



Politechnika Wroclawska

## **Praca doktorska**

*Narażenie radiologiczne ludności  
związane z obecnością naturalnych radionuklidów  
w wodach pitnych  
z terenu południowej Wielkopolski*

Autor:

mgr inż. Daria Mazurek-Rudnicka

Promotor:

prof. dr hab. inż. Henryk Bem

Wydział Inżynierii Środowiska

*Pragnę serdecznie podziękować Promotorowi,  
Panu prof. dr. hab. inż. Henrykowi Bemowi  
za nieocenioną pomoc, życzliwość i ogromne pokłady cierpliwości.*

*Dziękuję Panu prof. dr. hab. inż. J. Jeżowieckiemu oraz Panu dr. inż. K. W. Pyciowi  
za wsparcie i niezachwianą wiarę w to, że będzie dobrze.*

## Spis treści

<b>WSTĘP</b> .....	4
<b>CZĘŚĆ TEORETYCZNA</b> .....	8
1. Występowanie radionuklidów $^{222}\text{Rn}$ , $^{226}\text{Ra}$ i $^{228}\text{Ra}$ w litosferze .....	8
2. Transport radonu i radu do wód gruntowych – źródeł wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi .....	13
3. Poziomy naturalnych radionuklidów w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi w Polsce .....	18
4. Metody oznaczania radionuklidów radonu i radu w wodach .....	25
4.1. Metody oznaczania $^{222}\text{Rn}$ w wodzie .....	25
4.2. Metody pomiaru radionuklidów radu w próbkach wodnych .....	28
5. Narażenie radiologiczne związane z obecnością badanych radionuklidów w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi .....	31
5.1. Narażenie radiologiczne związane z inhalacją wydostającego się $^{222}\text{Rn}$ oraz wchłanianiem $^{222}\text{Rn}$ i $^{226}\text{Ra}$ w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi .....	32
6. Cel pracy .....	36
6.1. Charakterystyka hydrogeochemiczna badanych wód .....	37
<b>CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA</b> .....	42
<b>A. Opracowanie i omówienie stosowanych metodyk pomiarowych</b> .....	42
1. Wybór miejsc i metodyka poboru próbek wody .....	42
2. Opracowanie metodyk oznaczania $^{222}\text{Rn}$ i $^{226}\text{Ra}$ w wodach .....	44
2.1. Oznaczanie stężenia aktywności $^{222}\text{Rn}$ w wodzie .....	44
2.2. Oznaczanie stężenia aktywności $^{226}\text{Ra}$ w wodzie .....	47
2.3. Pilotażowa metoda równoczesnego oznaczania $^{226}\text{Ra}$ i $^{228}\text{Ra}$ .....	55
3. Walidacja metod oznaczania radionuklidów w próbkach wody poprzez udział w porównaniach międzylaboratoryjnych w Polsce .....	57

4. Oznaczanie stężenia aktywności $^{222}\text{Rn}$ w powietrzu glebowym .....	60
<b>B. Wyniki pomiarów</b> .....	61
1. Wstępna analiza poziomów radonu w wodach przeznaczonych do spożycia na terenie wybranych powiatów województwa wielkopolskiego .....	61
2. Badania zawartości radonu we wszystkich publicznych ujęciach wody do celów spożywczych powiatu kaliskiego i miasta Kalisza .....	65
3. Oznaczanie $^{226}\text{Ra}$ w publicznych ujęciach wody w powiecie kaliskim i Kaliszu ....	72
4. Porównanie wyników oznaczeń $^{226}\text{Ra}$ metodą spektrometrii promieniowania $\gamma$ z pomiarami stężenia aktywności tego radionuklidu techniką ciekłej scyntytacji ..	80
5. Badanie istnienia korelacji wzajemnych pomiędzy aktywnościami $^{222}\text{Rn}$ , $^{226}\text{Ra}$ i parametrami fizykochemicznymi badanych wód .....	82
6. Ocena narażenia radiologicznego mieszkańców Kalisza .....	87
<b>C. Wnioski</b> .....	89
<b>D. Streszczenie pracy</b> .....	91
<b>E. Abstract</b> .....	93
<b>F. Literatura</b> .....	95

## WSTĘP

Woda przeznaczona do spożycia przez ludzi powinna spełniać określone standardy jakościowe, m.in. w zakresie zawartości substancji promieniotwórczych, określone zarówno przez wytyczne Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) (WHO, 2017) jak i Dyrektywy Unii Europejskiej (Council Directive 2013/51/EURATOM, 2013). W październiku 2013 roku, Komisja Europejska uchwaliła Dyrektywę 2013/51/Euratom określającą wymogi dotyczące ochrony zdrowia ludności w odniesieniu do substancji promieniotwórczych występujących w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi (zwaną później Dyrektywą), w której określono tzw. wartości parametryczne dla stężeń aktywności radonu i trytu na poziomie  $100 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$  oraz wskazano częstotliwość i metody monitorowania substancji promieniotwórczych. Zgodnie z zaleceniami tej dyrektywy, dawka orientacyjna spowodowana obecnością radionuklidów w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi nie powinna przekraczać wartości  $0,1 \text{ mSv}$  w ciągu roku.

**Tabela 1. Wymagania dotyczące substancji promieniotwórczych** (Council Directive 2013/51/EURATOM, 2013)

Lp.	Parametr	Wartość parametryczna	Jednostka
1.	Radon	100	$\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$
2.	Tryt	100	$\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$
3.	Dawka orientacyjna	0,1	$\text{mSv}\cdot\text{rok}^{-1}$

Według zapisów Dyrektywy wartości parametryczne nie powinny być traktowane jako wartości graniczne. Państwa członkowskie mogą ustanowić inną wartość stężenia radonu, której przekroczenie uważane jest za niewskazane oraz poniżej której zalecana jest dalsza optymalizacja ochrony, niepowodująca ryzyka dla zaopatrzenia w wodę w skali krajowej lub regionalnej, przy czym może ono przekraczać  $100 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ , ale musi być niższe niż  $1000 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Zobowiązano również państwa członkowskie do podjęcia działań naprawczych, w przypadku przekroczenia wartości stężenia radonu wynoszącej  $1000 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

W myśl Dyrektywy monitorowanie wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi pod kątem dawki orientacyjnej przeprowadza się w przypadku, gdy obecne jest źródło sztucznej lub podwyższonej naturalnej promieniotwórczości oraz nie jest możliwe wykazanie za pomocą innych reprezentatywnych programów monitorowania lub innych badań, że roczna dawka orientacyjna jest niższa od wartości parametrycznej równej 0,1 mSv.

Państwa członkowskie mogą prowadzić monitoring wody pod kątem zgodności z dawką orientacyjną na podstawie strategii:

- obejmującej kontrole pod kątem aktywności całkowitej alfa i aktywności całkowitej beta,
- obejmującej kontrole pod kątem określonych radionuklidów lub kontrole pod kątem indywidualnego radionuklidu. Strategia ta polega na porównaniu stężeń aktywności głównych radionuklidów obecnych w wodzie z proponowanymi, tak zwanymi stężeniami pochodnymi.

W tabeli 2 przedstawiono wartości dla najczęściej występujących izotopów promieniotwórczych naturalnych i sztucznych. Są to wartości obliczone dla dawki 0,1 mSv i rocznego spożycia wody 730 dm<sup>3</sup> przy współczynnikach dawki pochłoniętej określonych przepisami ustawy z dnia 29 listopada 2000 r. – Prawo atomowe i potwierdzonych Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 roku, (Dziennik Ustaw RP, poz. 2294 z dn. 11 grudnia 2017 r.).

**Tabela 2. Stężenia pochodne oraz granice wykrywalności dla promieniotwórczości w wodzie (Council Directive 2013/51/EURATOM, 2013)**

Pochodzenie	Nuklidy	Stężenia pochodne	
		– wartość parametryczna [Bq·dm <sup>-3</sup> ]	Granica wykrywalności [Bq·dm <sup>-3</sup> ]
Naturalne	U-238	3,0	0,02
	U-234	2,8	0,02
	Ra-226	0,5	0,04
	Ra-228	0,2	0,02*
	Pb-210	0,2	0,02
	Po-210	0,1	0,01
Sztuczne	C-14	240	20
	Sr-90	4,9	0,4
	Pu-239/Pu-240	0,6	0,04
	Am-241	0,7	0,06
	Co-60	40	0,5
	Cs-134	7,2	0,5
	Cs-137	11	0,5
	I-131	6,2	0,5
Tryt	100	10	

\*Niniejsza granica wykrywalności ma zastosowanie wyłącznie do kontroli początkowej pod kątem dawki orientacyjnej dla nowego źródła wody; jeżeli w wyniku początkowej kontroli zostanie ustalone, że nie jest prawdopodobne, aby wartość <sup>228</sup>Ra przekraczała 20% stężenia pochodnego, granica wykrywalności może zostać podniesiona do 0,08 Bq·dm<sup>-3</sup> dla rutynowych pomiarów nuklidów <sup>228</sup>Ra do czasu, kiedy konieczna będzie kolejna kontrola.

Wśród naturalnych radionuklidów obecnych w wodach podziemnych izotopy uranu można łatwo określić metodami chemicznymi, a ich stężenia w tych próbkach wody prowadzą do dawek wewnętrznych w zakresie poniżej 1  $\mu\text{Sv}$  (UNSCEAR, 2000b; Chau i in., 2011).

Najniższe wartości proponowanych stężeń pochodnych są dla  $^{228}\text{Ra}$  – 0,2  $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$  i produktów rozpadu  $^{226}\text{Ra}$ :  $^{210}\text{Pb}$  – 0,2  $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$  i  $^{210}\text{Po}$  – 0,1  $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Dlatego też izotopy radu  $^{226,228}\text{Ra}$  są głównymi czynnikami wpływającymi na całkowitą dawkę efektywną spowodowaną występowaniem w wodach naturalnych pierwiastków promieniotwórczych.

Analiza stężeń aktywności izotopów radu  $^{226,228}\text{Ra}$  oraz radonu  $^{222}\text{Rn}$  powinna zatem mieć priorytetowy charakter w kontekście oceny narażenia radiologicznego spowodowanego obecnością naturalnych radionuklidów w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi.

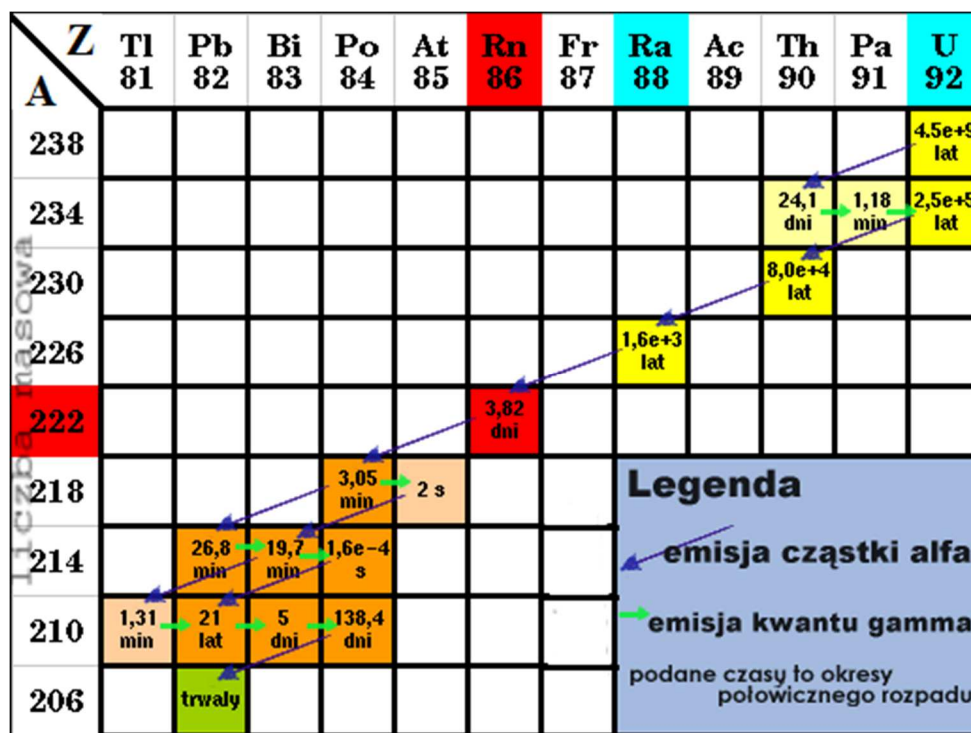


# CZĘŚĆ TEORETYCZNA

## 1. Występowanie radionuklidów $^{222}\text{Rn}$ , $^{226}\text{Ra}$ i $^{228}\text{Ra}$ w litosferze

Promieniotwórczość wód podziemnych w Polsce spowodowana jest głównie obecnością radonu (głównie jego izotopu  $^{222}\text{Rn}$ ), radu ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ) oraz innych naturalnych radionuklidów z szeregow uranowo-radowego i torowego.

Rad i radon powstają jako naturalne produkty rozpadu pierwiastków z szeregów promieniotwórczych  $^{238}\text{U}$  i  $^{232}\text{Th}$ .



Rys. 1. Szereg uranowo-radowy (Szereg promieniotwórczy, 2020)

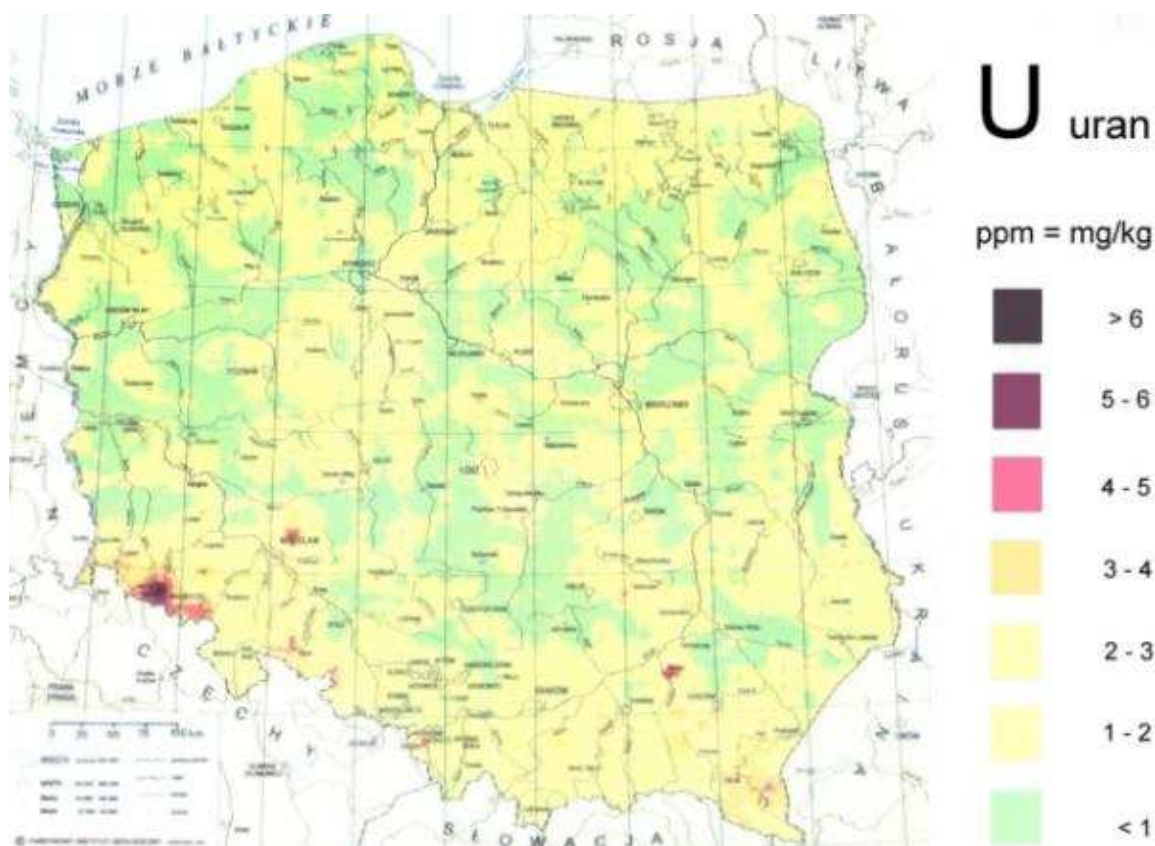
Z A	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86	Fr 87	Ra 88	Ac 89	Th 90
232										1,4e10 lat
228								6,7 lat	6,13 h	1,9 lat
224								3,54 dni		
220						54,5 s				
216				0,14 s	3e-4 s		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p>emisja cząstki alfa</p> <p>emisja kwantu gamma</p> <p>podane czasy to okresy połowicznego rozpadu</p> </div>			
212		10,6 h	60,5 min	3e-7 s						
208	3,1 min	trwały								

Rys. 2. Szereg torowy (Szereg promieniotwórczy, 2020)

W litych skałach ustala się równowaga promieniotwórcza pomiędzy macierzystymi radionuklidami  $^{238}\text{U}$  i  $^{232}\text{Th}$  i wszystkimi produktami kolejnych rozpadów. A zatem w tym środowisku aktywności izotopów radonu i radu będą zależały od koncentracji uranu i toru w mediach skalnych.

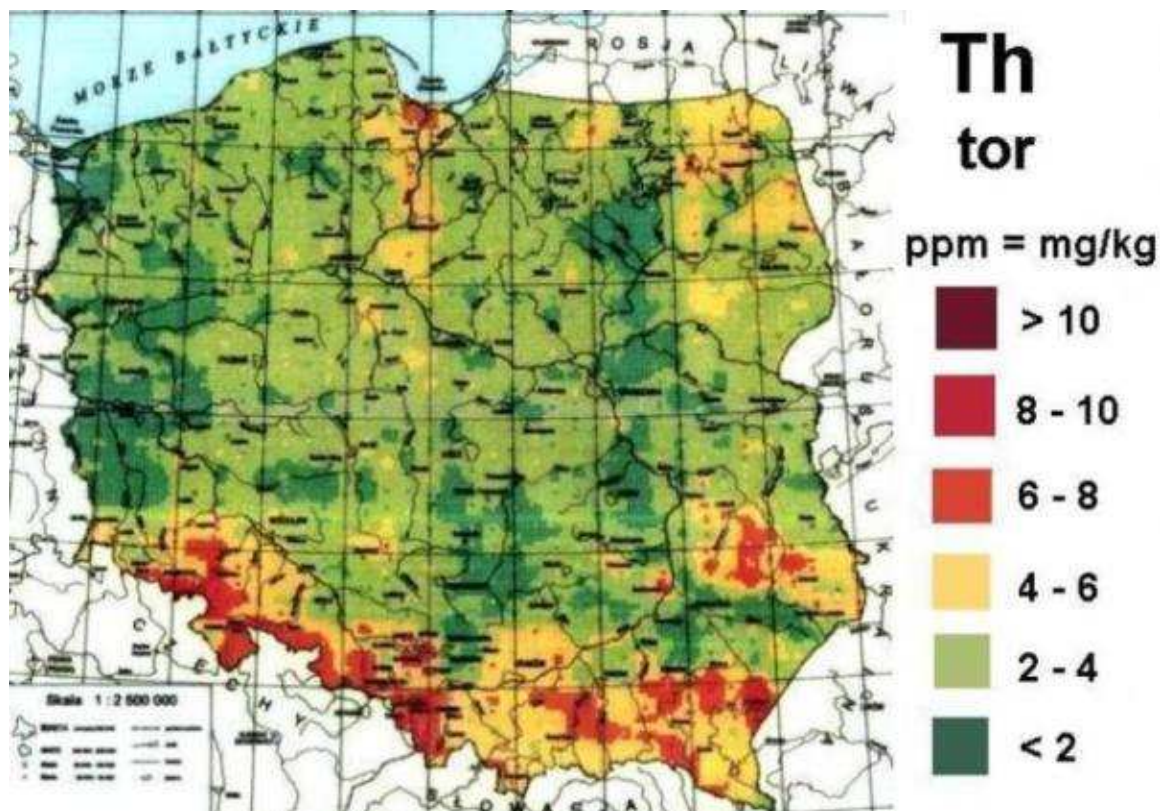
Największe zawartości uranu występują w skałach typu granitoidów, sjenitów oraz skałach alkalicznych w stężeniach od  $3\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$  do  $5\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ . Niewielkimi zawartościami tego pierwiastka charakteryzują się skały zasadowe i ultrazasadowe, w których zawartość naturalnego izotopu uranu mieści się w zakresie od  $0,001\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$  do  $1\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ . Natomiast w przypadku łupków, iłowców i mułowców zawartość uranu wynosi średnio do  $4\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ , a skały węglowe i piaszkowce zawierają od  $0,5\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$  do  $2\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$  naturalnego izotopu uranu. Izotopy uranu w warunkach powierzchniowych podlegają procesowi utlenienia, a następnie migrują w głąb profilu glebowego na znaczne głębokości. W związku z tym, utwory powierzchniowe są zubożone w ten pierwiastek w stosunku do skał, z których powstały. W Polsce koncentracja uranu w warstwie powierzchniowej mieści się w zakresie do  $13\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ , a średnia wartość wynosi  $1,36\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ . Główną przyczyną odpowiedzialną za tak niską średnią koncentrację tego pierwiastka w Polsce jest to, że na obszarze kraju przeważają utwory glacialne o koncentracji uranu poniżej  $2\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ . Koncentracje uranu powyżej średniej dla Polski występują na obszarze Sudetów, Karpat, Gór Świętokrzyskich, Wyżyny Lubelskiej, Gór

Izerskich – Blok Karkonoski, gdzie średnia koncentracja uranu wynosi od  $3 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$  do  $5 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$  (Isajenko i in., 2012; Isajenko i in., 2016). Najwyższe koncentracje uranu w Polsce znajdują się w Bloku Przedśudeckim.



Rys. 3. Rozmieszczenie uranu w glebach w Polsce (Państwowy Instytut Geologiczny, 2019)

W środowisku naturalnym obecny jest głównie jeden izotop toru, a mianowicie  $^{232}\text{Th}$ , którego największą zawartość posiadają skały kwaśne w ilości około  $18 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ , podczas gdy w skałach zasadowych koncentracja tego izotopu wynosi około  $2 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ . Średnie stężenie pierwiastkowego toru dla obszaru Polski wynosi  $3,29 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ . Najwyższe koncentracje tego radionuklidu występują na południu Polski na terenie Karpat i Sudetów w wierzchniej warstwie gleby, podobnie jak ma to miejsce w przypadku uranu. Podwyższone koncentracje  $^{232}\text{Th}$  występują również na Nizinie Lubelskiej, Rostoczu, w południowej części Gór Świętokrzyskich, na obszarze Żuław Wiślanych (Isajenko i in., 2016).



Rys. 4. Rozmieszczenie toru w glebach w Polsce (Państwowy Instytut Geologiczny, 2019)

Obecność radonu w litosferze nie ogranicza się tylko do minerałów uranowych i torowych będących jego źródłem. Wszystkie grunty i skały zawierają ten pierwiastek, chociaż w bardzo małej ilości. Stężenie  $^{222}\text{Rn}$  w typowym powietrzu glebowym wynosi od 4 do 40  $\text{kBq}\cdot\text{m}^{-3}$  (Lorenc i in., 2005). W litosferze zwartej, nie przepuszczającej gazów, radon  $^{222}\text{Rn}$  pozostaje w równowadze promieniotwórczej ze swoim pierwiastkiem macierzystym – radem  $^{226}\text{Ra}$ .

