npr. treseta. Uz prenos u rastvorenoj fazi, nestabilan uran može da se redistribuira iz zemljišta i sedimenata u vodene tokove i površinske vodene rezervoare, ili da se na njih sorbuje, kao čestični materijal za vreme oluja i drugih oblika fizičke erozije [2].

Migracioni potencijal urana zavisi od fizičko-hemijskih svojstava zemljišta i zemljišnih rastvora i oksidacionih proizvoda urana. Na mobilnost rastvorenih jedinjenja urana, dominantno utiču pH vrednost, Eh i prisustvo kompleksirajućih organskih i neorganskih agenasa u lokalnim podzemnim vodama zemljišta.

Rastvorljivost prirodnog urana javlja se u dve faze: *prva faza*, koja predstavlja oksidaciju metalnog urana do U(IV) i *druga faza*, koja predstavlja oksidaciju U(IV) do U(VI). Šestovalentni uran, U(VI) [kao uranil jon (UO_2^{2+})] je mobilniji od četvorovalentnog urana, U(IV), jer lakše gradi rastvorne komplekse sa ligandima prisutnim u zemljišnim rastvorima, pri čemu prisustvo karbonata i fosfata utiče na ove procese. Transport rastvornih oblika urana može biti ubrzan razblaživanjem, pošto se time smanjuje njegova koncentracija u podzemnim i površinskim vodama. Ove reakcije uključuju jonsku izmenu i specifičnu adsorpciju urana organskim supstancama, mineralnim glinama, Fe(III) i hidroksida prisutnih u zemljištu. *Prva faza* je povoljnija sa stanovišta zaštite životne sredine, jer nastaju nerastvorni produkti koji pod određenim zemljišnim uslovima (pH vrednost i redoks potencijal) prelaze u drugu fazu, koja dovodi do nastajanja rastvorljivih vrsta, kao što su uranil joni i minerala, npr. *schoepite* ($\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a koji pod određenim uslovima može da otpusti UO_2^{2+} jone, koji se lako transportuju zemljišnim rastvorima i uključuju u lanac ishrane [4].

Novi Beograd se snabdeva podzemnom vodom koja se prečišćava u postrojenju Bežanija u kome se primenjuju tehnološki postupci: aeracija, retenzija, filtracija i hlorisanje, sa projektovanim kapacitetom od $3200 \text{ dm}^3/\text{s}$ [5]. Da bi se u beogradskom vodovodnom sistemu dobila sanitarno-higijenski ispravna voda za piće, svakodnevno se vrši (nekoliko puta) fizičko-hemijska i bakteriološka analiza vode za piće, a periodično i ispitivanje sadržaja toksičnih elemenata u vodi za piće u vodovodnoj mreži.

U vodi za piće nalaze se mnogobrojne neorganske supstance koje doprinose tvrdoći vode i utiču na njen kvalitet i higijensku ispravnost [6]. Postojeće metode za ispitivanje sadržaja (ili tragova) metala ne mogu detektovati prisustvo metala u niskim koncentracijama u vodi za piće, pa je zbog toga predložena nova metoda određivanja sadržaja metala koja je pokazala svoju potpunu primenljivost [7,8].

Sušтина metode je da se za ispitivanje kvaliteta vode iz vodovodne mreže koristi *suvi ostatak* (kamenac) koji se izdvaja na grejaču kućnog bojlera prilikom zagrevanja vode, a koji nastaje taloženjem neorganskih nevolatilnih supstanci koje se nalaze u vodi za piće.

Pošto sastav kamenca potiče od prisutnih neorganskih jedinjenja u vodi, ovom metodom je moguće da se pouzdano, određivanjem elementarnog sastava kamenca, vrši određivanje koncentracije metala koji se nalaze u vodi za piće.

Cilj rada bio je da se metoda indirektnog određivanja elemenata upotrebi za praćenje sadržaja urana u vodi za piće iz vodovodne mreže grada Beograda u vremenskom periodu od 2008-2015. godine.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Kamenac koji je ispitivan u radu nastao je iz vode koja se nalazi u vodovodnom sistemu grada Beograda, vodovodne mreže Novog Beograda (blokovi uz Savu), a nastao taloženjem na grejaču kućnog bojlera, tokom vremenskog perioda od 2008-2015. godine. Kamenac dobijen je tako što je 1 dm³ vode za piće (sakupljene na mesečnom nivou) zagrevan do ključanja i uparavan do suva. Sastav tako dobijenog kamenca određen je upotrebom atomskog apsorpcionog spektrofotometra AAS Perkin Elmer 703, prema standardu JUS B.B8.070 [9,10].

Na osnovu rezultata ispitivanja kamenca, koji je dobijen iz vode iz vodovodne mreže u ispitivanom periodu [11], izvršen je proračun sadržaja urana koji se nalazio u vodi za piće, kao i njegova varijabilnost tokom ovog vremenskog intervala.

Određivanje urana

Kvantitativna fluorimetrijska određivanja urana zasnovana su na linearnoj zavisnosti intenziteta fluorescencije molekula uranovih jedinjenja od njihove koncentracije. Najvažnije odlike ove metode su visoka osetljivost i specifičnost a glavni nedostatak smanjenje intenziteta fluorescencije, tzv. „gašenje” koje nastaje usled prisustva *interferirajućih* molekula. Smetnje se svode na najmanju moguću meru prethodnim odvajanjem urana od pratećih elemenata, primenom odgovarajućih ekstrakcionih sredstava ili tehnikom „standardnog dodatka”, koja se zasniva na dodavanju poznate količine urana uzorcima. Metoda se odlikuje visokom osetljivošću - donja granica detekcije je 10⁻⁸ g urana po piluli. Postupak fluorimetrijske metode obuhvata: *razlaganje uzorka, ekstrakciju uzorka i merenje intenziteta fluorescencije*.

Opseg linearnosti metode je od 0,05-5 ppm urana po piluli i za rastvore većih koncentracija mora se praviti razblaženje. Prečnik platinskog čančića je 1 cm i u njega se ubacuje organska faza sa uranom, nakon ekstrakcije i uparava do suva. Suvi ostatak se stapa dodatkom 1 g topitelja posebnim klipom. Polazna količina kamenca od 5 g rastvara se i prenosi u normalni sud od 100 cm³. Zatim se uzima alikovit od 40 cm³ i ekstrahuje sa TOPO reagensom. Mikropipetom se uzima 0,1 cm³ organske faze i prenosi u platinske čančice. Fluorescencija se meri u mA. Linearnost se uklapa u linearnost kalibracione krive ($R > 0,997$). Detekcioni limit metode 0,005 ppm, tačnost 20%, preciznost 5% repetitivnost standardne devijacije, 5% standardne devijacije među serijama [12].

Razlaganje uzorka kamenca vršeno je sa konc. HF i HNO₃ kiselinom, a suvi ostatak rastvoren u 8%-noj HNO₃. Alikvoti pripremljenih uzoraka prenešeni su u levkove za odvajanje od 125 cm³, u kojima je već bilo dodato 10 cm³ zasićenog rastvora Al(NO₃)₃.

Ekstrakcija urana vršena je sa 10 cm³ sinergističke smeše 0,1 mol/dm³ TOPO (tri-n-oktil fosfin oksid) u etilacetatu. Nakon mešanja od 5 min ostavljeno je da se odvoje faze, nakon čega je odbačena organska faza. Mikropipetom su prenešene porcije od 0,1 cm³ organske faze u platinske čančice, od svakog uzorka preneto je po šest porcija, od toga su tri sa

standardnim dodatkom od 1 ppm U. Organska faza je uparavana do suva ispod lampi i suvi ostatak stapan sa smešom 9 g NaF i 91 g NaKCO₃ (na 700 °C).

Nakon hlađenja pilula (stapljeni ostatak) intenzitet fluorescencije meren je pomoću Fluorimetra 26-000 Jarrel Ash Division (*Fisher Scientific Company, Waltham 1978*). Nepoznati sadržaj urana određen na osnovu standardne krive, koja predstavlja zavisnost poznate koncentracije urana i intenziteta fluorescencije [12].

Primena metode frakcione ekstrakcije za određivanje različitih oblika vezivanja urana

Nakon utvrđivanja prisustva urana u vodi za piće, posredno, ispitivanjem kamenca [11], izvršeno je kvantitativno određivanje oblika vezivanja urana, metodom frakcione ekstrakcije [13]. Frakciona ekstrakcija zasnovana je na teoriji da metali formiraju sa čvrstom fazom veze različite jačine [14] i da te veze mogu biti postupno raskinute delovanjem reagensa različite jačine [15]: *prva frakcija*, rastvor CaCl₂ koncentracije 0,1 mol/dm³ (vrednost pH 7,00), koristi se za ekstrakciju vodorastvornih i izmenljivo adsorbovanih oblika metala, *druga frakcija*, rastvor CH₃COOH koncentracije 1 mol/dm³ (vrednost pH 5,00), koristi se za ekstrakciju specifično adsorbovanih metala i metala vezanih za karbonate, *treća frakcija*, hidroksiamin hidrohlorida u 25%-nom rastvoru CH₃COOH (vrednost pH 3,00), koristi se za ekstrakciju metala vezanih za okside mangana i gvožđa, *četvrta frakcija*, HNO₃ koncentracije 0,02 mol/dm³ u 30%-nom rastvoru H₂O₂, koristi se za metale vezane za organsku materiju. Strukturno vezani oblici metala u silikatima (*peta frakcija*) određuju se iz razlike ukupnog sadržaja urana i sadržaja urana iz prve četiri frakcije.