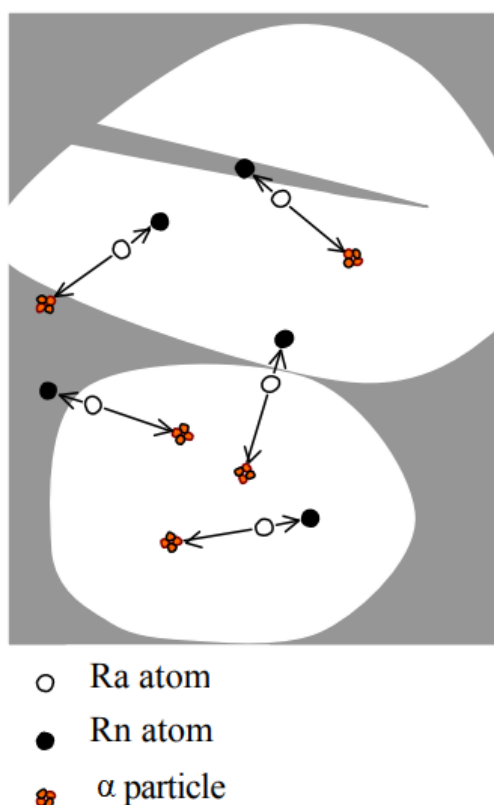
Rad rzadko występuje samodzielnie w środowisku. Wszystkie stare geologicznie skały i minerały zawierają mierzalne ilości tego pierwiastka. W skałach izotopy radu występują w równowadze ze swoim izotopami macierzystymi tj.  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  oraz  $^{232}\text{Th}$ , o ile czynniki środowiskowe, takie jak wietrzenie, aktywność hydrologiczna lub procesy biologiczne nie zaburzają tej równowagi (Rosiak, 2003). Największą zawartością radu charakteryzują się skały granitowe, zmetamorfizowane skały magmowe oraz łupki, w których średnie stężenie wynosi około  $50 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Tabela 3 przedstawia zawartości radu w różnych formacjach skalnych.

Tabela 3. Zawartość radu w różnych formacjach geologicznych (Janik, 2005)

Materiał	Aktywność właściwa radu $^{226}\text{Ra}$		Aktywność właściwa radu $^{228}\text{Ra}$	
	[Bq·kg <sup>-1</sup> ]		[Bq·kg <sup>-1</sup> ]	
	Średnia	Zakres	Średnia	Zakres
<b>Skály magmowe</b>				
<b>Sjenity</b>	692	4 – 8930	5	2 – 3560
<b>Granity</b>	78	1 – 372	111	0,4 – 1025
<b>Dioryty</b>	40	1 – 285	49	2 – 429
<b>Bazalty</b>	11	0,4 – 41	10	0,2 – 36
<b>Gabro</b>	10	0,1 – 71	9	0,1 – 61
<b>Skály pochodzenia osadowego</b>				
<b>Wapień</b>	25	0,4 – 223	7	0 – 45
<b>Węgle</b>	26	-	-	-
<b>Piaskowce</b>	19	-	-	-
<b>Iły</b>	50	14 – 198	35	8 – 223
<b>Skály metamorficzne</b>				
<b>Gnejsy</b>	50	1 – 1835	60	0,4 – 421

## 2. Transport radonu i radu do wód gruntowych – źródeł wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi

Głównym źródłem radionuklidów radu i radonu w wodach podziemnych są wydostające się z otaczającego podłoża jądra tych pierwiastków w wyniku odrzutu po emisji cząstek alfa z  $^{226}\text{Ra}$  w przypadku  $^{222}\text{Rn}$  i z  $^{230}\text{Th}$  w przypadku  $^{226}\text{Ra}$ . Proces uwalniania atomów radonu z ziaren podłoża nazwano **emanacją** (Mazur, 2008).



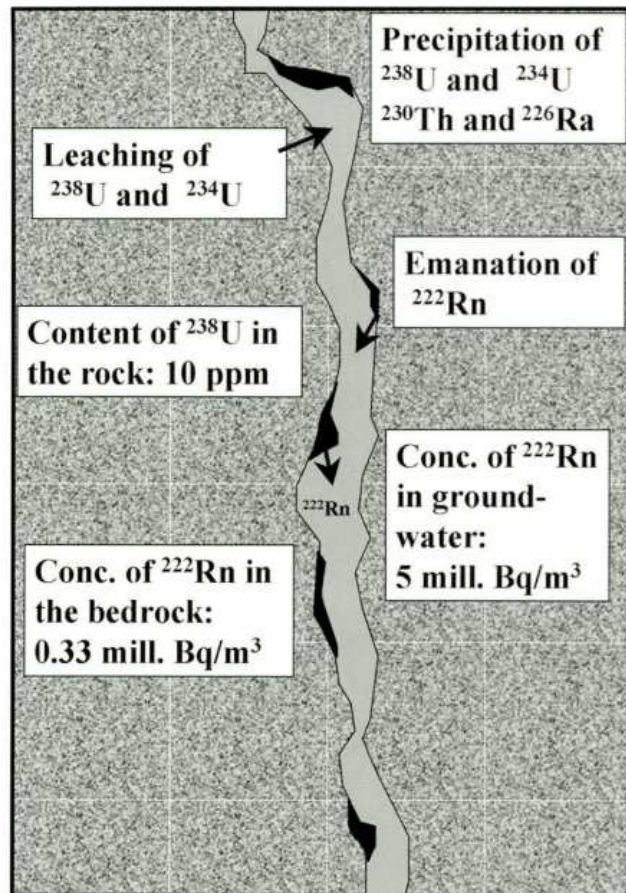
Rys. 5. Emanacja atomów radonu w wyniku rozpadu radu w ziarnie minerału

Energia odrzutu jąder  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  lub  $^{228}\text{Ra}$  (powstającego z rozpadu  $\alpha$   $^{232}\text{Th}$ ) pozwala im na wydostanie się tylko z cienkiej warstwy powierzchniowej fazy stałej o grubości 30 do 40  $\mu\text{m}$ . Wydostający się z ziaren podłoża radon może dyfundować w porowatym ośrodku na duże odległości i pomimo jego ograniczonej rozpuszczalności w wodzie, stężenia jego w wodzie otoczonej skałami o dużej zawartości radu mogą osiągać wielkości nawet  $>1000 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Natomiast w przypadku izotopów radu odrzut i związane z tym wnikanie izotopów tego pierwiastka jest ograniczone tylko do cienkiej warstwy otaczającej skałę wody

i wypadkowa jego aktywność będzie silnie zależała od parametrów fizykochemicznych zarówno wody jak i zdolności adsorpcyjnych podłoża; w praktyce przede wszystkim od potencjału oksydacyjnego centrów adsorpcji, którymi mogą być tlenki żelaza czy manganu.

Na stężenia aktywności  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  zatem silnie wpływają właściwości desorpcji/adsorpcji wód. W przypadku, gdy wody podziemne wykazują podobieństwa pod względem: wieku, warunków fizycznych, stosunku stężenia aktywności uranu i toru w formacji wodonośnej oraz cechuje je niewielki przepływ (do kilku metrów w ciągu roku), stężenia izotopów radu i ich stosunek aktywności  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  wzrasta ze wzrostem współczynnika desorpcji i maleje wraz ze wzrostem współczynnika adsorpcji. W systemach wód podziemnych stosunkowo niską desorpcją i wysokim współczynnikiem adsorpcji charakteryzują się wody siarczanowe, a stężenia izotopów radu są stosunkowo niskie. Natomiast wysokie współczynniki desorpcji i niskie współczynniki adsorpcji prowadzą do względnie wysokich zawartości radu, gdzie stosunek aktywności  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  przekracza 1 i jest to wielkość typowa dla wód chlorkowych. Wody wodorowęglanowe wykazują właściwości pośrednie (Chau i in., 2011; Chau i in., 2016).

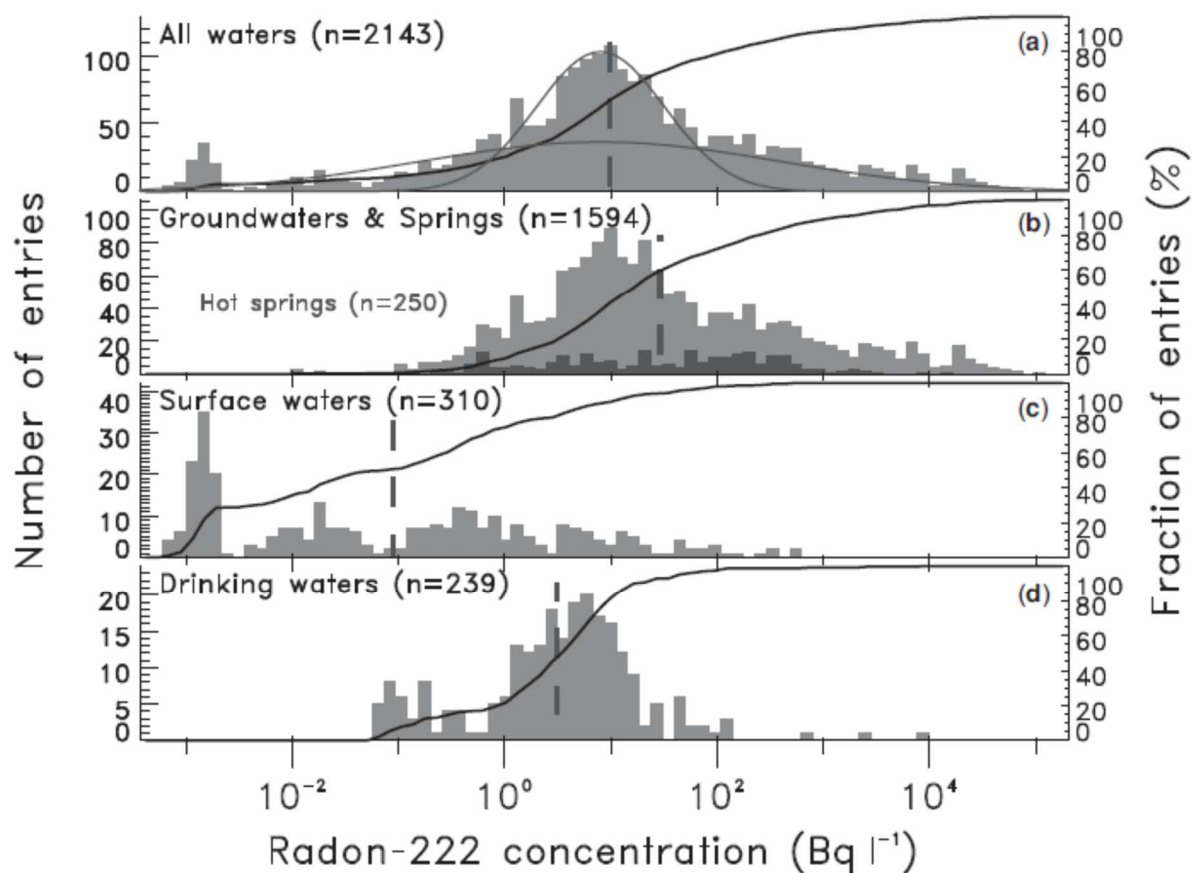
Obniżenie zawartości izotopów radu w wodzie może być również wynikiem ich wytrącenia z wody na powierzchnię skały, np. w polskich Karpatach, gdzie stężenie aktywności radu maleje wraz ze wzrostem stężenia siarczanów w wodzie. Schemat zachowania się izotopów  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{222}\text{Rn}$  po wydostaniu się ze skały w glebie przedstawiam na rys. 6.



Rys. 6. Przedostawanie się radu i radonu do warstwy wodnej (Suleiman i in., 2013)

Z tego powodu stężenia izotopów radu w podziemnych wodach są znacznie niższe od stężeń aktywności  $^{222}\text{Rn}$ . Przeglądu występowania radionuklidów  $^{222}\text{Rn}$  i  $^{226}\text{Ra}$  w różnego rodzaju wodach w świecie dokonali Przylibski z współpracownikami (Girault i in., 2016). Zebrane przez nich wyniki przedstawiam na rys. 7 i 8.





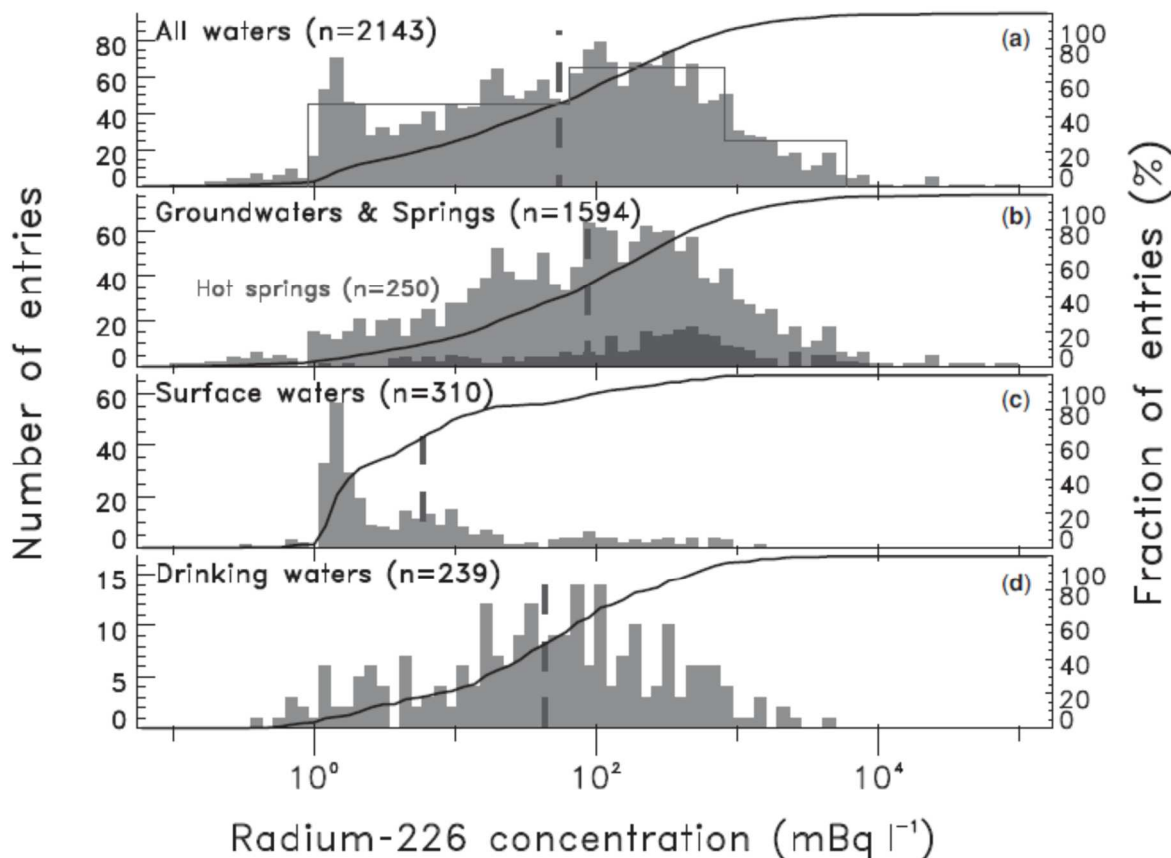
Rys. 7. Rozkład aktywności radonu  $^{222}\text{Rn}$  w wodach wg Girault F. (Girault i in., 2016)

Zakres stężeń aktywności radonu  $^{222}\text{Rn}$  we wszystkich analizowanych wodach jest bardzo szeroki i przekracza 9 rzędów wielkości, od  $7,38 \cdot 10^{-4} \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $102000 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Rozkłady stężeń aktywności zmieniają się w zależności od rodzajów wód. W przypadku wód podziemnych i źródłanych rozkład stężeń radonu jest szeroki, 90% wartości mieści się w zakresie od  $0,63 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $6220 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Znacznie niższe stężenia tego radionuklidu zaobserwowano w wodach powierzchniowych, gdzie 90% stężeń to wartości w przedziale  $0,0012 - 45 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Rozkład stężeń radonu w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi jest pośrednim pomiędzy rozkładami w wodach podziemnych i źródłanych oraz powierzchniowych i 90% analizowanych w tej grupie stężeń to wartości od  $0,09 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $50 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Średnie stężenie  $^{222}\text{Rn}$  we wszystkich analizowanych wodach wynosi  $944 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ , z medianą i średnią geometryczną wynoszącymi odpowiednio  $9,83 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$  i  $9,82 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ . W przypadku wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi wartości te są

niższe ze średnią arytmetyczną równą  $57 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ , średnią geometryczną  $3,16 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ , medianą  $3,73 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Girault i in., 2016).



Rys. 8. Rozkład aktywności radu  $^{226}\text{Ra}$  w wodach wg Girault F. (Girault i in., 2016)

Rozkład stężeń radu we wszystkich rodzajach wód jest węższy niż w przypadku radonu  $^{222}\text{Rn}$  i obejmuje 6 rzędów wielkości, od  $0,11 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  do  $85500 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  ze średnią arytmetyczną  $572 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Analogicznie jak w przypadku radonu, rozkład stężeń aktywności radu  $^{226}\text{Ra}$  jest zależny od rodzaju wód i dla wód podziemnych i źródłanych 90% wartości stężeń aktywności radu  $^{226}\text{Ra}$  jest w zakresie  $1,8 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  –  $2390 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ , natomiast dla wód powierzchniowych ten przedział to  $1,2 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  –  $317 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; dla wód przeznaczonych do spożycia:  $1,2 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  –  $790 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

W wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi średnie stężenie  $^{226}\text{Ra}$  wynosi  $194 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ , z medianą i średnią geometryczną wynoszącymi odpowiednio  $48,3 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  i  $43,2 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

### 3. Poziomy naturalnych radionuklidów w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi w Polsce

Badaniami radioaktywności naturalnej w wodach przeznaczonych do spożycia zajmuje się w Polsce kilka ośrodków naukowych. Z racji swoich obowiązków statutowych Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej i Państwowy Zakład Higieny w Warszawie wykonują okresowy monitoring wód w całej Polsce (Kusyk i in., 2002; Pachocki i in., 2001; Pachocki i in., 1999; Pachocki i in., 1998). Ze względu na podwyższone poziomy radu i radonu w masywach podgórskich Południowej Polski (Karpaty i Sudety) i wykorzystanie tych wód do celów leczniczych oraz jako wody mineralne są one monitorowane przez kilka ośrodków (Chau i in., 2016; Chau i in., 2011; Przylibski i in., 2014; Przylibski i in., 2004; Przylibski i in., 1999; Kozłowska i in., 2010; Kozłowska, 2009). Ukazała się też seria prac dotyczących poziomów naturalnych radionuklidów w wodach geotermalnych w Środkowej Polsce (Grabowski in., 2010b; Bem i in., 2004; Kluszczyński i in., 2006). Nie stwierdzono podwyższonych aktywności radonu w ujęciach podziemnej wody przeznaczonej do spożycia w Południowej Wielkopolsce (Bem i in., 2014b).

Zestawienie wyników oznaczeń najważniejszych radionuklidów w wodzie przeznaczonej do spożycia w Polsce przedstawiam w tabeli 4.

**Tabela 4. Stężenia aktywności  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{222}\text{Rn}$  w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi w Polsce**

Lp.	Radio-nuklid	Lokalizacja i rodzaj wody	Zakres aktywności $^{238}\text{U}, ^{226}\text{Ra}, ^{228}\text{Ra}$ [mBq·dm <sup>-3</sup> ] $^{222}\text{Rn}$ [Bq·dm <sup>-3</sup> ]	Aktywność średnia $^{238}\text{U}, ^{226}\text{Ra}, ^{228}\text{Ra}$ [mBq·dm <sup>-3</sup> ] $^{222}\text{Rn}$ [Bq·dm <sup>-3</sup> ]	Pozycja literat.
<b>1</b>	<b><math>^{238}\text{U}</math></b>	woj. dolnośląskie, Kowary, wody powierzchniowe, podziemne, kopalniane	6,4–1446		Chau i in., 2011
		woj. dolnośląskie, Zespół uzdrowisk Świeradów Czerniawa, wody podziemne	2,4–133	21	Kozłowska, 2009
		Górny Śląsk, wody wodociągowe	0,05–34,19		Chałupnik i in., 2010
		woj. pomorskie, Trójmiasto, wody podziemne, powierzchniowe	0,73–6,89	2,76	Skwarzec i in., 2001
		woj. łódzkie, Uniejów, wody termalne	<30	<30	Bem i in., 2004.
		woj. mazowieckie, Mszczonów, wody termalne		<4,7	Grabowski i in., 2010
		woj. dolnośląskie, Cieplice, wody termalne		≤4,7	Grabowski i in., 2010b
		woj. łódzkie, Łódź, woda wodociągowa		<4,7	Grabowski i in., 2010b
		woj. łódzkie, Łódź, woda studzienna		<4,7	Grabowski i in., 2010b
<b>2</b>	<b><math>^{226}\text{Ra}</math></b>	woj. dolnośląskie, Łądek Zdrój, wody lecznicze	<500–6800		Przylibski i in., 1999
		Sudety, wody źródlane, studzienne, z młak	<50–1770	190	Przylibski i in., 2014

Lp.	Radio-nuklid	Lokalizacja i rodzaj wody	Zakres aktywności $^{238}\text{U}, ^{226}\text{Ra}, ^{228}\text{Ra}$ [mBq·dm <sup>-3</sup> ] $^{222}\text{Rn}$ [Bq·dm <sup>-3</sup> ]	Aktywność średnia $^{238}\text{U}, ^{226}\text{Ra}, ^{228}\text{Ra}$ [mBq·dm <sup>-3</sup> ] $^{222}\text{Rn}$ [Bq·dm <sup>-3</sup> ]	Pozycja literat.
		itp. (z 1. warstwy wodonośnej)			
		Karpaty, wody źródlane, studzienne, z młak itp. (z 1. warstwy wodonośnej)	<50–620	510	Przylibski i in., 2014
		Roztocze, wody źródlane, studzienne, z młak itp. (z 1. warstwy wodonośnej)	<50		Przylibski i in., 2014
		woj. dolnośląskie, Kowary, wody powierzchniowe, podziemne, kopalniane	4,4–1039		Chau i in., 2011
		Sudety-uzdrowiska, wody źródlane	10–1013	142	Kozłowska, 2009
		Karpaty Zewnętrzne-uzdrowiska, wody źródlane	10–490	160	Kozłowska, 2009
		woj. łódzkie, Uniejów, wody termalne		650	Bem i in., 2004.
		Karpaty, wody chlorkowe	82–1340	456	Chau i in., 2016
		Karpaty, wody wodorowęglanowe	4–140	45,8	Chau i in., 2016
		Karpaty, wody siarczanowe	0,8–9,3	3,6	Chau i in., 2016
		woj. mazowieckie, Mszczonów, wody termalne		14,8	Grabowski i in., 2010
		woj. dolnośląskie, Cieplice, wody termalne		50	Grabowski i in., 2010
		woj. łódzkie, Łódź,		<8,5	Grabowski i in., 2010

Lp.	Radio-nuklid	Lokalizacja i rodzaj wody	Zakres aktywności $^{238}\text{U}, ^{226}\text{Ra}, ^{228}\text{Ra}$ [mBq·dm <sup>-3</sup> ] $^{222}\text{Rn}$ [Bq·dm <sup>-3</sup> ]	Aktywność średnia $^{238}\text{U}, ^{226}\text{Ra}, ^{228}\text{Ra}$ [mBq·dm <sup>-3</sup> ] $^{222}\text{Rn}$ [Bq·dm <sup>-3</sup> ]	Pozycja literat.
		woda wodociągowa			
		woj. łódzkie, Łódź, woda studzienna		67,8	Grabowski i in., 2010
		woj. łódzkie, powiat zgierski, wody wodociągowe	<9		Kluszczyński i in., 2006
		Górny Śląsk, wody wodociągowe	<1,1–60,9		Chałupnik i in., 2010.
<b>3</b>	<b><math>^{228}\text{Ra}</math></b>	woj. dolnośląskie, Kowary, wody powierzchniowe, podziemne, kopalniane	<10–687		Chau i in., 2011
		Sudety, wody źródlane	30–534	62	Kozłowska, 2009
		Karpaty Zewnętrzne, wody źródlane	30–400	140	Kozłowska, 2009
		woj. łódzkie, Uniejów, wody termalne		580	Bem i in., 2004.
		Karpaty, wody chlorkowe	19–1240	354	Chau i in., 2016
		Karpaty, wody wodorowęglanowe	12–171	62,7	Chau i in., 2016
		Karpaty, wody siarczanowe	5,3–54	20,1	Chau i in., 2016
		woj. mazowieckie, Mszczonów, wody termalne		15,3	Grabowski i in., 2010
		woj. dolnośląskie, Cieplice, wody termalne		10,4	Grabowski i in., 2010b
		woj. łódzkie, Łódź, woda wodociągowa		<3,3	Grabowski i in., 2010b
		woj. łódzkie, Łódź,		46,7	Grabowski