Primenom estragenasa različitih pH vrednosti, metoda frakcione ekstrakcije pruža informacije o stepenu rastvorljivosti i revezibilnosti oblika vezanog urana, ukazujući ujedno i na poreklo urana (prirodno ili antropogeno) dospelog u vodu za piće.

Gamaspektrometrijsko ispitivanje kamenca

Gamaspektrometrijsko ispitivanje kamenca izvršeno je tako što je kamenac prethodno sušen na 105 °C (24 sata) da bi se uklonila slobodna vlaga te da bi se merenja svodila na suhu supstancu. Kamenac je upakovan u plastičnu posudicu i hermetički zatvoren da bi se zadržao nastali radon. Merenje je izvršeno posle 28 dana, nakon uspostavljanja radioaktivne ravnoteže između radijuma i njegovih potomaka [8].

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati gamaspektrometrijskog ispitivanja kamenca

Rezultati merenja koncentracije aktivnosti gama emitera u kamencu (u Bq/kg) prikazani su u tabeli 1 sa mernom nesigurnošću (2σ), pri čemu je uračunata merna nesigurnost pripreme uzorka i statistička merna nesigurnost [7].

Tabela 1. Rezultati merenja koncentracije aktivnosti γ-emitera u kamencu (Bq/kg)

⁴⁰ K		¹³⁷ Cs		¹³⁴ Cs		²³² Th		²²⁶ Ra		²³⁸ U		²³⁵ U	
2008	2011	2008	2011	2008	2011	2008	2011	2008	2011	2008	2011	2008	2011
<1,11	<1	<0,15	<1	<0,49	<0,1	1,1±0,5	0,9±0,2	10,2±1,7	1,6±0,2	30,4±5,2	24,5±3,1	1,5±0,5	1,3±0,1

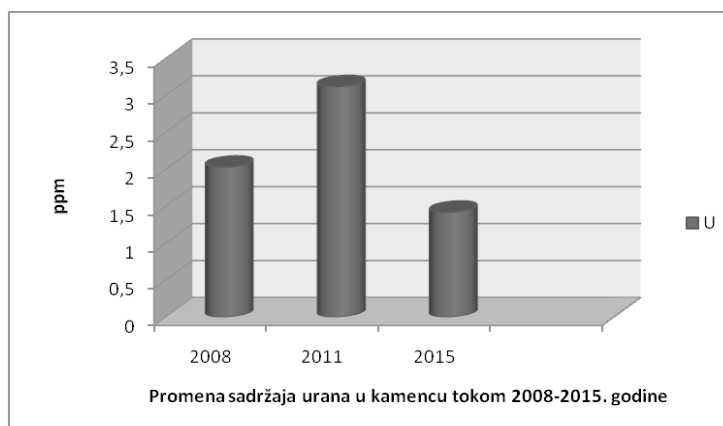
Dobijeni rezultati su pokazali da je uran uglavnom zastupljen u obliku izotopa ²³⁸U dok izotop ²³⁵U ima skoro konstantnu vrednost. Izotopski odnos: ²³⁸U/²³⁵U vremenom opada,

od 20,27 za 2008. godinu na 18,85 za 2011. godinu kao posledica opadanja koncentracije izotopa ^{238}U .

Kako su ove vrednosti za aktivnost gama-emitera date u Bq/kg, a iz 1 dm^3 vode nastaje kamenac reda veličine nekoliko stotina mg, znači da bi se zapazila izračunata aktivnost, potrebno je preko 3000 dm^3 vode. Prema tome, zračenje od prisutnog kamena je niskog intenziteta, ali je u svakom slučaju ovo merljiva vrednost i veoma je jasno upozorenje.

Proračunate koncentracije urana fluorimetrijskom metodom [12]

Promena sadržaja urana u kamencu u ispitivanom periodu prikazana je na slici 1.



Slika 1. Promena sadržaja urana (u $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) u kamencu u periodu 2008-2015. godine iz vodovodnog sistema Novi Beograd

Na osnovu rezultata ispitivanja kamena, koji je dobijen iz vode iz vodovodne mreže grada Beograda prečišćene u pogonu Bežanija [11], Novi Beograd proračunate su koncentracije urana u vodi za piće i upoređene sa pravilnicima Republike Srbije i standardom EU i WHO, što je prikazano u tabeli 2.

Tabela 2. Proračunate koncentracije urana u vodi za piće, upoređene sa pravilnikom Republike Srbije i standardom SZO i EU

Godina uzorkovanja	Jedinica	Proračunata koncentracija urana u uzorcima vode	Maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) za parametre u vodi za vodosnabdevanje			
			Pravilnik [16,17]	Pravilnik [18]	EU Directive	
					[19]	[20]
2008	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	0,61	-	-	-	2*
2011		0,77				
2015		0,42				

U pravilnicima nije definisana maksimalna koncentracija urana u vodi za piće. U poslednjim literaturnim podacima izdvaja se podatak od $2\text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [20], koji je korišćen u radu kao referentna vrednost za uran u vodi za piće.

Određivanje porekla urana metodom frakcione ekstrakcije

Sa slike 1 i iz tabele 2 vidi se porast sadržaja urana u kamencu (sa 2,03 na 3,12 ppm) sa tendencijom smanjivanja na 1,42 ppm, odnosno vodi za piće (0,61-0,77 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$). Zbog toga je izvršena provera porekla urana u vodi za piće, da li je nastao kontaminacijom antropogenim putem ili je prirodnog porekla, primenom metode frakcione ekstrakcije za određivanje različitih oblika vezivanja urana, čiji su rezultati prikazani su u tabeli 3.

Tabela 3. Rezultati ispitivanja porekla urana u kamencu koji je dobijen iz vode za piće metodom frakcione ekstrakcije

Frakcija	Kamenac	uzorak 2008.		uzorak 2011.		uzorak 2015.	
	Uran	U, ppm	% od U_{uk} *	U, ppm	% od U_{uk} *	U, ppm	% od U_{uk} *
	Ukupan (U_{uk})	2,03	100	3,12	100	1,42	100
frakcija I	Vodo-rastvorljiv i izmerljivo adsorbovan	< 0,01	< 0,493	< 0,01	< 0,32	< 0,01	< 0,70
frakcija II	Specifično adsorbovan i vezan za karbonate	0,56	27,58	1,37	43,91	0,49	34,51
frakcija III	Vezan za okside mangana i gvožđa	1,23	60,59	1,66	53,20	0,93	65,49
frakcija IV	Vezan za organsku materiju	< 0,01	0,49	< 0,01	< 0,32	< 0,01	< 0,70
frakcija V	Strukturno vezan u silikatima	0,24	11,82	0,09	2,88	< 0,01	< 0,70
	Σ	2,05	100,98%	3,14	100,64%	1,45	102,1%
Razlika u % između izmerene vrednosti i vrednosti dobijene metodom frakcione ekstrakcije		0,98%		0,64%		2,11%	

* Sadržaj, u %, pojedine frakcije u ukupnom sadržaju urana u kamencu

Na osnovu rezultata frakcione ekstrakcije, zaključuje se da se dominantni udeo urana u kamencu, a samim tim i u vodi za piće, nalazi u *trećoj frakciji* koja predstavlja potencijalno pristupačnu i mobilnu frakciju urana, što jasno ukazuje da ova jedinjenja imaju veliki afinitet prema uranu. Vrednosti se kreću (u % od ukupnog sadržaja urana u kamencu) između 53,20% (uzorak 2011) i 65,49% (uzorak 2015).

Na osnovu rezultata frakcione ekstrakcije, zaključuje se da sadržaj urana u kamencu, a samim tim i u vodi za piće, predstavlja potencijalno pristupačne i mobilne frakcije urana koje ukazuju na njegovo antropogeno poreklo [14].

Zapaža se da uran u frakciji II (specifično adsorbovan i vezan za karbonate), koji u velikoj meri zavisi od pH vrednosti čvrste supstance – sedimenta pokazuje značajan porast (za oko 60%) tokom perioda 2008-2011. godine. Uran vezan za okside mangana i gvožđa (frakcija III) pokazuje smanjenje za 12,20%. Dobijeni podaci ukazuju da uran koji potiče iz antropogenih izvora (frakcija III) (prema Shuman-u) pokazuje tendenciju smanjenja, a dolazi do porasta urana koji se pojavljuje iz geohemijskih izvora u manje pristupačnom obliku (karbonati, oksidi, fosfati, sulfidi, silikati) [8].