Lp.	Radio-nuklid	Lokalizacja i rodzaj wody	Zakres aktywności $^{238}\text{U}, ^{226}\text{Ra}, ^{228}\text{Ra}$ [mBq·dm <sup>-3</sup> ] $^{222}\text{Rn}$ [Bq·dm <sup>-3</sup> ]	Aktywność średnia $^{238}\text{U}, ^{226}\text{Ra}, ^{228}\text{Ra}$ [mBq·dm <sup>-3</sup> ] $^{222}\text{Rn}$ [Bq·dm <sup>-3</sup> ]	Pozycja literat.
		woda studzienna			i in., 2010b
		Górny Śląsk, wody wodociągowe	<6,6–88		Chałupnik i in., 2010.
<b>4</b>	<b><math>^{222}\text{Rn}</math></b>	woj. dolnośląskie, Łądek Zdrój, wody lecznicze	41–1780	122–1284	Przylibski i in., 1999
		Sudety, wody źródlane, studzienne, z młak itp. (z 1. warstwy wodonośnej)	2,03–3043	541,4	Przylibski i in., 2014
		Karpaty, wody źródlane, studzienne, z młak itp. (z 1. warstwy wodonośnej)	0,20–104,2	16,6	Przylibski i in., 2014
		Roztocze, wody źródlane, studzienne, z młak itp. (z 1. warstwy wodonośnej)	5,10–10,2	7,9	Przylibski i in., 2014
		woj. dolnośląskie, Jelenia Góra-Grabarów, wody wodociągowe	100–250	163	Pachocki i in., 2001
		woj. dolnośląskie, Kowary, wody powierzchniowe, podziemne, kopalniane	<0,5–352		Chau i in., 2011
		Sudety – część polska, wody studzienne, źródlane, z odwiertów	0,2–1645	śr. arytm. 240 śr. geom. 106,7	Przylibski i in., 2004.
		woj. dolnośląskie, Jelenia Góra, wody wodociągowe,	<3–1378	śr. arytm. 158 śr. geom. 71	Kusyk i in., 2002

Lp.	Radio-nuklid	Lokalizacja i rodzaj wody	Zakres aktywności $^{238}\text{U}, ^{226}\text{Ra}, ^{228}\text{Ra}$ [mBq·dm <sup>-3</sup> ] $^{222}\text{Rn}$ [Bq·dm <sup>-3</sup> ]	Aktywność średnia $^{238}\text{U}, ^{226}\text{Ra}, ^{228}\text{Ra}$ [mBq·dm <sup>-3</sup> ] $^{222}\text{Rn}$ [Bq·dm <sup>-3</sup> ]	Pozycja literat.
		studzienne, źródlane			
		woj. dolnośląskie, Wałbrzych, wody wodociągowe, studzienne, źródlane	5–512	śr. arytm. 140 śr. geom. 81	Kusyk i in., 2002
		Górnośląskie Zagłębie Węglowe, wody wodociągowe, studzienne, źródlane	<3–32	śr. arytm. 8 śr. geom. 6	Kusyk i in., 2002
		Sudety-uzdrowiska, wody butelkowe, źródlane, z pijalni	4,2–1703	239	Kozłowska i in., 2010
		Karpaty Zewnętrzne, wody źródlane	0,8–50	9,3	Kozłowska, 2009
		woj. mazowieckie, Mszczonów, wody termalne		1,93	Grabowski i in., 2010b
		woj. dolnośląskie, Cieplice, wody termalne		9,1	Grabowski i in., 2010b
		woj. łódzkie, Łódź, woda wodociągowa		1,09	Grabowski i in., 2010b
		woj. łódzkie, Łódź, woda studzienna		2,86	Grabowski i in., 2010b
		woj. łódzkie, Uniejów, wody termalne	1,81–4,45	2,90	Bem i in., 2004
		woj. łódzkie, powiat zgierski, wody wodociągowe	1,01–12,80		Kluszczyński i in., 2006
		woj. podlaskie, Białystok,	1,0–32	5,80	Karpińska i in., 2010



Lp.	Radio-nuklid	Lokalizacja i rodzaj wody	Zakres aktywności $^{238}\text{U}, ^{226}\text{Ra}, ^{228}\text{Ra}$ [mBq·dm <sup>-3</sup> ] $^{222}\text{Rn}$ [Bq·dm <sup>-3</sup> ]	Aktywność średnia $^{238}\text{U}, ^{226}\text{Ra}, ^{228}\text{Ra}$ [mBq·dm <sup>-3</sup> ] $^{222}\text{Rn}$ [Bq·dm <sup>-3</sup> ]	Pozycja literat.
		wody wodociągowe, studzienne			
		woj. mazowieckie, Płock i okolice, wody wodociągowe	0,75–7,45	4,0	Pachocki i in., 1998
		woj. wielkopolskie, południowa Wielkopolska, wody wodociągowe	0,43–10,52	2,67	Bem i in., 2014b
		woj. warmińsko-mazurskie, Elbląg, woj. pomorskie, Gdańsk, wody wodociągowe	0,89–9,36	3,60	Pachocki i in., 1999

Jest rzeczą oczywistą, że ze względu na ograniczoną rozpuszczalność radonu w wodzie i niskie jego stężenie w przyziemnej warstwie atmosfery  $\sim 10 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$  aktywności tego radionuklidu w otwartych zbiornikach wodnych są dużo niższe.

Wody rzek i jezior w Polsce zawierają niewielkie ilości  $^{226}\text{Ra}$ , stężenie tego radionuklidu zawiera się w granicach od 0,50 do 56,9 mBq·dm<sup>-3</sup> (Rosiak, 2003). Te najwyższe wartości, które zaobserwowano w górnej Wiśle, dotyczą odprowadzania do tej rzeki wód dołowych z kopalń węgla kamiennego na Górnym Śląsku, gdzie występują podwyższone poziomy naturalnych pierwiastków promieniotwórczych, zwłaszcza radu.

W wodach powierzchniowych Bałtyku Południowego stężenie  $^{226}\text{Ra}$  zawiera się w granicach od 2,41 do 3,52 mBq·dm<sup>-3</sup> (Suplińska i in., 2002). Rozkład stężenia radu w wodach morskich zmienia się znacznie wraz z głębokością, zasoleniem i szerokością geograficzną. Na przykład w powierzchniowej warstwie Pacyfiku stężenie  $^{226}\text{Ra}$  wynosi średnio 1,2 mBq·dm<sup>-3</sup>, a w warstwie przydennej 4,5–7,0 mBq·dm<sup>-3</sup> (Okubo, 1990).

## 4. Metody oznaczania radionuklidów radonu i radu w wodach

### 4.1. Metody oznaczania $^{222}\text{Rn}$ w wodzie

Prawie wszystkie metody pomiaru  $^{222}\text{Rn}$  wykorzystują bezpośrednie usuwanie gazowego radonu bądź do komór jonizacyjnych przyrządów pomiarowych np. AlphaGuard czy RAD 7 lub jego ekstrakcji do roztworów organicznych mających właściwości scyntylacyjne. Przegląd metod pomiarowych tego radionuklidu w wodzie niedawno został opublikowany przez Jobbagy i współautorów (Jobbagy i in., 2016).

Wszystkie najważniejsze i najpowszechniej stosowane metody służące do pomiarów stężenia radonu w wodzie i powietrzu można podzielić ze względu na (Kozłowska i in., 2006):

#### 1. źródło promieniowania:

- promieniowanie emitowane podczas rozpadu jąder  $^{222}\text{Rn}$ ,
- promieniowanie emitowane podczas rozpadu jąder produktów rozpadu radonu,

#### 2. typ detektora:

- scyntylacyjny,
- półprzewodnikowy,
- termoluminescencyjny (TLD),
- śladowy (SSNTD),

#### 3. sposób próbkowania:

- naturalny,
- wymuszony,

#### 4. czas trwania pomiaru:

- chwilowe (screening),
- długotrwały (monitoring),

#### 5. cel pomiaru:

- dozymetria indywidualna,
- pomiar stacjonarny w danym środowisku.

Do najczęściej stosowanych technik do oznaczania stężenia radonu w wodzie należy spektrometria ciekłoscyntylacyjna.

W metodzie tej wykorzystuje się dobrą rozpuszczalność radonu w cieczach używanych jako rozpuszczalniki w ciekłej scyntytacji np. w ksylenie lub toluenie (współczynnik podziału radonu w układzie toluen/woda wynosi 43,6).

**Tabela 5. Współczynniki podziału radonu w układzie rozpuszczalnik organiczny–woda lub powietrze (Cantaloub, 2000)**

Solvent	Density 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	Ostwald solubility coefficient	Theoretical Partition Coefficient	Measured Partition Coefficient
n-hexane	0.66	16.56	58.1	56.5 ± 2.8
Cyclohexane	0.78	18.04	63.3	61.0 ± 4.0
Toluene	0.87	13.24	46.5	43.6 ± 1.5
Benzene	0.87	12.82	45.0	42.9 ± 2.9
o-xylene	0.87	12.75	44.7	37.0 ± 0.5
Insta-Fluor (o-xylene)	0.87	--	--	38.6 ± 2.6
Opti-Fluor O (dodecylbenzene)	0.89	--	--	35.3 ± 1.6
Ultima Gold F (di-isopropylnaphthalene)	0.98	--	--	32.4 ± 1.7

W procesie pomiarowym wykorzystuje się fakt, że promieniowanie jonizujące wzbudza molekuly rozpuszczalnika, które z kolei przekazują energię do molekul scyntytlatora, a te oddają ją w postaci promieniowania w zakresie widzialnym, co można zapisać (Bem i in., 2014a):



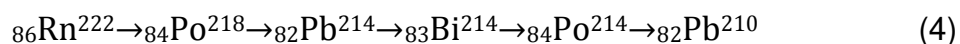
gdzie:

indeks \* oznacza stany wzbudzone.

Promieniowanie świetlne jest przetwarzane przez fotopowielacz na fotoelektrony, które są wzmacniane i rejestrowane jako impuls napięciowy. Wielkość impulsu jest proporcjonalna do zabsorbowanej energii rejestrowanego promieniowania jonizującego.

Współczesna generacja przenośnych cieczowych liczników scyntytlacyjnych z opcją separacji impulsów  $\alpha$  od  $\beta$ , w połączeniu z niskim tłem w kanale pomiarowym promieniowania  $\alpha$  (<0,1 cpm) pozwala na ulepszenie metody Pricharda i Gesella

(Prichard i in., 1977) i szybki oraz dokładny pomiar aktywności radonu w próbkach wód o objętości 10 cm<sup>3</sup>, dodanych bezpośrednio do naczynek scyntylicyjnych zawierających 10 cm<sup>3</sup> scyntylatora niemieszającego się z wodą (Bem i in., 2014a). Radon jest ekstrahowany do fazy organicznej i pomiaru dokonuje się po upływie 3 godzin – czasu potrzebnego na ustalenie się równowagi promieniotwórczej między radonem a czterema jego pochodnymi (do <sup>84</sup>Po<sup>214</sup>), zgodnie z równaniem:



Oprócz szeroko stosowanej spektrometrii ciekłoscyntylicyjnej, pomiar radonu w wodzie może być także prowadzony za pomocą różnego typu przenośnych detektorów radonu, służących do pomiaru tego gazu również w powietrzu atmosferycznym bądź w powietrzu glebowym. Wbudowany detektor może być komorą jonizacyjną lub detektorem półprzewodnikowym.

Te metody pomiaru stężenia radonu w wodach wymagają wypłukania radonu z wody do powietrza w bardzo szczelnym zamkniętym układzie z pompką i barboterami, a następnie zastosowania pomiaru stężenia radonu w tym powietrzu np. monitorem AlphaGUARD .

W tym systemie próbka wody o objętości 0,5 dm<sup>3</sup> umieszczona jest w szklanej butli pomiarowej, która stanowi część zamkniętego obiegu gazu podłączonego do urządzenia. Radon zostaje odgazowany z wody, a jego stężenie oznaczone jest w pomiarze promieniowania  $\alpha$  pochodzącego od niego i jego pochodnych.

Wbudowany detektor może być detektorem półprzewodnikowym – przykładem jest urządzenie RAD7 amerykańskiej firmy DurrIDGE, gdzie oznaczania stężenia radonu <sup>222</sup>Rn odbywa się na podstawie pomiaru pochodnych polonu <sup>218</sup>Po oraz polonu <sup>214</sup>Po za pomocą wysokiej rozdzielczości detektora półprzewodnikowego PIPS firmy Canberra–Packard, umieszczonego w komorze pomiarowej i spolaryzowanego napięciem. Radon wypompowywany z wody transportowany jest do komory za pośrednictwem przystawki o rynkowej nazwie RAD-AQUA lub RAD-H2O, w zależności od tego, czy pomiar odbywa się bezpośrednio w źródle, czy też w próbce pobranej wcześniej do naczynia pomiarowego. Urządzenia te stosowane są zarówno do pomiarów chwilowych wartości stężeń radonu, jak i do pomiarów ciągłych trwających dłuższy okres czasu, nawet do kilkunastu dni (Kozłowska, 2009).

## 4.2. Metody pomiaru radionuklidów radu w próbkach wodnych

W zależności od chemicznej postaci końcowego źródła promieniotwórczego pomiar stężenia aktywności radu w wodzie przeprowadza się za pomocą różnych technik pomiarowych: spektrometrii ciekłoscyntylacyjnej, wysokiej rozdzielczości spektrometrii  $\alpha$  lub  $\gamma$  (Kozłowska, 2009), a ostatnio z wykorzystaniem spektrometrii masowej (Lariviere i in., 2006).

Radionuklid  $^{226}\text{Ra}$  jest emitentem promieniowania  $\alpha$  z towarzyszącym temu rozpadowi promieniowaniem  $\gamma$  o energii 186,2 keV, niestety z niską wydajnością 3,6%. Ponadto w tym rejonie energii zawsze występuje interferencja od obecnego w środowisku i osłonach detektora radionuklidu  $^{235}\text{U}$  ( $E_\gamma = 186,7$  keV). Dlatego częściej od spektrometrii gamma stosowana do oznaczenia tego radionuklidu jest wykorzystywana spektrometria promieniowania  $\alpha$ , po separacji tego pierwiastka z wód i przygotowaniu cienkich źródeł pomiarowych, aby uniknąć samoabsorpcji promieniowania  $\alpha$  w źródle.

Natomiast często stosowana jest metoda polegająca na przechowywaniu źródeł radowych w zamkniętej przestrzeni przez 1 miesiąc do ustalenia się równowagi promieniotwórczej z radonem i pomiar radonu jedną z uprzednio opisanych metod (Kozłowska, 2009).

Radionuklid  $^{228}\text{Ra}$  jest emitentem promieniowania  $\beta$  o okresie połowicznego rozpadu  $T_{1/2} = 5,73$  lat i w wyniku jego rozpadu tworzy się radionuklid  $^{228}\text{Ac}$  także  $\beta$ -promieniotwórczy o okresie  $T_{1/2} = 6,15$  godzin. A zatem po czasie  $\sim 2$  dni ustala się między nimi równowaga promieniotwórcza i można te dwa nuklidy mierzyć techniką ciekłej scyntylacji. Jednak ze względu na fakt, że nie można metodami chemicznymi rozdzielić izotopów  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  widmo promieniowania beta jest dodatkowo silnie zakłócone przez powstający i nagromadzający się w roztworze scyntylacyjnym radon z dwoma emitentami  $\beta$ :  $^{214}\text{Pb}$  i  $^{214}\text{Bi}$  i trzema emitentami  $\alpha$ :  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{218}\text{Po}$  i  $^{214}\text{Po}$ .

Ponieważ rozpadowi  $^{228}\text{Ac}$  towarzyszy emisja dwóch kwantów promieniowania  $\gamma$  z niezłymi wydajnościami: 911 keV (25,8%) i 969 keV (15,8%) metoda spektrometrii promieniowania  $\gamma$  jest wykorzystywana również do równoczesnego oznaczania radionuklidów  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ . Obszerny przegląd metodyk analitycznych do oznaczania radionuklidów radu został zamieszczony w monografii wydanej przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej (International Atomic Energy Agency, 2011).

Najczęściej spotykaną metodą oznaczania stężeń aktywności  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  jest technika polegająca na separacji przeszkadzających izotopów, chemicznym oczyszczeniu próbki po współstrącaniu radu z barem w postaci osadu siarczanu radowo-barowego  $(\text{Ra},\text{Ba})\text{SO}_4$ .

Odmierzoną objętość  $1\text{ dm}^3$  badanej wody, po zubożeniu, zadaje się  $25\text{ cm}^3$  mieszaniny kompleksującej -  $0,25\text{ M}$  roztworu wersenianu sodu w wodzie amoniakalnej. Następnie dodaje się  $25\text{ cm}^3$  roztworu chlorku baru  $\text{BaCl}_2$  będącego nośnikiem baru oraz  $0,2\text{ cm}^3$  roztworu azotanu ołowiu  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  – nośnika ołowiu. Mieszaninę podgrzewa się do temp.  $95^\circ\text{C}$  i zadaje kwasem siarkowym do momentu uzyskania  $\text{pH} = 4,5$ . Powstały osad dekantuje się następnego dnia, po czym kilkakrotnie przepłukuje wodą dejonizowaną, każdorazowo odwirowując. Po uzyskaniu obojętnego odczynu cieczy, osad rozpuszcza się w roztworze wersenianu sodu z wodą amoniakalną oraz podgrzewa. Dodanie kwasu octowego powoduje wytrącenie osadu, który przemywa się wodą dejonizowaną, wiruje i dekantuje kilkakrotnie. Czysty osad przenosi się ilościowo do naczynka pomiarowego, dodaje  $6\text{ cm}^3$  wody dejonizowanej,  $12\text{ cm}^3$  koktajlu żelującego i miesza do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Pomiaru dokonuje się w spektrometrze scyntylicyjnym (Kowalska, 2017).

Korzystając z metody współstrącania radu z barem, można następnie zastosować technikę spektrometrii  $\gamma$  do pomiaru krótkożyłowego izotopu  $^{228}\text{Ac}$  w celu określenia stężenia aktywności  $^{228}\text{Ra}$  oraz  $^{214}\text{Pb}/^{214}\text{Bi}$  do wyznaczenia stężenia aktywności  $^{226}\text{Ra}$ . W celu uzyskania niskiego limitu detekcji, rzędu  $1\text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  wymagana jest w tym przypadku próbka wody o dużej objętości  $\geq 5\text{ dm}^3$ .

Technika spektrometrii gamma może być wykorzystana do pomiaru aktywności  $^{226}\text{Ra}$  przy użyciu detektorów półprzewodnikowych z germanu o wysokiej czystości, zwanych HPGe (ang. *High Purity Germanium*). Ich zaletą jest to, że w przeciwieństwie do detektorów germanowych dryfowanych litem  $\text{Ge}(\text{Li})$ , nie muszą pozostawać w niskiej temperaturze przez cały czas, a chłodzenie potrzebne jest wówczas, gdy na detektor podaje się wysokie napięcie. Inną korzystną cechą detektorów HPGe jest zastosowanie w nich półprzewodnika typu *n* zamiast materiału typu *p* (jak w  $\text{Ge}(\text{Li})$ ).

W ostatnich latach obserwujemy intensywny rozwój metod spektrometrii masowej. Metoda ta służy do analizy śladowej i ultraśladowej poprzez pomiar ilości atomów o danym stosunku masy do ładunku  $m/q$  (Cwanek, 2019). W sytuacji, gdy czas półrozpadu radionuklidu jest bardzo długi i w efekcie aktywność niska, metoda ta

może okazać się bardziej przydatna w porównaniu z metodami radiometrycznymi, które obarczone są błędem wynikającym ze statystycznego charakteru rozpadu promieniotwórczego. Wadą tej metody jest konieczność uwzględniania interferencji spowodowanej występowaniem izobarów np.  $^{228}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Th}$ . Wymagana jest wtedy dokładna separacja wstępna tych radionuklidów w oparciu o cały wachlarz technik łączących metody spektroskopowe z metodami separacyjnymi (głównie metody chromatograficzne). Na uwagę zasługuje chromatografia jonowa (IC) w połączeniu ze spektrometrią mas w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS), która daje duże możliwości w zakresie oznaczeń różnych form prawie wszystkich pierwiastków układu okresowego. Obecnie metoda ICP-MS jest powszechnie stosowana do szybkiej analizy izotopów uranu w wodzie (Grabowski i in., 2010a; Himri i in., 2000), a kilka lat temu ukazało się obszerne porównanie zastosowania metod radiometrycznych i spektrometrii masowej (ICP-MS) do oznaczania radioaktywności w wodach przeznaczonych do spożycia (Lariviere i in., 2006).

## 5. Narażenie radiologiczne związane z obecnością badanych radionuklidów w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi

Aby ocenić stopień zagrożenia organizmu ze strony absorbowanego radionuklidu, należy obliczyć efektywną roczną dawkę promieniowania wyrażoną w siwertach (Sv).

Dawką efektywną  $E$  jest pojęciem stosowanym do określania prawdopodobieństwa wystąpienia ewentualnych ujemnych skutków zdrowotnym związanych z ekspozycją na promieniowanie jonizujące. Uwzględnia ona zarówno rodzaj promieniowania – poprzez tzw. czynnik wagowy promieniowania –  $w_R$ , (który dla promieniowania  $\alpha$  wynosi 20, a dla  $\beta$  i  $\gamma$   $w_R = 1$ ) oraz rodzaj napromieniowanej tkanki poprzez kolejny współczynnik, zwany czynnikiem wagowym tkanki –  $w_T$ , co można przestawić wzorem:

$$E = \sum_T w_T \sum (D_a w_R) \quad (5)$$

gdzie:

$D_a$  – jest dawką pochłoniętą w greyach Gy ( $J \cdot kg^{-1}$ ).

W praktyce efektywną dawkę związaną inkorporacją łącznej aktywności  $A$  w Bq danego radionuklidu oblicza się korzystając z tzw. współczynników konwersji DCF (dose conversion factor) w Sv/Bq lub po prostu współczynników dawki. Współczynniki DCF są stabelaryzowane dla odpowiednich grup wiekowych oraz form chemicznych absorbowanego radionuklidu z uwzględnieniem kinetyki usuwania danego radionuklidu z organizmu. Dawkę promieniowania przyjętą wraz ze spożytym pokarmem dla każdego izotopu można obliczyć ze wzoru:

$$E_{ing} = DCF \cdot A_{ing} \quad (6)$$

gdzie:

DCF oznacza współczynnik przeliczeniowy dawki lub współczynnik dawki [ $Sv \cdot Bq^{-1}$ ],

$A_{ing}$  – aktywność wchłoniętego radionuklidu [Bq].



W przypadku obecności radionuklidu w wodzie przeznaczonej do spożycia równanie przyjmuje postać:

$$E_{\text{ing}} = \text{DCF} \cdot A \cdot V_A, \quad (7)$$

gdzie:

A jest średnią wartością aktywności radionuklidu w wodzie w  $\text{Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,

$V_A$  – szacowana roczna wielkość wody pobranej do konsumpcji w  $\text{dm}^3$ .

W raporcie UNSCEAR proponuje się przyjęcie wielkości spożycia rocznego wody w ilości  $730 \text{ dm}^3$  dla obliczenia dawek od izotopów  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  oraz potasu  $^{40}\text{K}$ . Natomiast dla radonu ze względu na fakt ucieczki tego radionuklidu podczas gotowania wody, do obliczenia dawki efektywnej związanej ze spożywaniem wody należy przyjąć mniejszą objętość  $60 \text{ dm}^3$  (UNSCEAR, 2000a).

### 5.1. Narażenie radiologiczne związane z inhalacją wydostającego się $^{222}\text{Rn}$ oraz wchłanianiem $^{222}\text{Rn}$ i $^{226}\text{Ra}$ w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi

Pierwiastki promieniotwórcze występujące w środowisku naturalnym mają główny wkład w narażenie radiologiczne populacji ludzkiej i mogą być podstawową przyczyną jego wzrostu. Jednym ze stałych elementów środowiska, w którym występują naturalne izotopy promieniotwórcze, jest woda pochodząca z ujęć głębinowych. Na obszarach o zwiększonej migracji do wód podziemnych radu i jego radioaktywnego produktu pochodnego radonu może wystąpić wzrost zagrożenia radiologicznego populacji. W przypadku wystąpienia w wodzie wysokich stężeń tych pierwiastków mogą pojawić się negatywne efekty zdrowotne, będące następstwem konsumpcji takiej wody.

Z tytułu spożycia przez człowieka wody z zawartością radonu  $^{222}\text{Rn}$  największą dawkę wśród tkanek i narządów otrzyma żołądek, następnie jelito cienkie, jelito grube, wątroba i płuca (Gosink i in., 1990). Badania wpływu radonu, radu  $^{226}\text{Ra}$  i uranu obecnych w wodzie przeznaczonej do spożycia na zwiększenie ryzyka zachorowania na nowotwór żołądka przeprowadzono m.in. w Finlandii (Auvinen i in., 2005). Badania epidemiologiczne ponad 140 tysięcy osób narażonych na aktywności radonu w wodzie

rzędu  $130 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$  wykazały znikomy wpływ obecności tego radionuklidu w wodzie na ryzyko raka żołądka.

Największe znaczenie w rozważaniach związanych z obecnością promieniotwórczych izotopów radu w środowisku wodnym ma izotop  $^{226}\text{Ra}$ . Rad należy do grupy pierwiastków ziem alkalicznych, dlatego jego właściwości są zbliżone do baru, strontu oraz wapnia. Rad jest zaliczany do radionuklidów osteoporowych, może zostać wbudowywany w strukturę kości prowadząc do poważnych schorzeń.

Powstający w wyniku rozpadu promieniotwórczego radu  $^{226}\text{Ra}$  radon  $^{222}\text{Rn}$  rozpada się z okresem półtrwania równym 3,8 doby, tworząc szereg krótkożyciowych pochodnych, przy powstawaniu których emitowane są cząstki  $\alpha$  i  $\beta$  (zgodnie z rysunkiem 1).

Produkty rozpadu radonu w powietrzu są szybko adsorbowane na powierzchni cząstek pyłu zawieszonego i razem z nim wraz z wdychanym powietrzem dostają się do płuc. Dlatego organem wewnętrznym najbardziej narażonym na szkodliwe działanie tego izotopu obecnego w powietrzu są płuca. Sam radon nie stanowi większego zagrożenia gdyż jako gaz szlachetny nie wchodzi w reakcje z innymi atomami i ze względu na ograniczoną rozpuszczalność w wodzie jest słabo absorbowany w płynach ustrojowych i w znikomym stopniu deponowany w układzie oddechowym. Natomiast produkty rozpadu gazowego radonu osadzają się razem z pyłem w całym układzie oddechowym. Pochodne radonu nie deponują się jednolicie w układzie oddechowym – głębokość wnikania cząstek zależy od ich rozmiarów. Aerozole o większych średnicach są odkładane w górnych częściach układu oddechowego, skąd mogą być usunięte w ciągu kilku godzin. Jedynie najmniejsze cząstki (o średnicy poniżej  $0,1 \mu\text{m}$ ), dostają się do pęcherzyków płucnych. Tam zdeponowane mogą pozostawać miesiącami lub nawet przez kilka lat. Cząstki aerozoli o dużej rozpuszczalności są szybko absorbowane z układu oddechowego do krwi, natomiast cząsteczki nierozpuszczalne pozostają w ściankach pęcherzyków płucnych, a następnie są przenoszone przez śródbłonek naczyń włosowatych do naczyń limfatycznych, którymi przemieszczane są do węzłów chłonnych. Czas przebywania pochodnych radonu w pęcherzykach płucnych jest najdłuższy, dlatego płuca są najbardziej narażone na ich działanie, w szczególności przy ciągłej, zwiększonej inhalacji radonu. Zawartość pochodnych radonu w powietrzu wewnętrznym jest również określana na podstawie stężenia cząstek aerozolowych i rozkładu ich wielkości z podziałem na klasy (Mostafa i in., 2011; Bilaska i in., 2012). Powstające w międzyczasie cząstki  $\alpha$  i  $\beta$  w wyniku

zderzeń z elektronami komórek organizmu człowieka, powodują ich jonizację. W rezultacie wzdłuż drogi cząstki powstaje „pas zniszczeń”. Bardzo ważnym rodzajem uszkodzeń są zmiany w DNA, co prowadzi do rozregulowania podstawowych funkcji komórek. Niektóre uszkodzenia mogą być usunięte dzięki działaniu mechanizmów samonaprawczych, ale pozostałe szkody mogą pociągnąć za sobą groźne dla człowieka skutki i objawić się po latach w postaci chorób nowotworowych (Adamczyk-Lorenc, 2007).

Obszerne badania epidemiologiczne wykazały synergistyczny wpływ ekspozycji na radon oraz palenia tytoniu na ryzyko rozwoju raka płuca. Według EPA w ciągu całego życia ekspozycja na radon na poziomie do  $148 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$  spowoduje rozwój raka płuca u 7/1000 niepalących i aż 63/1000 palących tytoń (Gawełek i in., 2017). Duże stężenia promieniotwórczego radonu mogą być również przyczyną zwiększonego prawdopodobieństwa zachorowań na choroby cywilizacyjne, w tym oprócz wspomnianych chorób nowotworowych płuc, na schorzenia górnych dróg oddechowych oraz białaczki.

Przechodzenie radonu z wody do powietrza podczas nie tylko gotowania a w ogóle jako wynik gospodarczego i higienicznego użycia wody może spowodować w niektórych pomieszczeniach wzrost jego stężenia w wdychanym powietrzu. Zatem średnia roczna dawka efektywna  $E_{Rn}$  dla ogółu populacji spowodowana występowaniem radonu w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi i w wyniku użycia wody w gospodarstwach domowych jest sumą dawek efektywnych pochodzących od spożycia wody  $E_{ing}$  i dawki spowodowanej inhalacją radonu wydostającego się z wody  $E_{inh}$ .

Dawkę spowodowaną inhalacją radonu znajdującego się w używanej do celów gospodarczych wodzie można obliczyć z następującego wzoru:

$$E_{inh} = DCF \cdot A_{Rn} \cdot T \cdot F \cdot t, \quad (8)$$

gdzie:

DCF jest współczynnikiem przeliczeniowym dawki od inhalacji radonu zawartego w wodzie,  $DCF = 16,75 \cdot 10^{-9} [\text{Sv}\cdot\text{Bq}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^3]$ ,

$A_{Rn}$  – średnie stężenie radonu w wodzie [ $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ ],

T – współczynnik transferu radonu z wody do powietrza  $T = 10^{-4}$  tzn.  $T = 0,1 \text{ dm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ ,

t – średni roczny czas przebywania wewnątrz pomieszczeń  $t = 7000 \text{ h}$ ,

F – stopień równowagi radonu z produktami jego rozpadu  $F = 0,4$ .

Wielkość współczynnika transferu radonu z wody do powietrza zależy od wielu czynników np. od rodzaju czynności w danym pomieszczeniu, klimatu i wentylacji pomieszczeń, dlatego do oszacowania przyjmuje się średnią jego wartość  $T = 10^{-4}$  (Harley i in., 2014).

## 6. Cel pracy

Analiza występowania radionuklidów w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce przedstawiona jest w tabeli 6, gdzie podaję zakresy występowania i średnie dawki od najważniejszych naturalnych radionuklidów w wodach w Polsce.

**Tabela 6. Zakresy występowania [mBq·dm<sup>-3</sup>] i oszacowane średnie dawki od spożycia najważniejszych naturalnych radionuklidów w wodzie [μSv·rok<sup>-1</sup>]** (Girault i in., 2016; Jia i in., 2009; Kozłowska, 2009; Pietrzak-Flis i in., 2001; Skwarzec i in., 2001; UNSCEAR, 2000b)

Radionuklid	Zakres [mBq·dm <sup>-3</sup> ]	Mediana [mBq·dm <sup>-3</sup> ]	Dawka [μSv·rok <sup>-1</sup> ]
<sup>210</sup> Pb	< 6,2	1	0,5
<sup>210</sup> Po	0,07 ÷ 1,4	0,5	0,44
<sup>222</sup> Rn	60 ÷ 5E(+4)	3500	2,1
<sup>226</sup> Ra	1 ÷ 490	10	2,0
<sup>228</sup> Ra	0,1 ÷ 400	5	2,5
<sup>238</sup> U	0,2 ÷ 23,9	9,6	0,6

Analizując dane zebrane w tabeli 6 zauważyć można, że w przypadku wód przeznaczonych do spożycia w Polsce najwyższe średnie dawki pochodzą od radionuklidów radonu <sup>222</sup>Rn oraz radu <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra. W związku z tym za celowe uznałam zajęcie się oznaczaniem radionuklidów potencjalnie dających najwyższe dawki związane ze spożyciem wody tj.: <sup>222</sup>Rn, <sup>226</sup>Ra i <sup>228</sup>Ra. Osiągnięcie tego nadrzędnego celu wymagało zrealizowanie następujących celów cząstkowych:

- opracowanie prostej metody oznaczenia niskich stężeń radu <sup>226</sup>Ra w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi,
- porównanie dokładności, czyli walidacja opracowanej metody oznaczenia niskich stężeń radu <sup>226</sup>Ra techniką ciekłoscyntylacyjną z klasyczną metodą opartą na współstrącaniu radu z siarczanami baru, ołowiu i oznaczeniach spektrometrycznych γ,

- zmierzenie aktywności najważniejszych naturalnych radionuklidów ( $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ) w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi na terenie południowej Wielkopolski,
- wyznaczenie dawek wynikających z obecności radionuklidów radonu  $^{222}\text{Rn}$ , radu  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  oraz potasu  $^{40}\text{K}$  w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi na terenie południowej Wielkopolski,
- zbadanie korelacji pomiędzy zmierzonymi stężeniami aktywności badanych radionuklidów,
- określenie narażenia radiologicznego mieszkańców południowej Wielkopolski związanego z obecnością naturalnych radionuklidów w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi.

## 6.1. Charakterystyka hydrogeochemiczna badanych wód

Obszar objęty badaniami to południowa część województwa wielkopolskiego obejmująca powiaty: kaliski oraz miasto Kalisz.

Według podziału fizyczno-geograficznego J. Kondrackiego obszar powiatu kaliskiego leży w prowincji Niżu Środkowoeuropejskiego, podprowincji Nizin Środkowopolskich w makroregionie Nizina Południowowielkopolska, w skład którego wchodzi następujące mezoregiony: Wysoczyzna Kaliska, Równina Rychwalska, Wysoczyzna Turecka, Kotlina Grabowska oraz Wysoczyzna Złoczewska (Starostwo Powiatowe w Kaliszu, 2020).

Na terenie powiatu kaliskiego woda przeznaczona do spożycia przez ludzi (picia oraz wytworzenia, przetworzenia, konserwowania lub wprowadzania do obrotu produktów albo substancji przeznaczonych do spożycia) jest produkowana przez 46 wodociągów. Głównym źródłem wody przeznaczonej do spożycia na tym obszarze są ujęcia wód podziemnych.

Na terenie powiatu kaliskiego występują następujące poziomy wodonośne (Zarząd Powiatu Kaliskiego, 2009):

- kredowo-jurajski,
- trzeciorzędowy,
- czwartorzędowy.

Poziom wód kredowo-jurajskich związany jest z wapieniami, marglami, opokami, gezami i piaskowcami oraz lokalnie z piaskami. Wody w tych utworach tworzą jeden poziom wodonośny, uzależniony od stopnia szczelinowatości. Jest to poziom ciśnieniowy, o ciśnieniu subartezyjskim, lokalnie w dolinach – artezyjskim, a także swobodnym. Zasilanie tego poziomu odbywa się przez infiltrację opadów przez utwory czwartorzędu i trzeciorzędu, które ze względu na swoją litologię (słaba przepuszczalność) bardzo utrudniają proces zasilania.

Wody głębinowe jurajskie należą do wód średniotwardych, o odczynie obojętnym lub lekko zasadowym, zapachu naturalnym, są średnio zmineralizowane, często zawierają ponadnormatywne ilości związków żelaza i manganu.

Poziom trzeciorzędowy stanowią przewarstwienia piasków w ród iłów mioceńskich. Przewarstwienia te występują na głębokości 60–90 m. Wydajność ujęć wody z tego piętra jest zmienna i uzależniona w dużym stopniu od zmienności miąższości warstwy piasku.

Poziom czwartorzędowy związany jest z osadami międzymorenowymi zlodowacenia środkowopolskiego oraz z osadami interglacialnymi. Występują tu dwa horyzonty wód czwartorzędowych: płytki związany z warstwami piasków podścielonych glinami, o zwierciadle swobodnym oraz głęboki pod napięciem, związany z piaskami fluwioglacjalnymi.

Wody głębinowe czwartorzędowe charakteryzują się niską mineralizacją, średnią twardością, podwyższoną zawartością związków żelaza i manganu. Odczyn wody jest obojętny lub lekko zasadowy.

Wykorzystywane w powiecie kaliskim metody oczyszczania wody mają na celu usunięcie rozpuszczonych w niej jonów żelaza (II) i manganu (II), wyługowanych z wodonośnych warstw geologicznych. Technologie uzdatniania wody bazują na dwóch metodach tj. aeracji (napowietrzaniu wody) oraz filtracji na filtrach ze złożem kwarcowym (często z zastosowaniem tzw. złoża katalitycznych - aktywnych chemicznie). Wodociąg Rajska w gminie Opatówek dystrybuje wodę bezpośrednio ujmowaną, bez jej wcześniejszego oczyszczania. W celu utrzymania odpowiednich warunków bakteriostatycznych oprócz aeracji i filtracji stosuje się dodatkowo dezynfekcję chemiczną lub fizyczną wody.

Powiat miasto Kalisz położony jest w makroregionie Nizina Południowowielkopolska, w mezoregionie Wysoczyzna Kaliska.

Rejon miasta Kalisza leży w obrębie dwóch zasadniczych jednostek morfologicznych: doliny rzeki Prosny (szerokość od 1 do 3 km i rzędnych wahających się od 96 do 115 m n.p.m.) i Wysoczyzny Kaliskiej (deniwelacje od 5 do 20 m i rzędne od 120 do ok. 165 m n.p.m.) (Małecka i in., 2017).

Na terenie występują różne poziomy wodonośne w utworach jurajskich, kredowych, trzeciorzędowych i czwartorzędowych i każdy z nich stanowi odrębne piętro zasobów wodonośnych, z czego największe znaczenie w zaopatrzeniu ludności w wodę przeznaczoną do spożycia ma piętro czwartorzędowe ( $2878 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) i jurajskie ( $1584 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ), a najmniejsze piętro trzeciorzędowe ( $280 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) (Softgis, 2017).

Czwartorzędowy poziom wodonośny występuje w dolinie Prosny. Warstwę wodonośną tworzą tam piaski i żwiry rzeczne plejstocenu i holocenu. W przypadku wód podziemnych dla studni występuje warstwa piasków różnoziarnistych ze żwirem o miąższości ok. 10 m zalegająca na głębokości ok. 40 m p.p.t., z napiętym zwierciadłem o głębokości 17–20 m p.p.t. i podlega znacznym wahaniom sezonowym. Piętro to zasilane jest dzięki wodom opadowym bezpośrednio do utworów piaszczysto-żwirowych, które stanowią warstwę wodonośną w dolinach rzek lub przez słabo przepuszczalne osady glin zwałowych.

Szeroko rozprzestrzeniona i wydajna na obszarze Kalisza okazuje się warstwa wodonośna poziomu górnojurajskiego. Warstwę tą stanowią spękane, szczelinowe margle i wapienie. Poziom wodonośny zalega tu na głębokości 60–150 metrów pod warstwą słabo przepuszczalnych utworów kenozoicznych.

Piętro wód trzeciorzędowych nie wykazuje większego rozprzestrzeniania w rejonie miasta Kalisza i reprezentowane jest przez mioceński poziom wodonośny związany najczęściej z piaskami drobnymi, zawierającymi dość często domieszki pyłu węglowego. Poziom ten charakteryzuje się wydajnościami wahającymi się od 1 do ok.  $20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  przy depresji od 21 aż do 51 m (Małecka i in., 2017).

Zakładem o największej produkcji wody (ok.  $13\,300 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ ) na terenie miasta Kalisza jest wodociąg Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o. o. w Kaliszu (Wodociąg Kalisz), zaopatrujący mieszkańców w wodę pochodzącą ze źródeł głębinowych i ujęć infiltracyjnych (Mądrała, 2003).

Na terenie miasta znajduje się 120 hektarów chronionego terenu ze studniami pompującymi wodę ze złóż czwartorzędowych nawet do 50 metrów głębokości i jeszcze głębszych studni ze złóż jurajskich.

W tabeli 7 przedstawiono charakterystykę eksploatowanych ujęć Wodociągu Kalisz.



**Tabela 7. Ujęcia wody zasilające Wodociąg Kalisz**

Lp.	Nazwa ujęcia	Typ ujęcia	Warstwa wodonośna	Liczba studni	Głębokość [m]
1.	Warszawska	głębinowe	jura	1	350
2.	Fabryczna	głębinowe	jura	1	300
3.	Poznańska	głębinowe	jura	1	190
4.	Szeroka I	głębinowe	jura	1	350
5.	Szeroka II	głębinowe	czwartorzęd	1	54
6.	Lis	infiltracyjne	czwartorzęd	42	(od 21 do 34 m)

Wody głębinowe czwartorzędowe na terenie miasta Kalisza charakteryzują się niską mineralizacją, średnią twardością, podwyższoną zawartością związków żelaza i manganu. Odczyn wody jest obojętny lub lekko zasadowy.

Wody z pokładów trzeciorzędowych zalegają w obrębie tzw. Basenu Wielkopolskiego. Wody głębinowe jurajskie należą do wód średniotwardych, o odczynie obojętnym lub lekko zasadowym, zapachu naturalnym, są średnio zmineralizowane, często zawierają ponadnormatywne ilości związków żelaza i manganu.

Uzdatnianie odbywa się w czterech stacjach uzdatniania, zlokalizowanych w różnych częściach miasta.

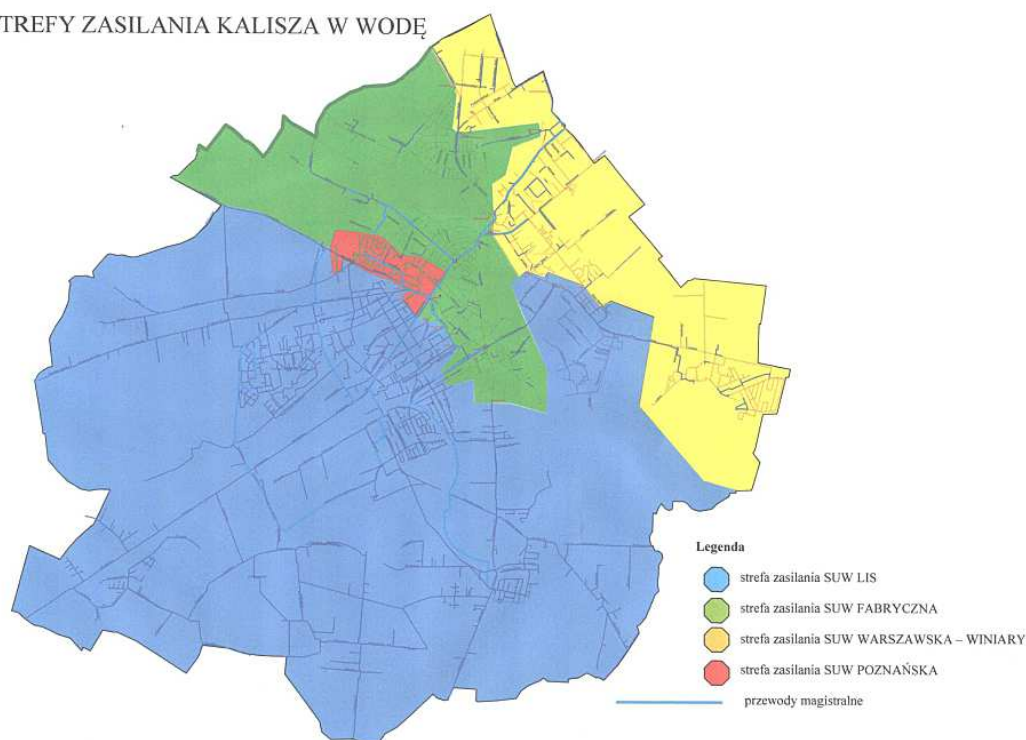
Na wszystkich czterech stacjach stosuje się te same metody uzdatniania wody, tj. napowietrzanie oraz filtrację. Do napowietrzania wody są używane przede wszystkim mieszacze wodnopowietrzne. Wyjątek stanowi SUW Lis gdzie aeracja wody odbywa się za pomocą dysz białostockich. Woda filtrowana jest na złożach ze żwiru kwarcowego. Do filtracji wykorzystywane są filtry ciśnieniowe zamknięte o różnej objętości, jedynie na SUW Lis zastosowano filtry otwarte. Dezynfekcja chemiczna wody jest prowadzona okresowo, najczęściej po wystąpieniu awarii lub zakończeniu prac konserwacyjnych. Do dezynfekcji wody jest stosowany podchloryn sodu, dawkowany za pomocą przenośnych pomp membranowych. Na wszystkich stacjach stosuje się stałą dezynfekcję fizyczną wody za pomocą promieniowania UV (Państwowy Powiatowy Inspektor Sanitarny w Kaliszu, 2019).

**Tabela 8. Eksploatowane stacje uzdatniania wody Wodociąg Kalisz**

Lp.	Nazwa SUW	Nazwa ujęcia zwanego z SUW	Rodzaje urządzeń	Metody uzdatniania
1.	Warszawska	Warszawska, Szeroka I, Szeroka II	mieszacze wodno-powietrzne, filtry ciśnieniowe, lampy UV, dozujące pompy membranowe	napowietrzanie, filtracja, dezynfekcja fizyczna UV, okresowa dezynfekcja chemiczna (podchloryn sodu)
2.	Fabryczna	Fabryczna		
3.	Poznańska	Poznańska		
4.	Lis	Lis	dysze napowietrzające, filtry otwarte pospieszne, lampy UV, dozujące pompy membranowe	

Największą część miasta obsługuje SUW Lis dostarczająca wodę do jego południowozachodniej części. Wszystkie strefy zaopatrzenia mogą się wzajemnie uzupełniać i zasilać poprzez wspólny układ sieciowy.

STREFY ZASILANIA KALISZA W WODĘ



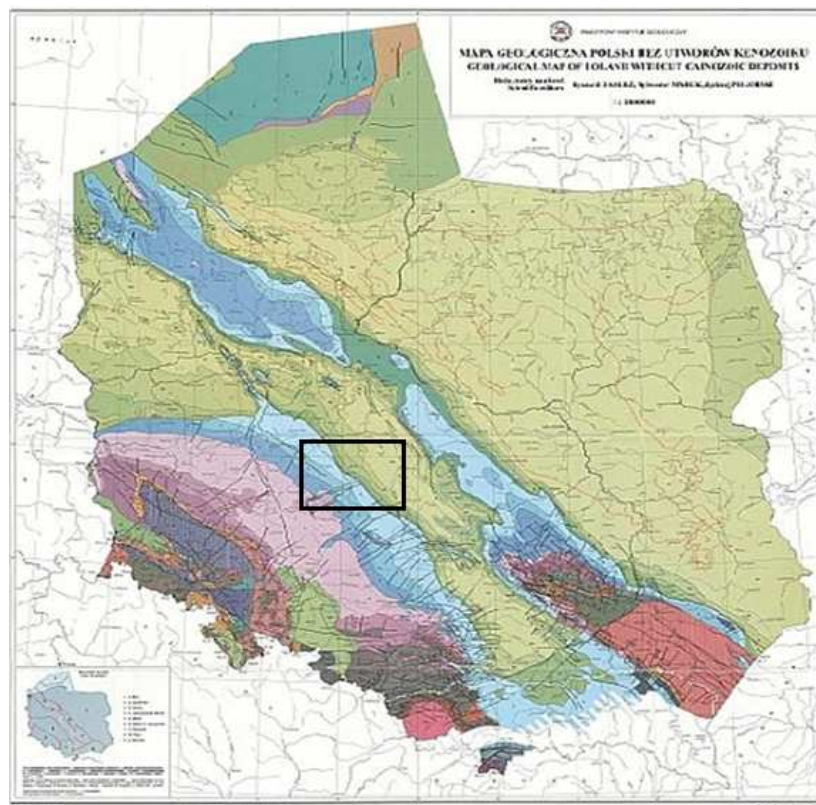
**Rys. 9. Strefy zasilania stacji uzdatniania wód w Kaliszu (Państwowy Powiatowy Inspektor Sanitarny w Kaliszu, 2019)**

# CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

## A. Opracowanie i omówienie stosowanych metodyk pomiarowych

### 1. Wybór miejsc i metodyka poboru próbek wody

Obszar objęty badaniami to południowa część województwa wielkopolskiego.