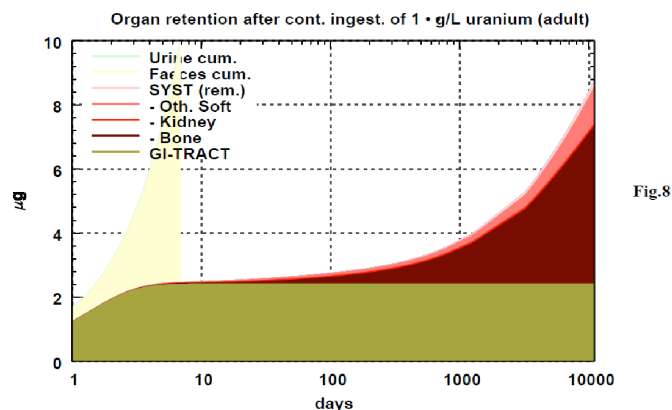
Procena kratkoročnog i dugoročnog, potencijalno kancerogenog, rizika po zdravlje ljudi uzrokovan konzumiranjem vode za piće

Organ čovekovog organizma na koji uran primarno utiče su – bubrezi. U njemu se zadržava 0,05-12% unetog urana, sa poluvremenom eliminacije od 6 do 1500 dana [10].

Uran je izuzetno toksičan za bubreg, dok je njegovo radijaciono dejstvo pri jednokratnom unošenju veoma slabo. Prisustvo urana u vodi za piće i dugotrajna ingestija urana od strane ljudi ne znači da će dovesti do prekida rada bubrega ili do hroničnog oboljenja, ali je sigurno da predstavlja prvi korak koja dovodi do progresivnog ili ireverzibilnog oštećenja bubrega [21].

Uran se u urinu može detektovati i više godina posle unošenja (čak 7 godina), ali je pri unošenju malih doza najbolje izvršiti detekciju tokom prvih šest meseci, najviše tri godine. U hroničnoj ekspoziciji nastaje potpuna nekroza tubula i insuficijencija nefrona. Uran koji je istaložen u kostima (više od 20% i koje su glavno skladište urana u telu) i drugim organima se konsekvntno vraća u krvotok sa najmanje dva različita poluživota, oba duža od ekstrakcionog poluživota za bubreg. Pošto se uran u kostima zadržava veoma dugo ostvaruje značajne radijacione efekte. U bubregu i koštanom tkivu nakuplja se prvenstveno U(IV). U ostalim tkivima (jetra, pankreas i slezina) vezuje se 0,03-12% unetog urana i to prvenstveno U(VI) pre redistribucije u bubreg i koštani sistem. U samoj krvi su najugroženiji eritrociti kojima je zbog oštećenja membrane znatno skraćen životni vek [22].

Na slici 2 prikazani su organi u kojima se zadržava uran nakon ingestije preko vode za piće sa koncentracijom od $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, koja je jako blizu onoj zabeleženoj u vodi za piće u ispitivanom periodu.



Slika 2. Organi u kome se zadržava uran nakon ingestije od $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [23]

Kao što se može videti sa slike 2, konstantan iznos je zadržan u GI traktu, dok se ekskrecija urana odvija preko fecesa i u malom stepenu preko urina. Uneti uran se polako akumulira sa vremenom, delimično u plućima ali takođe i u bubrezima i drugim mekim tkivima, tako da njegova koncentracija permanentno raste [23].

Unos toksičnih elemenata i rizik po zdravlje ljudi, koji je uzrokovan konzumiranjem vode za piće, određeni su na nedeljnom nivou (**kratkoročni rizik**), preko *procenjenog nedeljnog unosa vode* (**PNU**) i *koeficijenta rizika* po zdravlje ljudi (**KR**).

Ovi koeficijenti određeni su na osnovu sledećih jednačina [24]:

$$\text{PNU} = \frac{\text{PPV} \cdot c \cdot 7}{\text{PTM}} \quad \text{KR} = \frac{\text{PNU}}{\text{TNU}}$$

gde je: **PPV** – *prosečna potrošnja vode* po stanovniku ($1,5 \text{ dm}^3$ dnevno) [25], **c** – *koncentracija elemenata* u ispitivanim uzorcima vode izražena u $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, **PTM** – *prosečna telesna masa stanovnika* koja iznosi $75,65 \text{ kg}$ [26], a **TNU** je *tolerantni nedeljni unos toksičnih metala* izražen kao $\mu\text{g}/\text{kg}$ telesne mase.

Pri proceni kratkoročnog rizika po ljudsko zdravlje smatra se da visok rizik postoji ukoliko je koeficijent rizika (KR) za neki element veći od 1 [27]. Osim kratkoročnog rizika, prouzrokovanog konzumiranjem vode sa povišenim sadržajem toksičnih elemenata, moguće je odrediti i **dugoročni, potencijalno kancerogeni, rizik po zdravlje ljudi** [27]. Ovaj vremenski period nije definisan, ali se radi o kontinuiranoj konzumaciji vode za piće u dužem vremenskom intervalu (više od 6 meseci). Za procenu rizika po zdravlje ljudi ne koristi se vrednost koeficijenta rizika (KR), već se procena vrši preko koeficijenta rizika unetim oralnim unosom toksičnih metala. Ovaj koeficijent procenjuje kod koliko stanovnika od 1000 stanovnika postoji potencijalni rizik po zdravlje od unosa toksičnih metala. Ova analiza (rizik od prisutnog urana u vodi za piće) dugotrajnim konzumiranjem vode za piće proverena je preko standardnih vrednosti propisanih od agencija EPA i WHO.

Kao parametri za procenu ovog tipa rizika, određeni su *unos toksičnih elemenata oralnim putem* (konzumiranjem vode za piće), U_{oral} , kao i *koeficijent rizika izazvan oralnim unosom toksičnih elemenata*, KR_{oral} , preko sledećih jednačina:

$$U_{\text{oral}} = \frac{PPV \cdot c \cdot 365 \cdot 30}{PTM \cdot 10950}, \quad KR_{\text{oral}} = \frac{U_{\text{oral}}}{RfD_{\text{oral}}}$$

gde je: RfD_{oral} referentna vrednost za unos kancerogenih i potencijalno kancerogenih kontaminenata oralnim putem propisana od strane američke Agencije za zaštitu životne sredine [engl. *Environmental Protection Agency (EPA ili USEPA)*] [28], a skraćenice **PPV** i **PTM** su već objašnjene.

Da bi se utvrdila opasnost od prisustva urana u izračunatim koncentracijama u vodi za piće, bez obzira na vrednosti koje su dozvoljene Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće, urađena je procena kratkoročnog (tabela 4) i dugoročnog, potencijalnog kancerogenog, rizika (tabela 5).

Tabela 4. Kratkoročni zdravstveni rizik izražen kroz tolerantni nedeljni unos (TNU), procenjeni nedeljni unos (PNU) i koeficijent rizika (KR) za uran za pojedine godine

Element	TNU (μgkg^{-1})	Uzorak					
		2008		2011		2015	
		PNU	KR	PNU	KR	PNU	KR
U	4,2	0,0847	0,020	0,1068	0,025	0,0583	0,014

Tabela 5. Dugoročni zdravstveni rizik izražen kroz oralni unos (U_{oral}) i koeficijent rizika unosa oralnim putem (KR_{oral}) za uran za pojedine godine

Element	RfD_{oral} (mg/dan/kg)	Uzorak					
		2008		2011		2015	
		U_{oral}	KR_{oral}	U_{oral}	KR_{oral}	U_{oral}	KR_{oral}
U	0,0006	0,012	0,020	0,015	0,025	$8,33 \cdot 10^{-3}$	0,014

Rezultati ispitivanja, prikazani u tabeli 4, nedvosmisleno pokazuju da ne postoji kratkoročni zdravstveni rizik od prisustva urana u vodi za piće u celom ispitivanom periodu, budući da je koeficijent rizika (KR) tokom ovog perioda daleko manji od 1. Ovi

rezultati su potpunosti u skladu sa rezultatima ispitivanja koncentracije urana u vodi za piće u ispitivanom periodu koja je ispod preporučene vrednosti od $2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Međutim, analiza podataka izračunavanja dugoročnog zdravstvenog rizika od prisutne koncentracije urana u vodi za piće (tabela 5) ukazuju da postoji realna opasnost po zdravlje za prosečno 20 od 1000 stanovnika koji stalno konzumiraju ovu vodu.

4. ZAKLJUČAK

Uran je prisutan u površinskoj i podzemnoj vodi u rasponu koncentracija od $0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $1500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Zbog mobilnosti njegovih rastvorenih jedinjenja, može se u povišenoj koncentraciji naći i u čovekovom organizmu u kome mu je glavna meta napada bubreg. Iz tih razloga je vršeno praćenje koncentracije urana u vodi za piće koja se koristi u beogradskom vodovodu tokom perioda 2008-2015. godina. Za ispitivanje je korišćena indirektna metoda određivanja sadržaja teških metala i urana u vodi za piće.