Rys. 10. Mapa geologiczna Polski ze wskazanym obszarem objętym badaniami

Badane ujęcia wodne znajdują się na stosunkowo niewielkim obszarze, ale struktura geologiczna, w której znajdowały się ujęcia wodne znacznie się różni. Głównym źródłem wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi na tym terenie są podziemne zasoby wody z czwartorzędowych, trzeciorzędowych, kredowych i jurajskich pokładów geologicznych.

Z każdego ujęcia wody przeznaczonej do spożycia na analizowanym obszarze pobierano próbki wody surowej oraz uzdatnionej do butelek PET o pojemności 5 dm<sup>3</sup>, po kilku minutach od momentu odkręcenia kranu i swobodnego wypływu wody z przewodów ją doprowadzających.

W czterech punktach w otoczeniu każdego z badanych ujęć wodnych dokonywano ekstrakcji radonu <sup>222</sup>Rn z powietrza gruntowego do roztworu scyntylatora w celu oznaczenia stężenia aktywności tego radionuklidu w powietrzu glebowym.

## 2. Opracowanie metodyk oznaczania $^{222}\text{Rn}$ i $^{226}\text{Ra}$ w wodach

Pobrane na stacjach uzdatniania próbki wód, zarówno przed jak i po uzdatnieniu oraz próbki do pomiaru stężenia aktywności radonu w powietrzu glebowym przewożono do laboratorium izotopowego Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej w Kaliszu w celu wykonania oznaczeń w czasie nieprzekraczającym dwóch dób.

### 2.1. Oznaczanie stężenia aktywności $^{222}\text{Rn}$ w wodzie

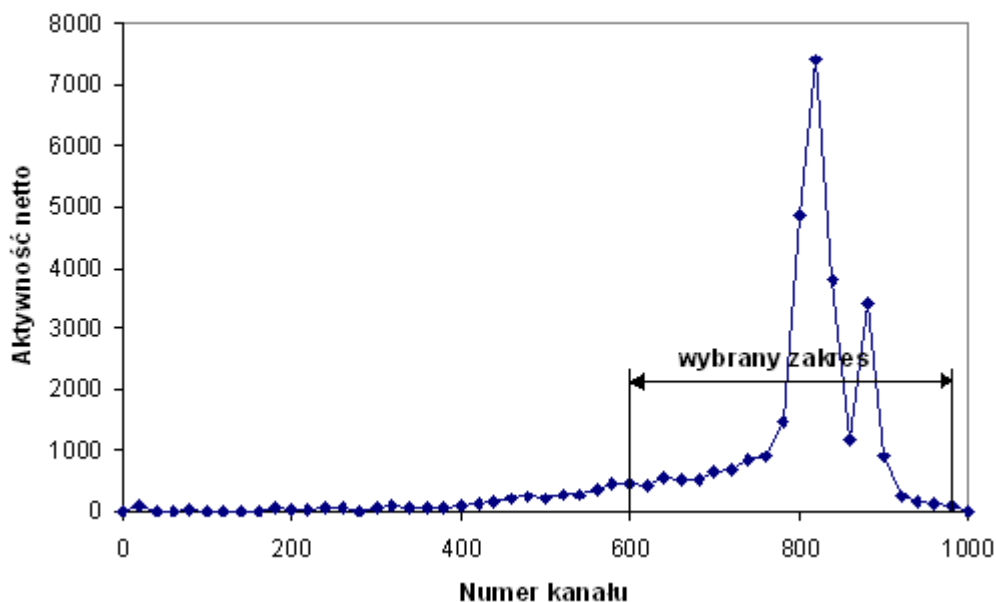
Oznaczeń stężenia aktywności radonu  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie dokonywano według dwóch zbliżonych do siebie procedur:

- ekstrakcji radonu z próbki o objętości  $500\text{ cm}^3$  do scyntylatora toluenowego i pomiaru automatycznym, cieczowym licznikiem Beckman,
- ekstrakcji radonu z próbki o objętości  $495\text{ cm}^3$  do scyntylatora Ultima Gold F (UGF) i pomiaru cieczowym licznikiem Triathler z separacją impulsów wywołanych absorpcją promieniowania  $\alpha$  od impulsów spowodowanych promieniowaniem  $\beta$ .

Pierwsze, wstępne badania zawartości radonu  $^{222}\text{Rn}$  w wodach z terenu losowo wybranych powiatów południowej Wielkopolski przeprowadzono zgodnie z pierwszą z wymienionych procedur. W tym celu do dwóch kolb miarowych o pojemności  $0,5\text{ dm}^3$  przelewano ostrożnie ruchem laminarnym po  $0,5\text{ dm}^3$  wody i natychmiast dodawano do każdej próbki  $20\text{ cm}^3$  roztworu scyntylicyjnego o składzie:  $8\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  butyl-PBD (scyntylator pierwotny) i  $0,3\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  dimetyl-POPOP (scyntylator wtórny) w toluenie. Po kilkuminutowym wytrząsaniu kolb i odczekaniu około 30 minut celem wyraźnego rozgraniczenia się fazy scyntylatora i wodnej, pobierano  $18\text{ cm}^3$  scyntylatora z rozpuszczonym radonem do naczynek scyntylicyjnych. W roztworze scyntylatora w szczelnie zakręconym  $20\text{ cm}^3$  plastikowym naczynku pomiarowym w ciągu 3 godzin ustalała się przejściowa równowaga promieniotwórcza pomiędzy radonem a czterema jego pochodnymi, zgodnie z równaniem (4).

Stężenie radonu  $^{222}\text{Rn}$  i jego pochodnych mierzono, po co najmniej 3 godz. od początku rozdziału faz, w ustalonych kanałach licznika scyntylicyjnego typu Beckman 3801. Czas pomiaru aktywności wynosił 60 minut dla każdej próbki. Widmo amplitudy impulsów pochodzących z rozpadu promieniotwórczego radonu i produktów jego rozpadu pokazano na rys. 11. Szerokość optymalnego kanału mierzącego zarówno

cząstki  $\alpha$ :  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{218}\text{Po}$  i  $^{214}\text{Po}$  jak również wysokoenergetyczną część widma promieniowania  $\beta$  radionuklidów  $^{214}\text{Pb}$  i  $^{214}\text{Bi}$  ustalono na podstawie typowego kryterium – współczynnika dobroci  $I^2/I_b$ , gdzie  $I$  oznacza aktywność netto próbki, a  $I_b$  aktywność tła w cpm (liczba zliczeń w czasie 1 min).



Rys. 11. Widmo radonu i produktów jego rozpadu w ciekowym liczniku scyntylacyjnym

Kalibrację metody przeprowadzono za pomocą identycznej procedury ekstrakcji  $^{222}\text{Rn}$  z roztworu standardu  $^{226}\text{Ra}$  będącego w stanie równowagi promieniotwórczej z  $^{222}\text{Rn}$  o aktywności  $1,955 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Współczynnik kalibracji  $K$  metody obliczony został z wzoru:

$$K = C_{\text{Rn}}/I_s, \quad (9)$$

gdzie:

$I_s$  oznacza zmierzoną aktywność netto standardu w wybranym kanale [cpm],

$C_{\text{Rn}}$  jest stężeniem radonu  $^{222}\text{Rn}$  w roztworze standardowym w [ $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ ].

Średnia wartość współczynnika kalibracji wyniosła  $K = 0,0173 \pm 0,0015 [\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}]/[\text{imp}\cdot\text{min}^{-1}]$  i została zastosowana do obliczania stężenia radonu w próbach wód z terenu wybranych powiatów województwa wielkopolskiego.

Względne odchylenie standardowe obliczane na podstawie średniej aktywności próbek i tła licznika wynosiło 0,02, a całkowite względne odchylenie standardowe

metody zostało ocenione, jako równe 0,1 (10%). Limit detekcji metody wyniósł 0,05 Bq·dm<sup>-3</sup>, natomiast limit oznaczania z 10% dokładnością wg Currie (Currie, 1968) jest równy 0,18 Bq·dm<sup>-3</sup>.

Przedstawione w tabeli 9 wyniki pomiarów stężeń aktywności <sup>222</sup>Rn w losowo wybranych powiatach województwa wielkopolskiego (Bem i in., 2014b) charakteryzowały się podobnymi zakresami aktywności, dlatego obszar powiatu kaliskiego i miasta Kalisza, z uwagi na zróżnicowaną budowę geologiczną, został objęty szczegółową analizą koncentracji radonu i radu w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi.

**Tabela 9. Średnie stężenia aktywności radonu w wodach kilku powiatów województwa wielkopolskiego (Bem i in., 2014b)**

Powiat	A <sub>sr</sub> [Bq·dm <sup>-3</sup> ] ± odchylenie standardowe
kaliski	1,86 ± 1,2
jarociński	2,69 ± 1,2
ostrowski	4,88 ± 2,71
pleszewski	4,33 ± 3,65
turecki	1,77 ± 0,93
koniński	1,59 ± 1,29

W wodach z wytypowanego terenu powiatów: kaliskiego i miasta Kalisza dokonano pomiaru stężeń aktywności radonu zgodnie z drugą z wymienionych procedur, polegającą na ekstrakcji z próbki o objętości 495 cm<sup>3</sup> i pomiaru licznikiem Triathler. Ze względu na lepsze własności separacji umownie zwanych impulsów α od impulsów β radon ekstrahowano do scyntylatora opartego na bazie diizopropylnaftalenu o handlowej nazwie Ultima Gold F.

W oparciu o prawo podziału Nernsta dla układu scyntylator–woda można obliczyć stężenia aktywności radonu w tych próbkach na podstawie zależności:

$$A_0 = A_{UGF} \left( \frac{1}{V_{H_2O}} + \frac{1}{V_{UGF \cdot K}} \right) \cdot \frac{20}{\varepsilon \cdot 18} \quad [\text{Bq} \cdot \text{dm}^{-3}] \quad (10)$$

gdzie:

A<sub>0</sub>–stężenie aktywności radonu w badanej próbce wody [Bq·dm<sup>-3</sup>],

$A_{UGF}$ —aktywność radonu w 18 cm<sup>3</sup> scyntylatora pobranych do naczynka pomiarowego [imp/s],

$V_{H_2O}$ —objętość fazy wodnej [dm<sup>3</sup>],

$V_{UGF}$ —objętość fazy scyntylatora [dm<sup>3</sup>],

$K$ —współczynnik podziału pomiędzy fazę scyntylatora a fazę wodną,

$\varepsilon$ —wydajność detekcji.

Podstawiając do wzoru odpowiednie wartości:  $V_{H_2O}=0,495$  dm<sup>3</sup>,  $V_{UGF}=0,02$  dm<sup>3</sup>,  $K=32,4$  oraz  $\varepsilon=2,4$  a także biorąc pod uwagę fakt, że do naczynka przenoszono 18 cm<sup>3</sup> z 20 cm<sup>3</sup> dodawanego do próbki roztworu scyntylatora uzyskamy wzór na stężenie aktywności radonu <sup>222</sup>Rn w wodzie:

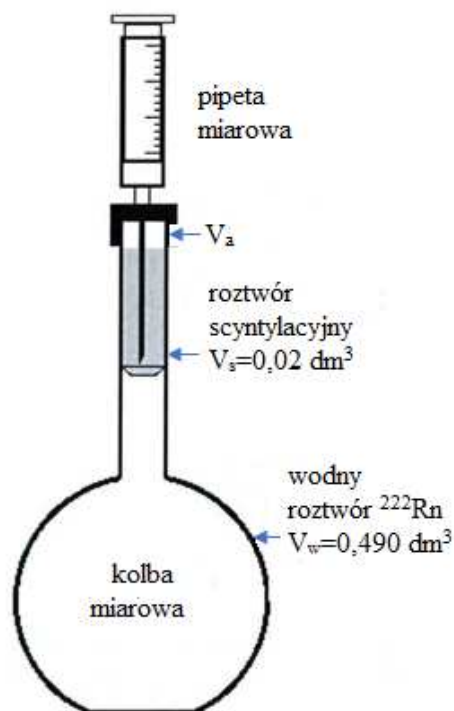
$$A_0 = A_{UGF} \cdot 1,650 \quad [\text{Bq} \cdot \text{dm}^{-3}] \quad (11)$$

Limit detekcji metody wynosi 0,006 Bq·dm<sup>-3</sup>, natomiast limit oznaczania z 10% dokładnością jest równy 0,05 Bq·dm<sup>-3</sup>.

## 2.2. Oznaczanie stężenia aktywności <sup>226</sup>Ra w wodzie

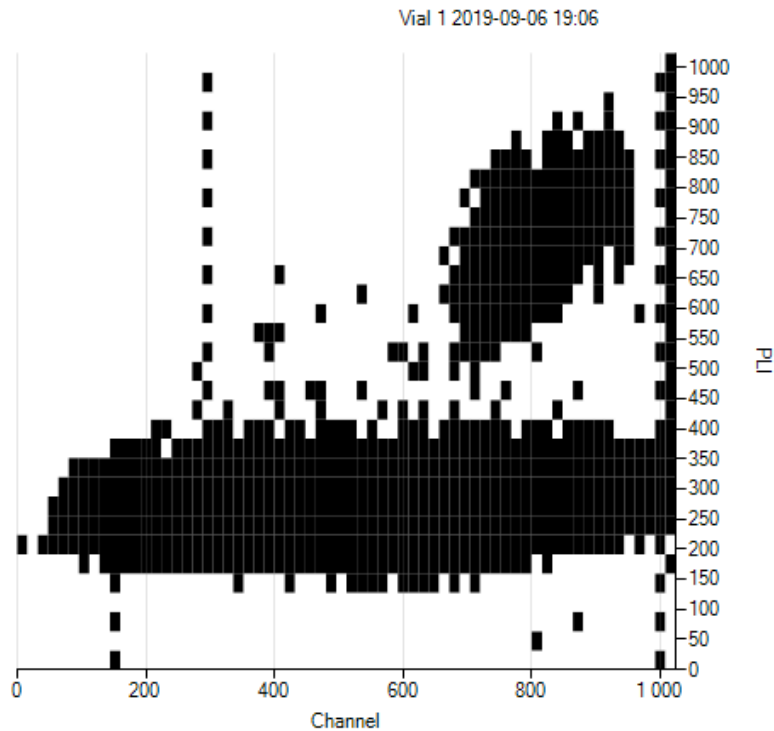
Druga część próbek pobranych z ujęć wodnych o objętości ok. 3 dm<sup>3</sup> służyła do oznaczenia w nich <sup>226</sup>Ra poprzez pomiar równowagowego <sup>222</sup>Rn. W tym celu należało najpierw usunąć cały nadmiarowy radon z tych próbek, tzn. radon, który nie pochodził z obecnego w próbce <sup>226</sup>Ra, a znalazł się tam w wyniku dyfuzji z otaczających pokłady wodne skał. Usunięcia radonu dokonano przez odparowanie uprzednio zważonych próbek w temperaturze wrzenia wody do objętości nieco powyżej 0,5 dm<sup>3</sup>. W ten sposób uzyskano dodatkowe, ok. 6-krotne zagęszczenie <sup>226</sup>Ra, co miało duże znaczenie ze względu na ultra niskie poziomy jego występowania w badanych wodach. Po wystudzeniu, do próbek, w których pojawił się osad dodawano ok. 0,1 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu azotowego. Częściowo odparowany roztwór ponownie zważono, aby obliczyć współczynnik zatężenia ( $K_c \sim 6$ ). Przed przelaniem 490 cm<sup>3</sup> zatężonej wody do szklanej kolby zmierzono przewodność elektryczną tego roztworu.





Rys. 12. Ekstrakcja radonu z fazy wodnej do roztworu scyntylatora

Objętość  $0,49 \text{ dm}^3$  ustalono celem wydajniejszej i szybszej ekstrakcji poprzez wytrząsanie dwufazowej mieszaniny w  $0,5 \text{ dm}^3$  kolbach miarowych. Po dodaniu  $20 \text{ cm}^3$  roztworu scyntylacyjnego, próbki szczelnie zamknięte pozostawiono na jeden miesiąc dla ustalenia się równowagi między  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{222}\text{Rn}$ . Po tym okresie próbki energicznie wytrząsano i po separacji faz  $18 \text{ cm}^3$  fazy scyntylatora przenoszono do naczynek scyntylacyjnych (procedura ekstrakcji była taka sama jak w przypadku radonu) i mierzono pojedynczo aktywność każdej próbki w liczniku scyntylacyjnym Triathler z opcją separacji impulsów  $\alpha/\beta$ . Licznik ten pozwala na oddzielenie impulsów  $\alpha$  pochodzących z rozpadu  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{218}\text{Po}$  i  $^{214}\text{Po}$  z całkowitą wydajnością  $\sim 2,4$ , podczas gdy tło w obszarze  $\alpha$  jest bardzo niskie –  $2,5 \cdot 10^{-3}$  cps (zliczeń na sekundę). Separację impulsów  $\alpha/\beta$  dla  $18 \text{ cm}^3$  koktajlu UGF w liczniku Triathler pokazano na rys. 13.



Rys. 13. Separacja impulsów  $\alpha/\beta$  w liczniku scyntylacyjnym Triathler

Po ekstrakcji radonu w układzie pokazanym na rys. 12 początkowa aktywność  $^{222}\text{Rn}$  w fazie wodnej  $A_0$  zostanie podzielona na trzy fazy i można zapisać następujące równanie:

$$A_0 = A_w + A_s + A_a \quad (12)$$

gdzie:

$A_a$  – aktywność radonu w fazie powietrznej,

$A_s$  – aktywność radonu w fazie scyntylatora,

$A_w$  – aktywność radonu w fazie wodnej.

Zakładając pełną równowagę między stężeniami radonu  $^{222}\text{Rn}$  we wszystkich trzech fazach, zgodnie z zasadą podziału Nernsta, można zapisać:

$$K_{N1} = \frac{\frac{A_s}{V_s}}{\frac{A_w}{V_w}} \quad (13)$$

$$K_{N2} = \frac{\frac{A_s}{V_s}}{\frac{A_a}{V_a}} \quad (14)$$

gdzie:

$K_{N1}$  – współczynnik podziału pomiędzy fazę scyntylatora a fazę wodną,

$K_{N2}$  – współczynnik podziału pomiędzy fazę scyntylatora a powietrze,

$V_a$  – objętość powietrza w kolbie [ $\text{dm}^3$ ],

$V_s$  – objętość fazy scyntylatora [ $\text{dm}^3$ ],

$V_w$  – objętość fazy wodnej [ $\text{dm}^3$ ].

Uwzględniając powyższe zależności uzyskujemy wzór na aktywność radonu  $^{222}\text{Rn}$  w badanej próbce wody:

$$A_w = A_s \left[ 1 + \frac{V_w}{V_s K_{N1}} + \frac{V_a}{V_s K_{N2}} \right] \quad [\text{cps}] \quad (15)$$

Tak obliczona aktywność w [cps] odpowiada objętości wody równej  $V_w$  w [ $\text{dm}^3$ ].

W celu wyznaczenia stężenia aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w [ $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ ] wielkość  $A_w$  należy odnieść do objętości fazy wodnej, wydajności detekcji oraz współczynnika zatężania wody, co pozwala uzyskać wzór:

$$A_{\text{Rn}} = A_s \left[ 1 + \frac{V_w}{V_s K_{N1}} + \frac{V_a}{V_s K_{N2}} \right] \frac{1}{V_w \epsilon_{\text{Rn}} K_c} \quad [\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}] \quad (16)$$

Podstawiając odpowiednie wartości liczbowe:

$V_w = 0,49 \text{ dm}^3$ ;  $V_s = 0,02 \text{ dm}^3$ ;  $V_a = 0,005 \text{ dm}^3$ ;  $K_{N1} = 32,4$ ;  $K_{N2} = 8,1$ ;  $\epsilon_{\text{Rn}} = 2,4$  oraz  $K_c = 6$  oraz uwzględniając fakt, że do naczynka przenoszono  $18 \text{ cm}^3$  z  $20 \text{ cm}^3$  dodawanego do próbki roztworu scyntylatora, uzyskano prosty wzór:

$$A_{\text{Rn}} = 0,281 A_s \quad [\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}] \quad (17)$$

Przydatność tego równania sprawdzono przez pomiar aktywności roztworów wodnych o znanej aktywności  $A_{\text{Rast}}$  tą metodą. Uzyskaliśmy eksperymentalny współczynnik kalibracji:

$$K = A_{\text{Rast}}/A_s = 0,266 \quad [\text{cps}\cdot\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}] \quad (18)$$

Bliskie wartości: 0,281 obliczone ze wzoru (16) i eksperymentalnie określony współczynnik kalibracji  $K = 0,266$  potwierdzają użyteczność opracowanej metody.

Limit detekcji metody obliczono według Currie:

$$L_{\text{DRa}} = 0,266 \cdot \left[ \frac{2,71 + 3,29\sqrt{B}}{t} \right] \quad [\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}] \quad (19)$$

gdzie:

B–liczba impulsów tła,

t–czas pomiaru,

0,266 – współczynnik kalibracji, [ $\text{cps}^{-1} \cdot \text{Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ ],

Dla aktywności tła równej 9 impulsów przy czasie pomiaru 3600 s uzyskano limit detekcji równy  $LD_{\text{Ra}} = 0,001 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Limit oznaczania z 10% dokładnością według Currie wyznaczono z wzoru:

$$L_{\text{qRa}} = \frac{0,266 \cdot 50}{t} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{B}{25} \right)^{1/2} \right] \quad [\text{Bq} \cdot \text{dm}^{-3}] \quad (20)$$

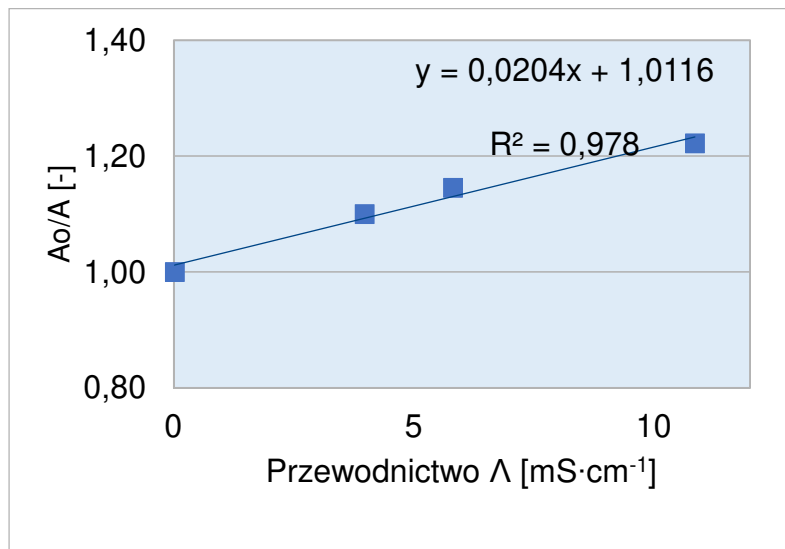
Dla podanych wyżej wartości B i t uzyskano limit oznaczania  $L_{\text{qRa}}$  równy  $8 \text{ mBq} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Niski limit detekcji umożliwia stosowanie metody do pomiaru stężenia aktywności  $^{226}\text{Ra}$  także w wodach powierzchniowych o bardzo niskich zawartościach tego radionuklidu. Ma to istotne znaczenie w przypadku zastosowania pomiarów aktywności tych radionuklidów w celu określenia szybkości transferu wody z wód powierzchniowych, w tym rzek, do podziemnych zbiorników wodnych (Grabowski i in., 2015).

W próbkach do pomiaru stężenia aktywności  $^{226}\text{Ra}$ , w wyniku 6-krotnego zateżnienia, następował wzrost stężenia soli w roztworze. Dlatego należało sprawdzić jak stopień zasolenia roztworu wodnego wpływa na ekstrakcję radonu.