Rezultati ispitivanja su pokazali da:

- se uran nalazi uglavnom kao izotop ^{238}U ;
- se koncentracija urana u vodi za piće kreće od $0,42 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $0,71 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, što je ispod predložene dozvoljene koncentracije od $2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$;
- je rastvoreni uran u vodi za piće antropogenog porekla;
- ne postoji kratkoročni rizik po zdravlje ljudi od prisutnog urana koji je prouzrokovan konzumiranjem vode za piće;
- kontinualna ingestija urana pri ovoj koncentraciji može prouzrokovati u dužem vremenskom intervalu uticaj na zdravlje ljudi. Proračunati, potencijalni kancerogeni, rizik po zdravlje ljudi ukazao je na realnu opasnost za prosečno 20 od 1000 stanovnika koji stalno konzumiraju ovu vodu za piće.

5. ZAHVALNICA

Ovaj rad je rađen u okviru projekta osnovnih istraživanja broj III 43009. Autori se zahvaljuju Ministarstvu nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije za učešće u finansiranju ovoga rada.

6. LITERATURA

- [1] M.D. Stojanović, J.V. Milojković, Z.R. Lopičić, M.L. Mihajlović, M.B. Rajković, G.S. Vitorović. Anthropogenic Sources of Uranium in Serbia: Risk Assessment on Environment and Human Health. In: A.Ya. Vasiliev, M. Sidorov, eds., *Uranium: Characteristics, Occurrence and Human Exposure*, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2012, 46-86,
- [2] R. Kovačević. *Istina o uranu*. D. Karajović, ITNMS, IDK, Albion Books, Beograd, 2016.
- [3] M. Stojanović, Č. Lačnjevac, Z. Lopičić, M. Rajković, M. Petrović. Korozija i koroziono ponašanje osiromašenog uranijuma. U: Z. Gulušija, Č. Lačnjevac, urednici, *Korozija i zaštita materijala*, ITNMS, Inženjersko udruženje za koroziju, Beograd, 2012, 223-260.
- [4] W. Dong, G. Xie, T.R. Miller, M.P. Franklin, T.R. Oxenberg, E.J. Bouwer. Sorption and Bioreduction of Hexavalent Uranium at a Military Facility by the Chesapeake Bay. *Environmental Pollution*. 142 (2006) 132-142.
- [5] URL: <http://www.bvk.rs>

- [6] M.B. Rajković. Neke neorganske supstance koje se mogu naći u vodi za piće i posledice po zdravlje ljudi. *Hem. Ind.* 57(1), 2003, 24-34.
- [7] M.B. Rajkovic, C. Lacnjevac, N. Ralevic, M. Stojanovic, D. Toskovic, G. Pantelic, N. Ristic, S. Jovanic. Identification of Metals (Heavy and Radioactive) in Drinking Water by an Indirect Analysis Method Based on Scale Test. *Sensors*, 8, 2008, 2188-2207.
- [8] M.B. Rajković, M.D. Stojanović, G.K. Pantelić. Indirektna metoda određivanja elemenata (metala i nemetala) u vodi za piće ispitivanjem kamenca. Savez inženjera i tehničara Srbije, Beograd, 2009.
- [9] M.B. Rajković, M. Stojanović. Determination of Heavy Metals in Drinking Water. *Международный форум "Аналитика и аналитики"*, Воронеж, 2-6 июня 2003 г., КАТАЛОГ рефератов и статей, том 1, 4-С16, 2003, 165.
- [10] M. Rajković, M. Stojanović, Č. Lačnjevac, D. Tošković, D. Stanojević. Određivanje tragova radioaktivnih supstanci u vodi za piće. *Zaštita materijala*, 49(4), 2008, 44-54.
- [11] M.B. Rajković, M. Stojanović, G. Pantelić, M. Eremić-Savković. Analiza sadržaja makro- i mikroelemenata u vodi za iz beogradskog vodovoda (pogon Bežanija) tokom perioda 2008-2015. godine. *Zaštita materijala*, 58(2), 2017, 171-187.
- [12] Validacija dokumentovane metode DM 10-0/34: Određivanje sadržaja urana fluorimetrijskom metodom, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS), Beograd, 2006.
- [13] M. Rajković, M. Stojanović, G. Pantelić, D. Tošković. Determination of Inorganic Compounds in Drinking Water on the Basis of Household Water Scale. Part 2. Application of fractional extraction method for the determination of uranium origin. *Acta Per. Tech.* 36, 2005, 135-141.
- [14] J. Knopke, W. Kühn. Determination of Uranium Soil Samples by Different Analytical Extraction Methods, *First International Contact Seminar in Radiology*, Sweden, 1985, 23-37.
- [15] A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal. Chem.* 51, 1995, 844-851.
- [16] Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće. Sl. list SRJ br. 42/1998, 1998.
- [17] Pravilnik o izmenama i dopunama Pravilnika o higijenskoj ispravnosti vode za piće. Sl. list SRJ br. 44/1999, 1999.
- [18] Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za prirodnu mineralnu vodu, prirodnu izvorsku vodu i stonu vodu. Sl. list SCG br. 53/2005 i Sl. glasnik RS br. 43/2013.
- [19] EU Directive 98/83/EC, 1998. *Council Directive of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption*. Official Journal of the European Union L330/32 5/12/1998.
- [20] *Guidelines for drinking-water quality*. First Addendum to Third Edition Vol. 1 recommendation, Geneva, Switzerland, World Health Organization (WHO), 2006.
- [21] *Toxicological Profile: Uranium and Compounds*, DE-98/02, Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1997.
- [22] A. Duraković. Medical Effects of Internal Contamination with Depleted Uranium. *Croat. Med. J.* 40(1), 1999, 49-66.
- [23] WISE Uranium Project - FAQ, "Depleted Uranium in Urine of Soldiers", June 17, 2005. URL: <https://www.wise-uranium.org>