Zależność współczynnika podziału radonu w układzie woda/powietrze dla różnych wartości zasolenia fazy wodnej opisano w pracy Schuberta (Schubert i in., 2012). Mimo, że zmiany rozpuszczalności radonu w próbkach wody morskiej o zasoleniu rzędu kilkunastu procent, nie przekraczają 10% w stosunku do wody destylowanej, ważnym jest, w jakim stopniu stężenie soli w fazie wodnej wpływa na ekstrakcję radonu do roztworu scyntylatora Ultima Gold F.

W praktyce zasolenie wody można dobrze scharakteryzować za pomocą przewodności elektrycznej. Po przygotowaniu zestawu standardowych roztworów  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie o stężeniu chlorku magnezu  $\text{MgCl}_2$  w zakresie od 0 do  $10 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ , zmierzono przewodność tych roztworów, a następnie dokonano ekstrakcji radonu  $^{222}\text{Rn}$  do scyntylatora UGF.

Zależność stosunku stężenia aktywności  $^{222}\text{Rn}$  ekstrahowanego z wody destylowanej  $A_0$  do stężenia aktywności radonu  $^{222}\text{Rn}$  ekstrahowanego z wody zasolonej A od przewodnictwa wody  $\Lambda$  [ $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ] przedstawiono na rysunku 14.



Rys. 14. Zależność stosunku stężenia aktywności  $^{222}\text{Rn}$  ekstrahowanego z wody destylowanej do stężenia aktywności radonu  $^{222}\text{Rn}$  ekstrahowanego z wody zasolonej od przewodnictwa wody

Uzyskano zależność:

$$A_0 = A(1 + 0,02 \cdot \Lambda) \quad [\text{Bq} \cdot \text{dm}^{-3}] \quad (21)$$

gdzie:

$\Lambda$  jest przewodnictwem roztworu badanej wody w [mS·cm<sup>-1</sup>].

Z zależności tej wynika stosunkowo nieznaczne obniżenie aktywności ekstrahowanego radonu w miarę wzrostu zasolenia w badanej próbce wody, charakteryzowanej przez jej przewodnictwo właściwe.

Jak wynika z tabeli 10, zmierzone przewodności dla badanych próbek wody wynosiły od 0,24 do 0,98 mS·cm<sup>-1</sup>, dlatego zgodnie z równaniem (21) poprawki do oznaczeń aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w próbkach wody przeznaczonej do spożycia były nieistotne (<2%).

**Tabela 10. Wybrane parametry badanych wód uzdatnionych**

Lp.	Ujęcie wody	Parametry wody		
		pH	Przewodnictwo właściwe [ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	Twardość wody [ $\text{mg CaCO}_3\cdot\text{dm}^{-3}$ ]
1	Dzierzbín	7,4	288	146
2	Korzeniew	7,4	240	120
3	Kościelec	7,2	628	266
4	Dębe	7,6	441	226
5	Janków Goliszewski	7,5	650	326
6	Kokanin	7,3	601	384
7	Pólko	7,4	459	234
8	Pawówek	7,4	790	360
9	Tłokinia Wielka	7,6	752	360
10	Opatówek	7,7	502	247
11	Brzeziny	7,2	279	122
12	Wolica	7,4	432	208
13	Czempisz	7,8	245	124
14	Pietrzyków	7,3	582	248
15	Michałów II	8	438	190
16	Kamień	7,2	598	293
17	Żelazków	7,8	666	308
18	Michałów	7,5	984	408
19	Rychnów	7,7	657	306
20	Blizanów	7,7	679	268
21	Strzałków	7,3	482	234
22	Stawiszyn	7,4	502	231
23	Pieczyska	8,1	248	122
24	Piątek Wielki	7,5	447	234
25	Dębsko	7,2	497	319
26	Koźminek	7,3	592	242
27	Lisków	7,6	409	182
28	Morawin	7,3	444	198

Lp.	Ujęcie wody	Parametry wody		
		pH	Przewodnictwo właściwe [ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	Twardość wody [ $\text{mg CaCO}_3\cdot\text{dm}^{-3}$ ]
29	Cienia II	7,6	377	182
30	Radliczyce	7,4	513	294
31	Jastrzębniki	7,6	817	360
32	Lipe	7,6	659	299
33	Staw	7,6	518	252
34	Zbiersk	7,6	350	168
35	Zbiersk Kolonia	7,7	360	130
36	Zagorzyn	7,5	761	368
37	Jastrzębniki II	brak danych	brak danych	brak danych
38	Biała	7,4	405	196
39	Moskurnia	7,4	624	222
40	Rajsko	7,5	675	372
41	Mroczy Wielkie	7,2	500	226
42	Danowiec	7,5	239	118
43	Iwanowice	7,6	332	166
44	Szczytniki	7,5	386	196
45	Kalisz Lis	7,4	541	266
46	Kalisz Fabryczna	7,3	658	265
47	Kalisz Poznańska	7,2	917	387
48	Kalisz Warszawska	7,4	683	283
49	Ceków	brak danych	brak danych	brak danych
50	Piegonisko Wieś	brak danych	brak danych	brak danych

Przewodności 6-krotnie zatężonych próbek wody były kilkakrotnie większe od tych przed odparowaniem, ale nie przekroczyły wartości  $3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , a zatem odpowiadające im poprawki do obliczenia stężenia aktywności  $^{226}\text{Ra}$  nie przekraczały 6%.

### 2.3. Pilotażowa metoda równoczesnego oznaczania $^{226}\text{Ra}$ i $^{228}\text{Ra}$

W Dyrektywie Rady Unii Europejskiej 2013/51/EURATOM ustalono niską wartość stężenia pochodnego dla  $^{228}\text{Ra}$  na poziomie  $0,2 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Radionuklid ten jest emitentem promieniowania  $\beta$  i może zostać oznaczony po ustaleniu stanu równowagi promieniotwórczej z  $^{228}\text{Ac}$  techniką ciekłej scyntytacji. Aktyn  $^{228}\text{Ac}$  emituje cząsteczki  $\beta$  z towarzyszącym promieniowaniem  $\gamma$ , dlatego do pomiaru stężenia aktywności tego radionuklidu wykorzystywana jest również metoda spektrometrii promieniowania  $\gamma$ .

W próbkach wody z badanego obszaru powiatów: kaliskiego i miasta Kalisza dokonano równoczesnego oznaczania stężenia aktywności  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ . W tym celu każdą próbkę wody o objętości  $5 \text{ dm}^3$  zakwaszono  $5 \text{ cm}^3$  stężonego kwasu azotowego. Następnie dodawano nośnik ołowiu w postaci  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  oraz nośnik baru –  $\text{BaCl}_2$ . Do zbadania wydajności współstrącania przed wytrąceniem osadu dodawano znacznik w postaci radionuklidu  $^{133}\text{Ba}$ . Czas zakończenia dodawania  $20 \text{ cm}^3$  40% roztworu siarczanu amonu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  przyjmowano jako czas separacji izotopów  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  i  $^{133}\text{Ba}$ . Następnego dnia, po zdekantowaniu cieczy z nad osadu do objętości ok.  $300 \text{ cm}^3$  pozostałą zawiesinę osadu siarczanów baru, ołowiu i radu filtrowano przez odpowiedni filtr membranowy. Po wysuszeniu filtru z osadem, umieszczano go w szczelnym, plastikowym pojemniku o objętości  $1 \text{ cm}^3$  i mierzono po upływie przynajmniej 1 miesiąca z wykorzystaniem półprzewodnikowego spektrometru promieniowania  $\gamma$ . Pomiaru te pozwoliły jednocześnie oznaczyć zawartość  $^{226}\text{Ra}$  (z linii  $\gamma$   $^{214}\text{Pb}$  i  $^{214}\text{Bi}$ ) oraz  $^{228}\text{Ra}$  (z linii  $^{228}\text{Ac}$ ). Szczegóły analizy spektrometrycznej opisano w publikacji zawierającej analizę stężeń wybranych radionuklidów w wodach termalnych z Uniejowa (Bem i in., 2004). Limity detekcji tej metody są wyższe niż w przypadku techniki ciekłej scyntytacji i wynoszą:  $10 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  dla oznaczania zawartości  $^{226}\text{Ra}$  oraz  $17 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  dla  $^{228}\text{Ra}$ . Z uwagi na niskie poziomy radu w badanych wodach, zadowalającą dokładność pomiaru uzyskano tylko w 9 ujęciach (tabela 21).

W tabeli 11 zestawiono wartości limitów detekcji i limitów oznaczeń  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  w próbkach wody dla stosowanych w tej pracy technik pomiarowych.



**Tabela 11. Zestawienie stosowanych metod pomiarowych  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$**

Nuklid	Metoda	Przyrząd	Współczynnik kalibracji	*Limit detekcji [Bq·dm <sup>-3</sup> ]	*Limit oznaczania [Bq·dm <sup>-3</sup> ]
$^{222}\text{Rn}$	Ekstrakcja z 500 cm <sup>3</sup> do 20 cm <sup>3</sup> scynt. toluen.	Beckman 3801	K = 0,0173 [Bq·dm <sup>-3</sup> ] / [imp·min <sup>-1</sup> ]	0,05	0,18
	Ekstrakcja z 495 cm <sup>3</sup> do 20 cm <sup>3</sup> scynt. UGF	Triathler	K = 1,650 Bq·dm <sup>-3</sup> ] / [imp·s <sup>-1</sup> ]	0,006	0,050
	Ekstrakcja w układzie 10 cm <sup>3</sup> wody +10 cm <sup>3</sup> scynt. UGF	Triathler	K = 42,95 Bq·dm <sup>-3</sup> ] / [imp·s <sup>-1</sup> ]	0,128	1,26
$^{226}\text{Ra}$	Ekstrakcja z 495 cm <sup>3</sup> 6-krotnie zatężonej do 20 cm <sup>3</sup> scynt. UGF	Triathler	K = 0,275 Bq·dm <sup>-3</sup> ] / [imp·s <sup>-1</sup> ]	0,001	0,008
	Ekstrakcja w układzie 10 cm <sup>3</sup> wody 6-krotnie zatężonej + 10 cm <sup>3</sup> scynt. UGF	Triathler	K = 7,158 [Bq·dm <sup>-3</sup> ] / [imp·s <sup>-1</sup> ]	0,021	0,21
	Spektrometria HPGe po współstrącaniu 100 mg BaSO <sub>4</sub> z 5 dm <sup>3</sup> wody	Spektrometria γ z HPGe	Kalibracja LABSOC	0,010	0,041
$^{228}\text{Ra}$	Spektrometria HPGe po współstrącaniu 100 mg BaSO <sub>4</sub> z 5 dm <sup>3</sup> wody	Spektrometria γ z HPGe	Kalibracja LABSOC	0,017	0,089

\*Limity detekcji i oznaczania z 10% dokładnością według Currie obliczono dla czasu pomiaru 3600 s dla technik ciekłej scyntylacji i 80000 s dla spektrometrii promieniowania γ.

W przypadku oznaczania stężenia aktywności  $^{226}\text{Ra}$  najniższe limity: detekcji i oznaczania uzyskano dla metody polegającej na ekstrakcji radonu z 495 cm<sup>3</sup> 6-krotnie zatężonej wody do 20 cm<sup>3</sup> roztworu scyntylatora Ultima Gold F.

### 3. Walidacja metod oznaczania radionuklidów w próbkach wody poprzez udział w porównaniach międzylaboratoryjnych w Polsce

Opisana metodyka pomiaru radonu  $^{222}\text{Rn}$  była weryfikowana poprzez mój udział w ogólnokrajowych pomiarach porównawczych laboratoriów przeprowadzonych w 2018 roku z inicjatywy Laboratorium Ekspertyz Radiometrycznych (LER) Instytutu Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie.

W pomiarach porównawczych brało udział 8 instytucji, a materiałem do badania były przygotowane w LER dwie próbki wody o różniącym się stężeniu radonu – STĘŻENIE 1 oraz STĘŻENIE 2.

Obliczono wartości średnie arytmetyczne i odchylenia standardowe z wyników uzyskanych przez wszystkich uczestników pomiarów porównawczych dla obydwóch stężeń radonu w wodzie, które wynoszą odpowiednio (Instytut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk, 2018):

STĘŻENIE 1:	4,08 Bq·dm <sup>-3</sup>	$\sigma = 0,82 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$
STĘŻENIE 2:	27,05 Bq·dm <sup>-3</sup>	$\sigma = 2,87 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$

Wartości te uznano za wartości referencyjne, względem których oceniano wyniki uzyskane przez biorące udział w pomiarach porównawczych instytucje.

Kryterium oceny wyników opierało się na analizie wartości *Z-score* obliczonej zgodnie ze wzorem:

$$Z - score = \frac{(x_i - x_{ref})}{\sigma} \quad (22)$$

gdzie:

$x_i$  – wynik uczestnika,

$x_{ref}$  – wartość referencyjna (tu wartość średnia wyników uzyskanych przez uczestników),

$\sigma$  – wartość odchylenia standardowego średniej wyników uzyskanych przez uczestników.

Wartość bezwzględna parametru *Z-score* decyduje o tym, czy wynik uzyskany przez uczestnika jest akceptowalny:

- $|Z - score| \leq 2$  – wynik jest zadowalający,  
 $2 < |Z - score| < 3$  – wynik jest wątpliwy, ale do przyjęcia,  
 $|Z - score| \geq 3$  – wynik jest niezadowalający

Wyniki pomiarów (stężeń i odchyłeń standardowych) przeprowadzonych w laboratorium izotopowym PWSZ w Kaliszu były następujące:

STĘŻENIE 1: 4,3 Bq·dm<sup>-3</sup>       $\sigma = 1,2$  Bq·dm<sup>-3</sup>

STĘŻENIE 2: 29,7 Bq·dm<sup>-3</sup>       $\sigma = 3,0$  Bq·dm<sup>-3</sup>

Wyniki testu  $Z - score$  wynoszą odpowiednio:

STĘŻENIE 1: 0,27

STĘŻENIE 2: 0,92

Wyniki pomiarów dokonanych w laboratorium izotopowym PWSZ w Kaliszu mieszczą się w granicach  $\pm 1\sigma$  względem wartości referencyjnej i oceniono je jako zadowalające. Dotyczy to obydwu wartości stężeń radonu w wodzie.

Natomiast metodyka pomiaru radu <sup>226</sup>Ra została zweryfikowana poprzez udział w badaniach porównawczych organizowanych w 2019 roku przez Instytut Chemii i Techniki Jądrowej na zlecenie Państwowej Agencji Atomistyki (PAA).

Materiałem do badań były dwie próbki wody o różnym stężeniu radu <sup>226</sup>Ra.

W pomiarach porównawczych w zakresie oznaczania stężenia radu <sup>226</sup>Ra w próbce 1R1/19 wzięło udział siedem laboratoriów, natomiast osiem jednostek nadesłało wyniki oznaczeń stężeń aktywności <sup>226</sup>Ra w wodzie 1R2/19 (Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, 2019).

Oceny wyników oznaczeń stężeń aktywności <sup>226</sup>Ra w dwóch próbkach wód, wykonanych w laboratorium izotopowym PWSZ w Kaliszu przedstawiam w tabeli 12.

**Tabela 12. Analiza wyników oznaczeń stężeń aktywności  $^{226}\text{Ra}$  w wodzie wykonanych w laboratorium izotopowym PWSZ w Kaliszu**

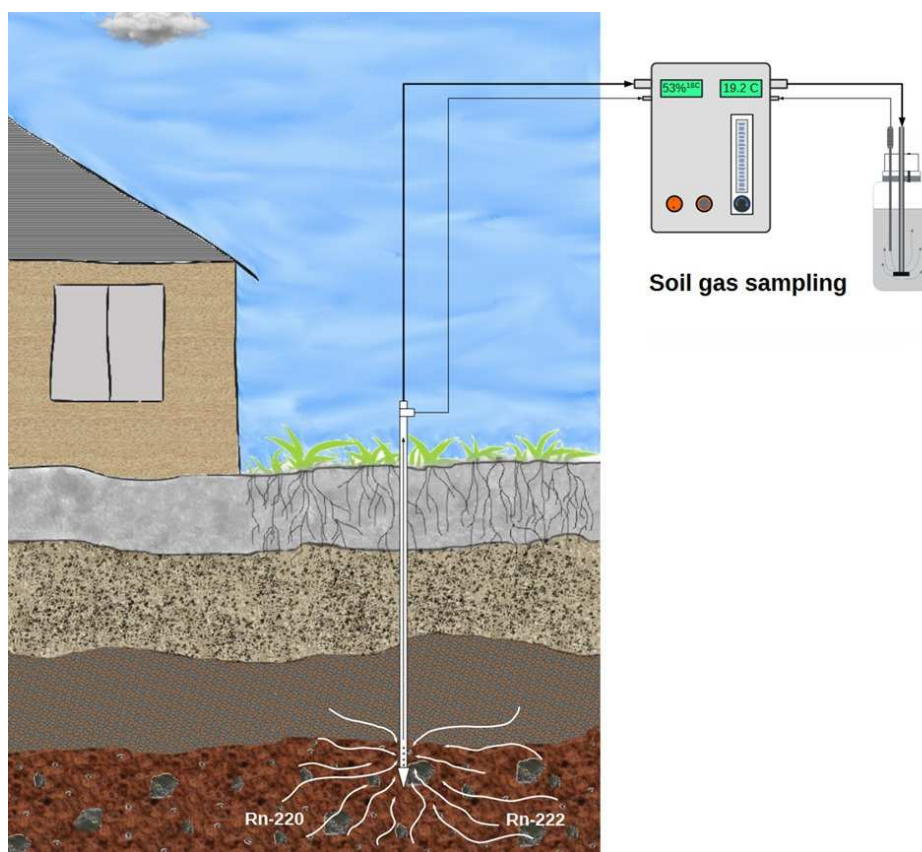
Nr próbki	Wynik	Wartość	Test z	Test zeta
	laboratorium	referencyjna		
	$X \pm U$ ( $k = 2$ )	$X_{\text{pt}} \pm U_{\text{pt}}$ ( $k = 2$ )		
	[Bq·dm <sup>-3</sup> ]	[Bq·dm <sup>-3</sup> ]		
<b>1R1/19</b>	0,91 ±0,16	0,811 ±0,040	1,2	1,2
<b>1R2/19</b>	2,91 ±0,50	2,332 ±0,110	2,6	2,3

Wartość wskaźnika  $|z| < 3$  została ustalona jako poziom akceptacji wyniku laboratorium w tym eksperymencie porównawczym. Wartość krytyczna wskaźnika *zeta* jest taka sama jak wartość przyjęta dla wskaźnika *z*.

Obydwa oznaczenia stężenia aktywności  $^{226}\text{Ra}$  w wodzie wykonane w laboratorium izotopowym PWSZ w Kaliszu zostały uznane za akceptowalne.

#### 4. Oznaczanie stężenia aktywności $^{222}\text{Rn}$ w powietrzu glebowym

Pomiary stężenia aktywności radonu  $^{222}\text{Rn}$  w powietrzu glebowym dokonano techniką ciekłej scyntytacji w czterech punktach w otoczeniu każdego z ujęć wodnych, w dni bezdeszczowe, zwykle około południa. Zestaw pomiarowy składał się z sondy do poboru powietrza glebowego z głębokości 100 cm poniżej poziomu gruntu, miernika przepływu powietrza oraz pompy, która zapewniała przepływ  $0,3 \text{ dm}^3$  na minutę. Przez 10 minut powietrze było przepuszczane poprzez filtr Schotta umieszczony w naczynku scyntytlacyjnym wypełnionym  $16 \text{ cm}^3$  niemieszającego się z wodą roztworu scyntytlacyjnego Ultima Gold F, zgodnie z metodyką opisaną w publikacji, w której omówiono sposób oznaczania  $^{222}\text{Rn}$  i  $^{220}\text{Rn}$  w powietrzu glebowym (Bem i in., 2020). Aktywność radonu  $^{222}\text{Rn}$  mierzono w cieczowym liczniku scyntytlacyjnym Triathler. Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rys. 15.

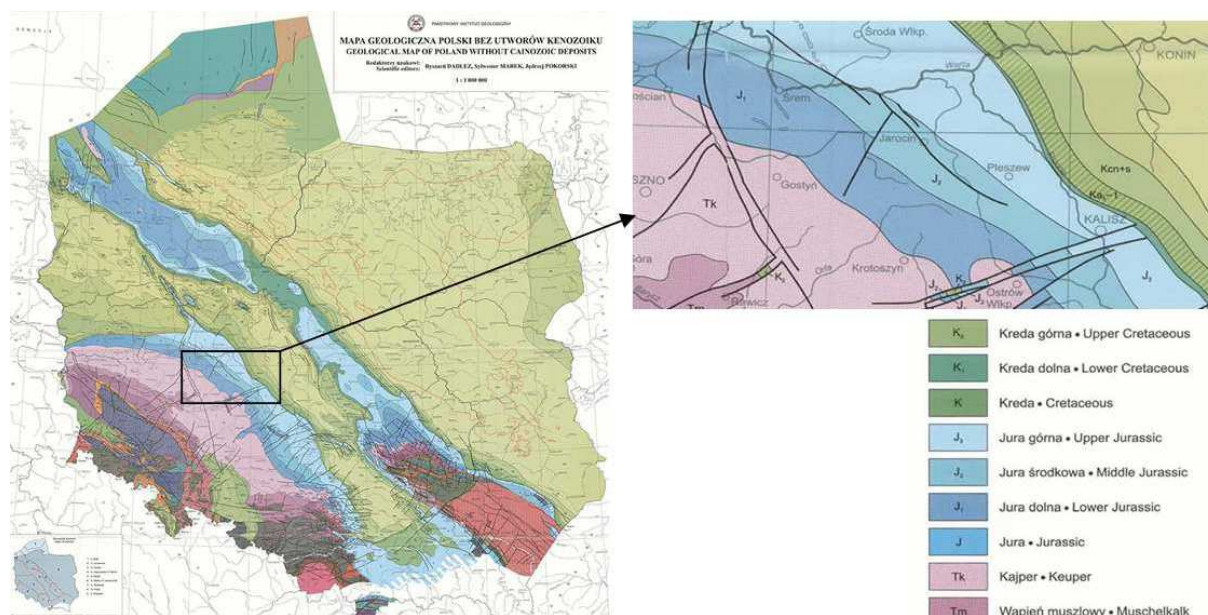


Rys. 15. Ekstrakcja radonu z powietrza glebowego do roztworu scyntytlatora (Bem i in., 2020)

## B. Wyniki pomiarów

### 1. Wstępna analiza poziomów radonu w wodach przeznaczonych do spożycia na terenie wybranych powiatów województwa wielkopolskiego

Pierwsze, wstępne badania zawartości radonu  $^{222}\text{Rn}$  w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi na terenie południowej Wielkopolski, wykonano w sześciu powiatach południowej części województwa. Ujęcia wód podziemnych na tym obszarze znajdują się w monoklinie przedsudeckiej.

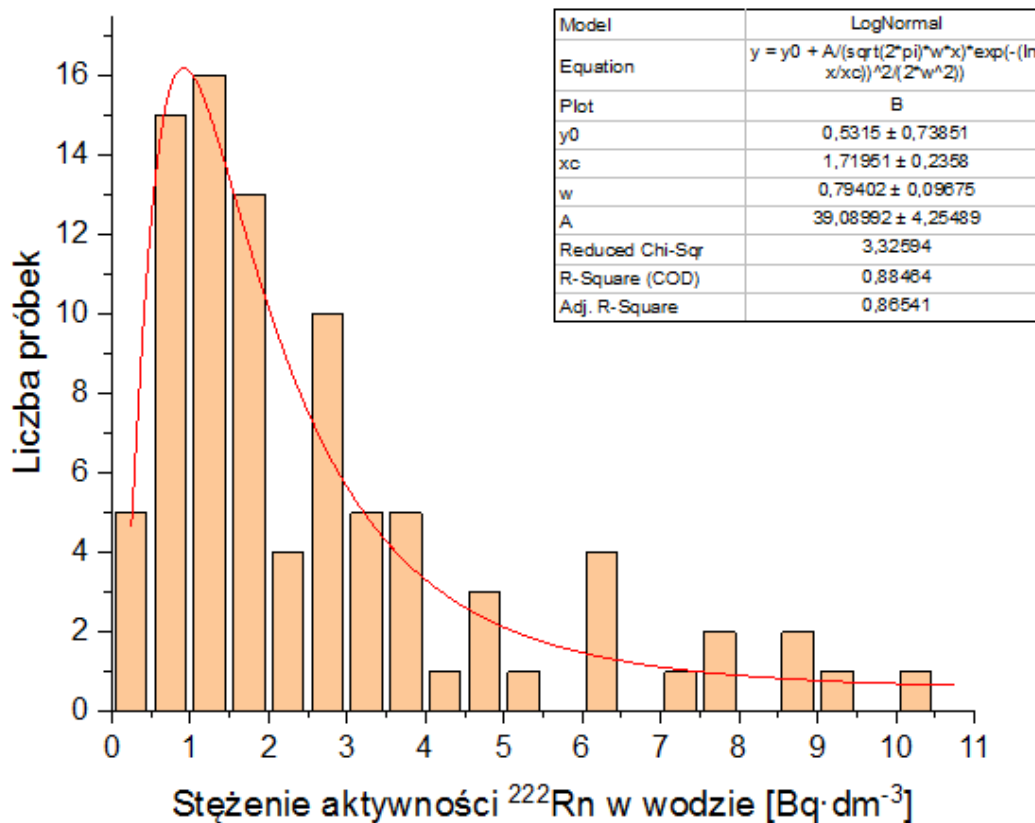


Rys. 16. Mapa geologiczna Polski z zaznaczonym obszarem objętym wstępnymi badaniami stężenia aktywności radonu  $^{222}\text{Rn}$  w wodach przeznaczonych do spożycia

Rozmieszczenie punktów poboru próbek wody w wybranych powiatach południowej Wielkopolski przedstawiono w załączniku nr 1.

Pomiarów stężenia aktywności radonu na tym terenie dokonano zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 2.1. części doświadczalnej tej pracy.

Rozkład stężeń radonu dla wszystkich mierzonych próbek wody pokazano na rys. 17. Jest to krzywa zbliżona do krzywej rozkładu logarytmiczno-normalnego.



Rys. 17. Rozkład stężeń aktywności radonu dla badanych próbek wody z wybranych powiatów Wielkopolski

Zmierzone stężenia radonu były stosunkowo niskie: od 0,42 Bq·dm<sup>-3</sup> do 10,5 Bq·dm<sup>-3</sup>. Obliczone średnia arytmetyczna i geometryczna zawartości radonu w badanych próbkach wynosiły odpowiednio 2,67 i 1,92 Bq·dm<sup>-3</sup>. Pozostałe parametry i wielkości zostały przedstawione w tabeli 13.

**Tabela 13. Parametry dotyczące rozkładu stężeń  $^{222}\text{Rn}$  w wodach przeznaczonych do spożycia południowej Wielkopolski**

Liczba próbek	89
Średnia arytmetyczna ( $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	2,67
Odchylenie standardowe średniej arytmetycznej ( $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	2,27
Średnia geometryczna ( $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	1,92
Średnia rozkładu logarytmiczno-normalnego ( $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	1,70
Mediana ( $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	1,78
Stężenie minimalne ( $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	0,43
Stężenie maksymalne ( $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	10,52

Warto zauważyć, że obliczone wartości średniej geometrycznej, mediany i średniej rozkładu logarytmiczno–normalnego są do siebie zbliżone.

Wyniki wstępnych pomiarów stężeń aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w wybranych miejscach na terenie Wielkopolski są bardzo zbliżone do tych, które uzyskano dla próbek wody z: Niziny Mazowieckiej (Pachocki i in., 1998), Niziny Środkowopolskiej (Pawła, 1995), Polski Centralnej (Chruścielewski i in., 1999), Małopolski (Kochowska i in., 2004), jak również z północno-wschodnich regionów Polski (Karpińska i in., 2010).

**Tabela 14. Stężenia aktywności radonu  $^{222}\text{Rn}$  w wodach z różnych pokładów geologicznych analizowanego obszaru**

Lp.	Formacja geologiczna	Liczba próbek	Średnie stężenie aktywności $^{222}\text{Rn}$ [ $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	Odchylenie standardowe [ $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]
1.	Jura górna	28	2,48	2,13
2.	Jura środkowa	7	3,00	2,78
3.	Jura dolna	3	5,87	0,97
4.	Kampan	7	1,79	0,83
5.	Mastricht	8	1,86	1,39
6.	Koniak i santon	12	2,18	1,91
7.	Alb górny–turon	17	2,87	2,58
8.	Kajper	5	3,19	2,17



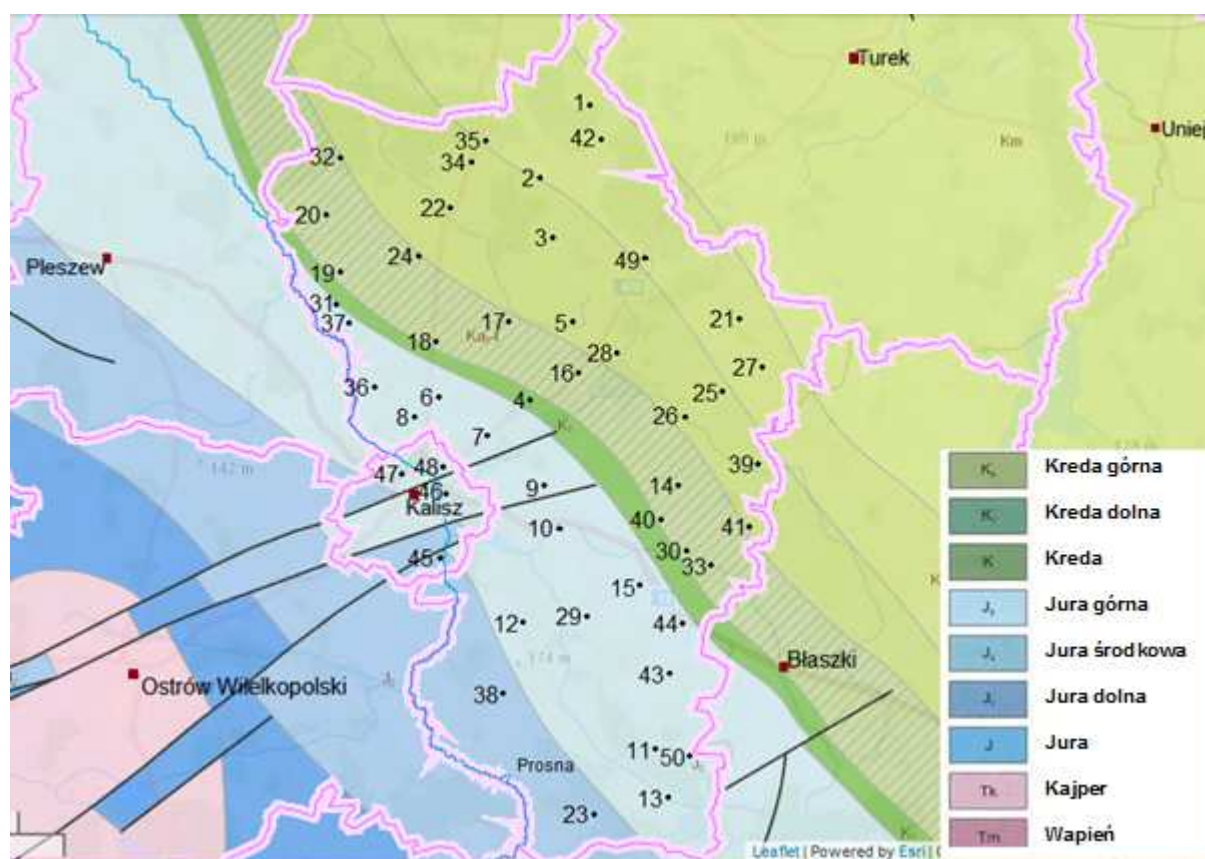
<b>Lp.</b>	<b>Formacja geologiczna</b>	<b>Liczba próbek</b>	<b>Średnie stężenie aktywności <sup>222</sup>Rn [Bq·dm<sup>-3</sup>]</b>	<b>Odchylenie standardowe [Bq·dm<sup>-3</sup>]</b>
9.	Kreda dolna	2	5,90	5,83

Jak wynika z mapy stanowiącej załącznik nr 1 oraz z tabeli 14 głównymi źródłami wody na tym obszarze są podziemne zasoby z formacji geologicznych: górnej i środkowej jury, albu górnego–turonu, a także koniak i santonu o niskich stężeniach uranu i radu, a w konsekwencji o niskim napływie radonu do zbiorników wodnych. Najwyższe stężenia aktywności radonu odnotowano w wodach z pokładów geologicznych kredy dolnej i jury dolnej, niestety z uwagi na małą liczbę próbek z tych dwóch formacji, nie można uogólniać obserwowanej prawidłowości.

## 2. Badania zawartości radonu we wszystkich publicznych ujęciach wody do celów spożywczych powiatu kaliskiego i miasta Kalisza

Obszar powiatów: kaliskiego i miasta Kalisza objęto badaniami stężeń aktywności radionuklidów radonu  $^{222}\text{Rn}$  oraz radu  $^{226}\text{Ra}$  w wodach ze wszystkich publicznych stacji uzdatniania wód oraz badaniami stężenia aktywności radonu  $^{222}\text{Rn}$  w powietrzu glebowym w otoczeniu ujęć wodnych.

Na rysunku 18 przedstawiono mapę geologiczną obszaru objętego badaniami wraz ze wskazaniem miejsc poboru próbek do badań.



Rys. 18. Mapa geologiczna obszaru objętego badaniami zawartości radonu i radu w wodach oraz radonu w powietrzu glebowym w otoczeniu ujęć wodnych

Na terenie objętym analizą woda przeznaczona do spożycia przez ludzi jest rozprowadzana przez 50 wodociągów.

W zdecydowanej większości (>90%) na stacjach uzdatniania wód wykorzystuje się procesy służące obniżeniu w wodzie zawartości rozpuszczonych jonów żelaza (II)

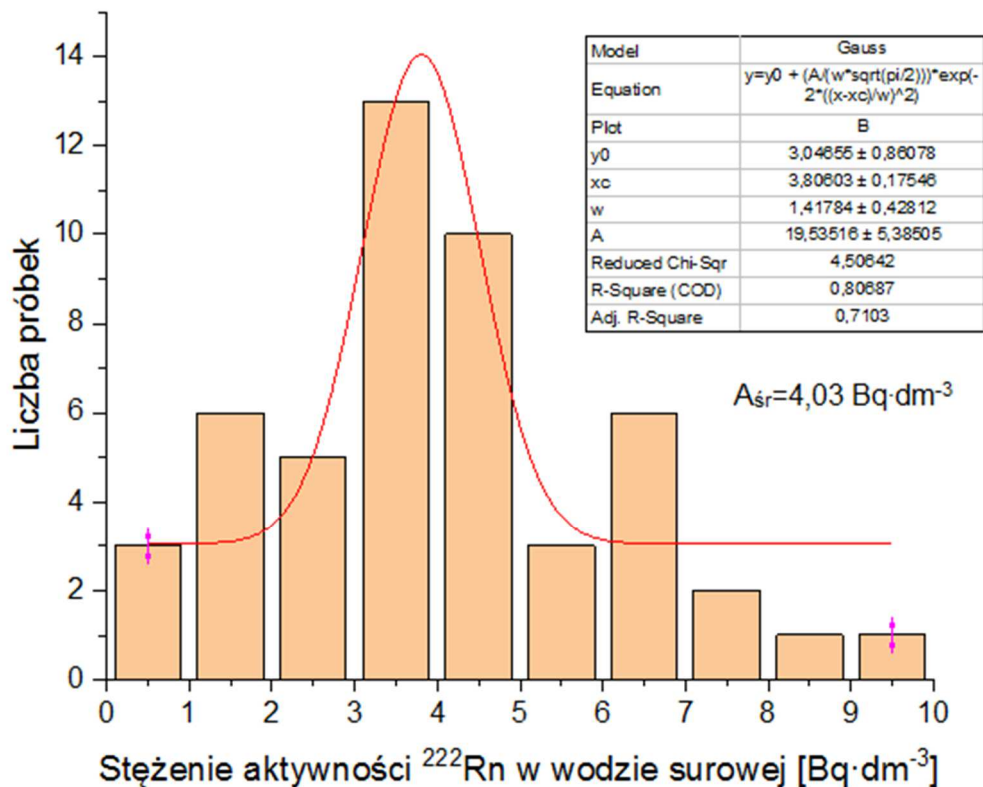
i manganu (II), przy wykorzystaniu dwóch metod tj. aeracji (napowietrzania) oraz filtracji. W celu utrzymania odpowiednich warunków bakteriostatycznych w stacjach ujęć wody stosuje się dodatkowo dezynfekcję chemiczną wody.

Wyniki pomiarów stężeń aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w badanych wodach surowych przedstawione są w tabeli 15.

**Tabela 15. Wyniki oznaczeń stężenia aktywności radonu  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie surowej**

Lp.	Ujęcie	Stężenie aktywności $^{222}\text{Rn}$ w wodzie surowej [Bq·dm <sup>-3</sup> ]			
		I pomiar	II pomiar	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
1.	Dierzbin	2,49	2,57	2,53	0,06
2.	Korzeniew	1,73	1,55	1,64	0,13
3.	Kościelec	7,90	7,96	7,93	0,04
4.	Dębe	1,99	1,97	1,98	0,01
5.	Janków Goliszewski	2,00	2,06	2,03	0,04
6.	Kokanin	4,69	4,61	4,65	0,06
7.	Pólko	3,30	3,12	3,21	0,13
8.	Pawówek	8,99	9,03	9,01	0,03
9.	Tłokinia Wielka	4,11	4,03	4,07	0,06
10.	Opatówek	4,41	4,47	4,44	0,04
11.	Brzeziny	4,59	4,75	4,67	0,11
12.	Wolica	4,21	4,25	4,23	0,03
13.	Czempisz	7,25	7,31	7,28	0,04
14.	Pietrzyków	3,62	3,61	3,62	0,01
15.	Michałów II	2,70	2,64	2,67	0,04
16.	Kamień	3,70	3,80	3,75	0,07
17.	Żelazków	1,90	1,74	1,82	0,11
18.	Michałów	1,42	1,62	1,52	0,14
19.	Rychnów	3,80	3,86	3,83	0,04
20.	Blizanów	3,32	3,44	3,38	0,08
21.	Strzałków	3,30	3,20	3,20	0,07
22.	Stawiszyn	4,11	3,93	4,02	0,13

Lp.	Ujęcie	Stężenie aktywności <sup>222</sup> Rn w wodzie surowej [Bq·dm <sup>-3</sup> ]			
		I pomiar	II pomiar	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
		23.	Pieczyska	3,50	3,40
24.	Piątek Wielki	3,12	3,18	3,15	0,04
25.	Dębsko	6,29	6,53	6,41	0,17
26.	Koźminek	4,52	4,54	4,53	0,01
27.	Lisków	4,49	4,55	4,52	0,04
28.	Morawin	6,89	6,93	6,91	0,03
29.	Cienia II	3,50	3,56	3,53	0,04
30.	Radliczyce	6,80	6,74	6,77	0,04
31.	Jastrzębniki	6,70	6,64	6,67	0,04
32.	Lipe	3,85	3,95	3,90	0,07
33.	Staw	4,39	4,43	4,41	0,03
34.	Zbiersk	2,12	2,06	2,09	0,04
35.	Zbiersk Kolonia	1,63	1,57	1,60	0,04
36.	Zagorzyn	1,75	1,61	1,68	0,10
37.	Jastrzębniki II	3,16	3,16	3,16	0,00
38.	Biała	3,23	3,27	3,25	0,03
39.	Moskurnia	6,07	5,97	6,02	0,07
40.	Rajsko	0,38	0,18	0,28	0,14
41.	Mroczy Wielkie	2,48	2,40	2,44	0,06
42.	Danowiec	1,08	0,90	0,99	0,13
43.	Iwanowice	3,85	4,05	3,95	0,14
44.	Szczytniki	8,25	8,37	8,31	0,08
45.	Kalisz Lis	5,30	5,22	5,26	0,06
46.	Kalisz Fabryczna	1,09	0,89	0,99	0,14
47.	Kalisz Poznańska	6,49	6,47	6,48	0,01
48.	Kalisz Warszawska	5,48	5,46	5,47	0,01
49.	Ceków	4,12	4,18	4,15	0,04
50.	Piegonisko Wieś	5,44	5,62	5,53	0,13



Rys. 19. Rozkład stężeń aktywności radonu  $^{222}\text{Rn}$  w próbkach wody surowej

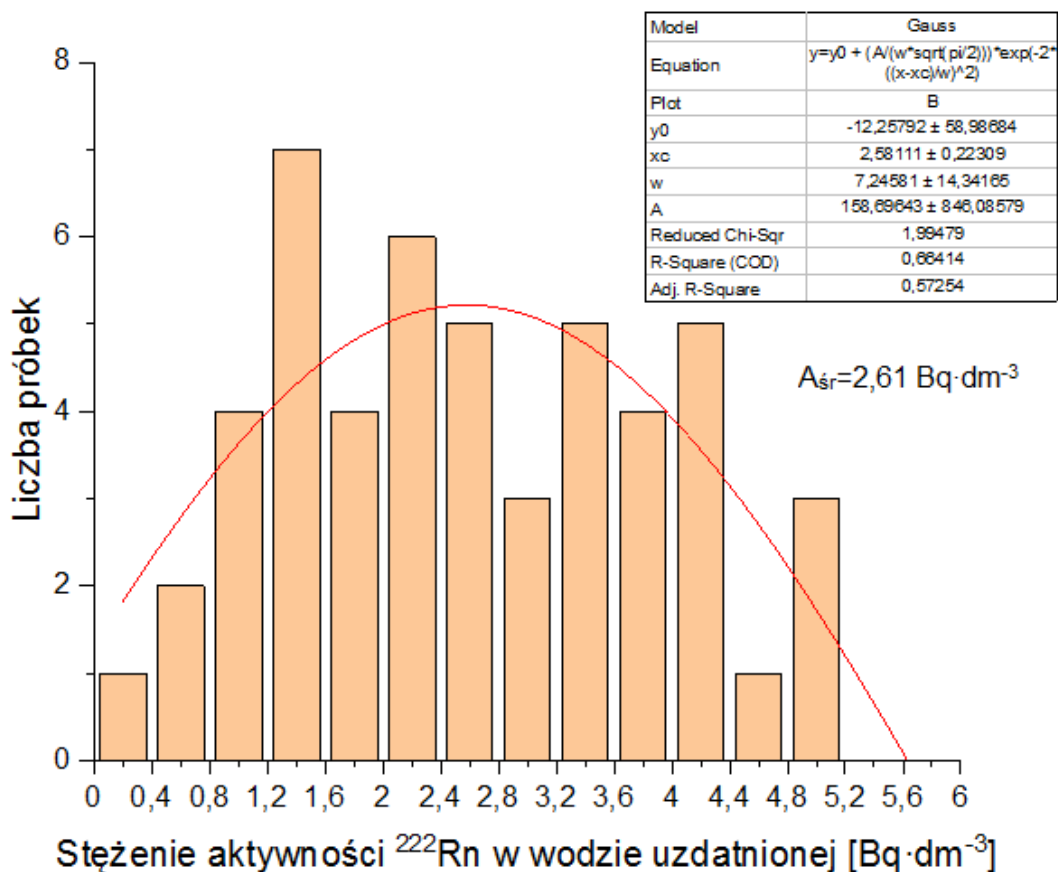
Rozkład stężeń aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w badanych wodach surowych przedstawiony jest na rysunku 19 i jest tylko umiarkowanie przybliżony do rozkładu normalnego. Wyniki pomiarów mieszczą się w zakresie  $0,28 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$  –  $9,01 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Uzyskano średnią arytmetyczną wartość stężenia aktywności  $^{222}\text{Rn}$  równą  $4,03 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$  ze średnią geometryczną i medianą wynoszącymi odpowiednio  $3,44 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$  i  $3,87 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Wyniki pomiarów stężeń aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w badanych wodach uzdatnionych przedstawione są w tabeli 16.

**Tabela 16. Wyniki oznaczeń stężenia aktywności radonu <sup>222</sup>Rn w wodzie uzdatnionej**

Lp.	Ujęcie	Stężenie aktywności <sup>222</sup> Rn w wodzie uzdatnionej [Bq·dm <sup>-3</sup> ]			
		I pomiar	II pomiar	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
1.	Dzierzbín	1,22	1,36	1,29	0,10
2.	Korzeniew	1,44	1,48	1,46	0,03
3.	Kościelec	4,05	4,09	4,07	0,03
4.	Dębe	1,18	1,16	1,17	0,01
5.	Janków Goliszewski	1,55	1,37	1,46	0,13
6.	Kokanin	3,98	3,92	3,95	0,04
7.	Pólko	2,09	2,03	2,06	0,04
8.	Pawłówek	4,89	5,05	4,97	0,11
9.	Tłokinia Wielka	2,53	2,59	2,56	0,04
10.	Opatówek	3,45	3,37	3,41	0,06
11.	Brzeziny	3,02	3,28	3,15	0,18
12.	Wolica	2,58	2,66	2,62	0,06
13.	Czempisz	5,10	5,24	5,17	0,10
14.	Pietrzyków	2,74	2,74	2,74	0,00
15.	Michałów II	1,69	1,61	1,65	0,06
16.	Kamień	3,57	3,59	3,58	0,01
17.	Żelazków	1,55	1,53	1,54	0,01
18.	Michałów	0,90	0,72	0,81	0,13
19.	Rychnów	2,31	2,29	2,30	0,01
20.	Blizanów	2,17	2,17	2,17	0,00
21.	Strzałków	1,75	1,55	1,65	0,14
22.	Stawiszyn	3,79	3,67	3,73	0,08
23.	Pieczyska	1,55	1,37	1,46	0,13
24.	Piątek Wielki	2,32	2,36	2,34	0,03
25.	Dębsko	4,11	4,09	4,10	0,01
26.	Koźminek	3,78	3,74	3,76	0,03

Lp.	Ujęcie	Stężenie aktywności <sup>222</sup> Rn w wodzie uzdatnionej [Bq·dm <sup>-3</sup> ]			
		I pomiar	II pomiar	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
		27.	Lisków	3,22	3,34
28.	Morawin	5,06	4,98	5,02	0,06
29.	Cienia II	3,19	3,01	3,10	0,13
30.	Radliczyce	4,50	4,42	4,46	0,06
31.	Jastrzębniki	4,02	4,26	4,14	0,17
32.	Lipe	3,88	3,8	3,84	0,06
33.	Staw	3,12	3,04	3,08	0,06
34.	Zbiersk	1,05	1,13	1,09	0,06
35.	Zbiersk Kolonia	0,69	0,63	0,66	0,04
36.	Zagorzyn	1,65	1,67	1,66	0,01
37.	Jastrzębniki II	2,12	2,26	2,19	0,10
38.	Biała	2,15	2,21	2,18	0,04
39.	Moskurnia	3,25	3,29	3,27	0,03
40.	Rajsko	0,37	0,19	0,28	0,13
41.	Mroczi Wielkie	1,33	1,27	1,30	0,04
42.	Danowiec	0,89	0,95	0,92	0,04
43.	Iwanowice	3,49	3,63	3,56	0,10
44.	Szczytniki	4,12	4,26	4,19	0,10
45.	Kalisz Lis	1,22	1,3	1,26	0,06
46.	Kalisz Fabryczna	0,58	0,42	0,50	0,11
47.	Kalisz Poznańska	2,45	2,51	2,48	0,04
48.	Kalisz Warszawska	4,32	4,4	4,36	0,06
49.	Ceków	2,46	2,46	2,46	0,00
50.	Piegonisko Wieś	1,90	1,92	1,91	0,01



Rys. 20. Rozkład stężeń aktywności radonu  $^{222}\text{Rn}$  w próbkach wody uzdatnionej

Na rysunku 20 przedstawiono rozkład stężeń aktywności radonu  $^{222}\text{Rn}$  w próbkach wody uzdatnionej. Jest on raczej zbliżony do rozkładu Gaussa, z wartością minimalną  $0,28 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$  i maksymalną równą  $5,17 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

W zdecydowanej większości stacji uzdatniania wód stosuje się procesy napowietrzania i filtracji, które powodują zmniejszenie zawartości radonu w wodach. Średnia wartość stężenia aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w badanych próbkach wody surowej wynosi  $4,03 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ , a po uzdatnieniu spada prawie dwukrotnie, do wartości  $2,61 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Wartość ta jest bardzo bliska średniej wartości stężenia aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w wodach przeznaczonych do spożycia z terenu powiatów południowej Wielkopolski, objętych badaniami wstępnymi, gdzie uzyskano wartość  $2,67 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$  i zbliżona do wartości uzyskanych w Polsce, za wyjątkiem Polski Południowej w obszarach górskich Sudetów i Karpat, gdzie zaobserwowano zwiększoną aktywność radonu w wodach podziemnych (tabela 4).