- [24] K. Lin, S. Lu, J. Wang, Y. Yang. The arsenic contamination of rice in Guangdong Province, the most economically dynamic provinces of China: arsenic speciation and its potential health risk. *Environ. Geochem. Health.* 37, 2015, 535-361.
- [25] M. Papić, M. Ćuk, M. Todorović, J. Stojković, B. Hajdin and N. Atanacković. Arsenic in Tap Water of Serbia's South Pannonian Basin and Arsenic Risk Assessment. *Polish J. Environ. Stud.*, 21, 2012, 1783-1790.
- [26] T. Pavlica, V. Božić-Krstić, R. Rakić, B. Srdić. Nutritional status nad fat tissue distribution in health adults from some places in Central Banat. *Medicinski Pregled*, 63(2), 2010, 1-26.
- [27] J. Wu, Z. Sun. Evaluation of shallow groundwater contamination and associated human health risk in aluvial plain impacted by agricultural and industrial activities. *Expo Health*, 2015. doi: 10.1007/s12403-015-0170-x
- [28] Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents. Committee for Medicinal Products for Human Use (CHMP), European Medicines Agency, London, 2008.

TRACKING CHANGES OF CONTENTS OF URANIUM IN WATER FROM BELGRADE PLUMBING DURING MULTI-YEAR PERIOD

Miloš B. RAJKOVIĆ¹, Mirjana STOJANOVIĆ²,
Gordana PANTELIĆ³ and Maja EREMIĆ-SAVKOVIĆ⁴

1) University of Belgrade, Faculty of Agriculture, Institute for Food Technology and Biochemistry, Belgrade-Zemun, rajmi@agrif.bg.ac.rs

2) Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials (ITNMS), Belgrade, m.stojanovic@itnms.ac.rs

3) University of Belgrade, "Vinča" Institute of Nuclear Sciences, Department of Radiation and Environmental Protection, Belgrade, pantelic@vinca.rs

4) Serbian Radiation Protection and Nuclear Safety Agency, Belgrade, eremic.savkovic@srbatom.gov.rs

ABSTRACT

Uranium is present in surface and underground water in the concentration range from $0.01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ to $1500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Due to mobility of its dissolved compounds, uranium can be found in human body in elevated concentration, while kidneys are main target of the attack. Because of these reasons, during time period from 2008 to 2015 monitoring of uranium concentration in drinking water used in Belgrade water supply was performed. An indirect method was used for determination of heavy metals content and uranium in drinking water.

An examination of isotope type gave result that uranium in drinking water is in form of isotope ^{238}U , while isotope ^{235}U is present in a constant concentration, which consequently leads to a reduction of isotopic ratio $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ due to the reduction of concentration of isotope ^{238}U in the drinking water in the examined period.

Test results showed that the concentration of uranium in drinking water ranges from $0.42 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ to $0.71 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ which is under proposed and permitted concentration of $2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. It is proven that uranium in drinking water has anthropogenic origin and its presence has no short-term risk to human health. However, continuous ingestion of uranium in long-term interval can have an impact on human health. Calculated potentially carcinogenic risk to human health highlighted to the real danger for the average 20 out of 1,000 people which constantly consume this water for drink.