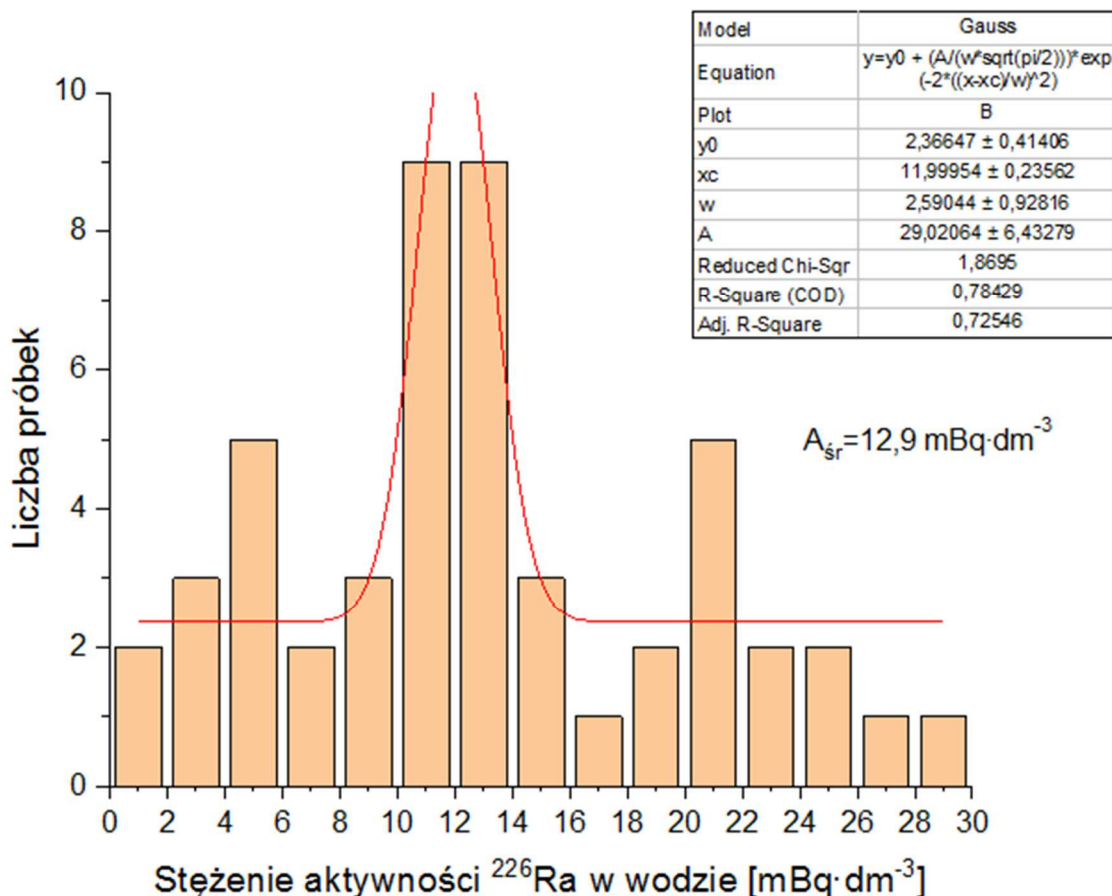
### 3. Oznaczanie $^{226}\text{Ra}$ w publicznych ujęciach wody w powiecie kaliskim i Kaliszu

Wyniki pomiarów stężeń aktywności  $^{226}\text{Ra}$  w próbkach badanych wód surowych z terenu powiatów: kaliskiego i Kalisza przedstawiono w tabeli 17.

**Tabela 17. Wyniki oznaczeń stężenia aktywności radu  $^{226}\text{Ra}$  w wodzie surowej**

Lp.	Ujęcie wody	Stężenie aktywności radu $^{226}\text{Ra}$ w wodzie surowej $\pm$ odchylenie stand. [ $\text{mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]
1.	Dzierzbín	3,2 $\pm$ 0,6
2.	Korzeniew	4,6 $\pm$ 0,7
3.	Kościelec	24,8 $\pm$ 1,4
4.	Dębe	7,1 $\pm$ 0,8
5.	Janków Goliszewski	5,5 $\pm$ 0,7
6.	Kokanin	12,4 $\pm$ 1,0
7.	Pólko	7,9 $\pm$ 0,8
8.	Pawówek	26,2 $\pm$ 1,5
9.	Tłokinia Wielka	11,4 $\pm$ 1,0
10.	Opatówek	12,5 $\pm$ 1,0
11.	Brzeziny	11,2 $\pm$ 1,0
12.	Wolica	12,1 $\pm$ 1,0
13.	Czempisz	19,9 $\pm$ 1,3
14.	Pietrzyków	<LLD
15.	Michałów II	4,4 $\pm$ 0,7
16.	Kamień	5,1 $\pm$ 0,7
17.	Żelazków	5,4 $\pm$ 0,7
18.	Michałów	3,5 $\pm$ 0,6
19.	Rychnów	20,3 $\pm$ 1,3
20.	Blizanów	14,7 $\pm$ 1,1
21.	Strzałków	10,1 $\pm$ 0,9
22.	Stawiszyn	18,2 $\pm$ 1,2

Lp.	Ujęcie wody	Stężenie aktywności radu <sup>226</sup> Ra w wodzie surowej ± odchylenie stand. [mBq·dm <sup>-3</sup> ]
23.	Pieczyska	12,4 ±1,0
24.	Piątek Wielki	9,1 ±0,9
25.	Dębsko	11,2 ±1,0
26.	Koźminek	8,6 ±0,9
27.	Lisków	11,4 ±1,0
28.	Morawin	12,4 ±1,0
29.	Cienia II	10,8 ±1,0
30.	Radliczyce	21,7 ±1,3
31.	Jastrzębniki	13,5 ±1,1
32.	Lipe	12,6 ±1,0
33.	Staw	15,1 ±1,1
34.	Zbiersk	9,6 ±0,9
35.	Zbiersk Kolonia	20,3 ±1,3
36.	Zagorzyn	20,3 ±1,3
37.	Jastrzębniki II	11,1 ±1,0
38.	Biała	14,9 ±1,1
39.	Moskurnia	11,1 ±1,0
40.	Rajsko	3,6 ±0,6
41.	Mrocзки Wielkie	12,5 ±1,0
42.	Danowiec	<LLD
43.	Iwanowice	11,4 ±1,0
44.	Szczytniki	17,9 ±1,2
45.	Kalisz Lis	22,4 ±1,3
46.	Kalisz Fabryczna	24,1 ±1,4
47.	Kalisz Poznańska	22,9 ±1,4
48.	Kalisz Warszawska	21,9 ±1,3
49.	Ceków	12,3 ±1,0
50.	Piegonisko Wieś	28,5 ±1,5



Rys. 21. Rozkład stężeń aktywności radu  $^{226}\text{Ra}$  w badanych próbkach

Rozkład stężeń aktywności  $^{226}\text{Ra}$  dla próbek wody surowej ze wszystkich 50 ujęć pokazano na rys. 21 i rozkład ten, tak jak w przypadku rozkładów stężeń aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w wodach, jest tylko umiarkowanie zbliżony do rozkładu normalnego.

Zmierzone stężenia aktywności tego radionuklidu były niskie w zakresie od  $1 \text{ mBq} \cdot \text{dm}^3$  (stężenia bliskie limitu detekcji) do maksymalnej wartości  $28,5 \text{ mBq} \cdot \text{dm}^3$ , podczas gdy średnia geometryczna i mediana były do siebie zbliżone: odpowiednio  $10,3$  i  $12,2 \text{ mBq} \cdot \text{dm}^3$ . Pokazany rozkład ma charakter rozkładu normalnego. Wartości stężeń aktywności  $^{226}\text{Ra}$  są znacznie niższe niż stężenia wód z rejonu Sudetów (gdzie mediana wynosiła  $80 \text{ mBq} \cdot \text{dm}^3$ ) lub regionu Karpat (z medianą równą  $620 \text{ mBq} \cdot \text{dm}^3$ ) (Kusyk i in., 2002) i porównywalne z obszarem Roztocza w południowej Polsce, gdzie maksymalna wartość stężenia aktywności  $^{226}\text{Ra}$  w wodach podziemnych osiągnęła wartość  $70 \text{ mBq} \cdot \text{dm}^3$ , podczas gdy dla większości próbek w tym regionie stężenia były poniżej granicy wykrywalności zastosowanej metody, tj.  $<60 \text{ mBq} \cdot \text{dm}^3$ .

Interesującym zagadnieniem z punktu widzenia narażenia ludności w wyniku spożycia wody zawierającej radionuklidy radu było zbadanie stopnia redukcji zawartości radu w wyniku uzdatniania wody. Badania te przeprowadziłam dla stacji uzdatniania wody na terenie miasta Kalisza.

**Tabela 18. Aktywność  $^{226}\text{Ra}$  w wodach surowych i uzdatnionych ze stacji uzdatniania wód w Kaliszu**

Lp.	Ujęcie wody	Aktywność $^{226}\text{Ra}$ w wodzie surowej [mBq·dm <sup>-3</sup> ]	Aktywność $^{226}\text{Ra}$ w wodzie uzdatnionej [mBq·dm <sup>-3</sup> ]	Procent redukcji stężenia aktywności $^{226}\text{Ra}$ [%]
1.	Kalisz Poznańska	22,9	18,0	21,25
2.	Kalisz Warszawska	21,9	15,6	28,95
3.	Kalisz Fabryczna	24,1	19,5	18,98
4.	Kalisz Lis	22,4	16,8	24,90

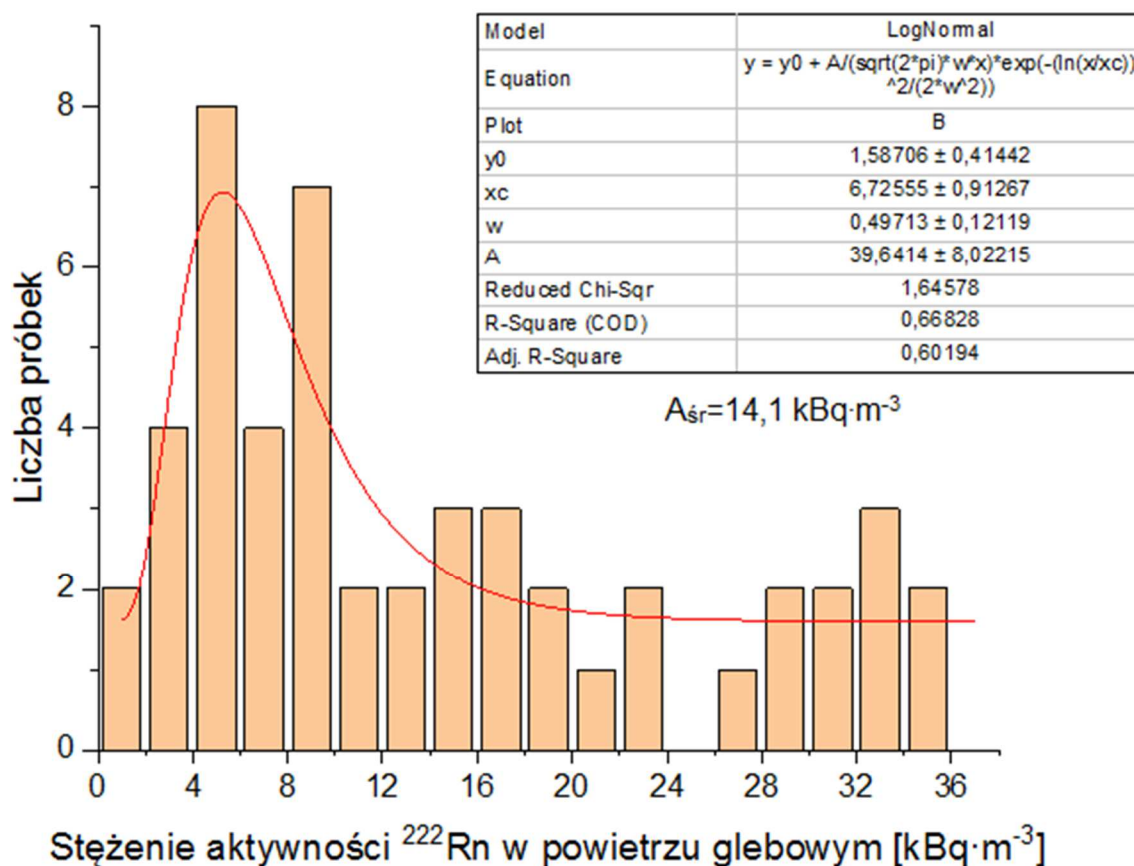
Zgodnie z oczekiwaniem stosowane procesy uzdatniania wód, głównie filtracja na filtrach kwarcowych powoduje stosunkowo niewielkie zmniejszenie stężenia aktywności  $^{226}\text{Ra}$  o średnio  $23,5 \pm 3,8\%$ . Wynika to z faktu słabej zdolności adsorpcyjnej radu na filtrach kwarcowych. Warto podkreślić, że w przypadku  $^{222}\text{Rn}$ , redukcja stężenia aktywności po uzdatnianiu była istotna i sięgała nawet 65%).

Wyniki pomiarów stężeń aktywności radonu  $^{222}\text{Rn}$  w powietrzu glebowym w otoczeniu badanych ujęć wody zostały zestawione w tabeli 19 a rozkład tych wartości przedstawiono na rysunku 22.

**Tabela 19. Wyniki oznaczeń stężenia aktywności radonu  $^{222}\text{Rn}$  w powietrzu glebowym w otoczeniu ujęcia wody**

<b>Lp.</b>	<b>Ujęcie wody</b>	<b>Stężenie aktywności <math>^{222}\text{Rn}</math> w powietrzu glebowym <math>\pm</math> odchylenie stand. [<math>\text{kBq}\cdot\text{m}^{-3}</math>]</b>
1.	Dzierzbin	2,5 $\pm$ 0,3
2.	Korzeniew	2,3 $\pm$ 0,3
3.	Kościelec	33,3 $\pm$ 1,2
4.	Dębe	7,8 $\pm$ 0,6
5.	Janków Goliszewski	5,7 $\pm$ 0,5
6.	Kokanin	35,8 $\pm$ 1,2
7.	Pólko	18,5 $\pm$ 0,9
8.	Pawówek	34,4 $\pm$ 1,2
9.	Tłokinia Wielka	9,5 $\pm$ 0,6
10.	Opatówek	8,1 $\pm$ 0,6
11.	Brzeziny	6,0 $\pm$ 0,5
12.	Wolica	7,8 $\pm$ 0,6
13.	Czempisz	29,8 $\pm$ 1,1
14.	Pietrzyków	13,1 $\pm$ 0,7
15.	Michałów II	0,8 $\pm$ 0,2
16.	Kamień	2,0 $\pm$ 0,3
17.	Żelazków	21,8 $\pm$ 0,9
18.	Michałów	9,4 $\pm$ 0,6
19.	Rychnów	5,6 $\pm$ 0,5
20.	Blizanów	2,1 $\pm$ 0,3
21.	Strzałków	23,7 $\pm$ 1,0
22.	Stawiszyn	5,6 $\pm$ 0,5
23.	Pieczyska	9,9 $\pm$ 0,6
24.	Piątek Wielki	4,0 $\pm$ 0,4
25.	Dębsko	32,5 $\pm$ 1,1
26.	Koźminek	19,7 $\pm$ 0,9
27.	Lisków	14,3 $\pm$ 0,8
28.	Morawin	32,7 $\pm$ 1,2
29.	Cienia II	12,4 $\pm$ 0,7

<b>Lp.</b>	<b>Ujęcie wody</b>	<b>Stężenie aktywności <sup>222</sup>Rn w powietrzu glebowym ± odchylenie stand. [kBq·m<sup>-3</sup>]</b>
30.	Radliczyce	29,0 ±1,1
31.	Jastrzębniki	31,4 ±1,1
32.	Lipe	5,5 ±0,5
33.	Staw	14,0 ±0,8
34.	Zbiersk	6,1 ±0,5
35.	Zbiersk Kolonia	5,4 ±0,5
36.	Zagorzyn	10,6 ±0,7
37.	Jastrzębniki II	9,7 ±0,6
38.	Biała	11,6 ±0,7
39.	Moskurnia	14,5 ±0,8
40.	Rajsko	9,0 ±0,6
41.	Mrocзки Wielkie	16,9 ±0,8
42.	Danowiec	0,8 ±0,2
43.	Iwanowice	16,3 ±0,8
44.	Szczytniki	22,6 ±1,0
45.	Kalisz Lis	4,8 ±0,4
46.	Kalisz Fabryczna	4,9 ±0,4
47.	Kalisz Poznańska	9,9 ±0,6
48.	Kalisz Warszawska	30,1 ±1,1
49.	Ceków	16,5 ±0,8
50.	Piegonisko Wieś	26,5 ±1,0



Rys. 22. Rozkład stężeń aktywności radonu  $^{222}\text{Rn}$  w powietrzu glebowym w otoczeniu badanych ujęć wody

Średnie stężenie aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w powietrzu glebowym jest równe  $14,1 \text{ kBq} \cdot \text{m}^{-3}$  ze średnią geometryczną i medianą wynoszącymi odpowiednio:  $10,0$  i  $10,3 \text{ kBq} \cdot \text{m}^{-3}$ . Rozkład stężenia aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w powietrzu glebowym ma tylko z dużym przybliżeniem charakter rozkładu logarytmiczno-normalnego.

W tabeli 20 zebrano podstawowe parametry rozkładów badanych radionuklidów.

**Tabela 20. Parametry rozkładów aktywności badanych radionuklidów**

	<b>Stężenie aktywności <sup>222</sup>Rn w wodzie surowej [Bq·dm<sup>-3</sup>]</b>	<b>Stężenie aktywności <sup>222</sup>Rn w wodzie uzdatnionej [Bq·dm<sup>-3</sup>]</b>	<b>Stężenie aktywności <sup>226</sup>Ra w wodzie [mBq·dm<sup>-3</sup>]</b>	<b>Stężenie aktywności <sup>222</sup>Rn w glebie [kBq·m<sup>-3</sup>]</b>
Stężenie minimalne	0,28	0,28	3,22	0,80
Stężenie maksymalne	9,01	5,17	28,5	35,8
Średnia arytmetyczna	4,03	2,61	12,9	14,1
Odchylenie stand. średniej arytmetycznej	2,00	1,28	6,85	10,3
Średnia geometryczna	3,44	2,22	10,3	10,0
Mediana	3,87	2,47	12,2	10,3

W przypadku oznaczeń stężenia aktywności radonu w wodzie uzdatnionej wartości: średniej arytmetycznej, geometrycznej i mediany są do siebie zbliżone, dlatego wartość 2,61 Bq·dm<sup>-3</sup> przyjęto do obliczeń dawki spowodowanej obecnością tego radionuklidu w wodzie przeznaczony do spożycia przez ludzi.



#### 4. Porównanie wyników oznaczeń $^{226}\text{Ra}$ metodą spektrometrii promieniowania $\gamma$ z pomiarami stężenia aktywności tego radionuklidu techniką ciekłej scyntytacji

Niestety, jak wynika z tabeli 11, limity detekcji nawet dla długich czasów pomiaru aktywności tj. 80 000 s i objętości wody 5 dm<sup>3</sup> dla metody spektrometrii  $\gamma$  były wysokie i wynosiły 10 i 17 mBq·dm<sup>-3</sup>, a limity oznaczania z 10% dokładnością ~40 i 90 mBq·dm<sup>-3</sup>, dla  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  odpowiednio. W związku z niskimi stężeniami aktywności  $^{226}\text{Ra}$  w badanych próbkach (mediana 12,2 mBq·dm<sup>-3</sup>) miarodajne wyniki stężeń tą metodą otrzymałam tylko dla kilku ujęć i przedstawiam je w tabeli 21.

**Tabela 21. Porównanie oznaczenia stężenia aktywności  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  metodą spektrometrii promieniowania  $\gamma$  oraz techniką ciekłej scyntytacji**

Nr próbki	Ujęcie wody	Stężenie aktywności $^{226}\text{Ra}$ techniką ciekłej scyntytacji [mBq/dm <sup>3</sup> ]	Stężenie aktywności $^{226}\text{Ra}$ metodą spektrometrii promieniowania $\gamma$ [mBq/dm <sup>3</sup> ]	Stężenie aktywności $^{228}\text{Ra}$ metodą spektrometrii promieniowania $\gamma$ [mBq/dm <sup>3</sup> ]	Stosunek stężeń aktywności $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$
2	Korzeniew	4,6	≤10	18,6	≤2
9	Tłokinia Wielka	11,4	11,0	≤17	~1
10	Opatówek	12,5	19,5	18,1	1,4
26	Koźminek	8,6	13,4	≤17	~1
29	Cienia II	10,8	≤10	24,3	2,3
33	Staw	15,1	10,0	24,3	1,6
36	Zagorzyn	20,3	29,0	≤17	<1
41	Mrocзки Wielkie	12,5	9,3	23,4	1,9
44	Szczytniki	17,9	20,5	≤17	<1

Jak wynika z tej tabeli, wyniki pomiarów stężeń aktywności  $^{226}\text{Ra}$  w wodzie z danego ujęcia dla obydwu metod są do siebie zbliżone, co potwierdza wiarygodność stosowanych technik. W przypadku pomiarów stężenia aktywności  $^{228}\text{Ra}$  wyniki powyżej limitu detekcji uzyskano tylko dla 5 ujęć wód. Otrzymane wartości stężeń aktywności  $^{228}\text{Ra}$  dla tych wód są zgodnie z oczekiwaniem mniejsze od wartości uzyskanych dla 55 ujęć z regionu Sudetów, gdzie otrzymano medianę stężeń aktywności  $^{226}\text{Ra}$  równą  $51 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  oraz  $48 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  dla  $^{228}\text{Ra}$  (Przylibski i in., 2002).

Stosunek stężeń aktywności  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  w rejonie Sudetów wahał się od 0,99 do 2,059; podobnie jak w tej pracy dla kilku ujęć w powiecie kaliskim, w których udało mi się wyznaczyć aktywności obu radionuklidów radu.

Warto zauważyć, że dla regionu Karpat Zewnętrznych w Polsce stężenia aktywności nuklidu  $^{228}\text{Ra}$  w większości zmierzonych próbek wód podziemnych były również niskie, tzn. poniżej stosowanej granicy wykrywalności, tj.  $30 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Walencik i in., 2010). Jednak jak widać z tej tabeli, na podstawie dokładniejszych pomiarów radionuklidu  $^{226}\text{Ra}$  opracowaną przeze mnie metodyką ciekłoscyntylacyjną, można z dobrym przybliżeniem oszacować górną granicę spodziewanych stężeń aktywności  $^{228}\text{Ra}$ . Jest to ważne przy ocenie dawki orientacyjnej spowodowanej obecnością radionuklidów w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi.

## 5. Badanie istnienia korelacji wzajemnych pomiędzy aktywnościami $^{222}\text{Rn}$ , $^{226}\text{Ra}$ i parametrami fizykochemicznymi badanych wód

Do oceny stopnia powiązania badanych zmiennych zastosowano współczynnik determinacji  $R^2$ . Jest on miarą stopnia, w jakim model pasuje do próby. Współczynnik determinacji przyjmuje wartości z przedziału  $[0;1]$ . Dopasowanie modelu jest tym lepsze, im wartość  $R^2$  jest bliższa jedności. Wyraża się on wzorem:

$$R^2 = \frac{\sum_{t=1}^n (\hat{y}_t - \bar{y})^2}{\sum_{t=1}^n (y_t - \bar{y})^2} \quad (23)$$

gdzie:

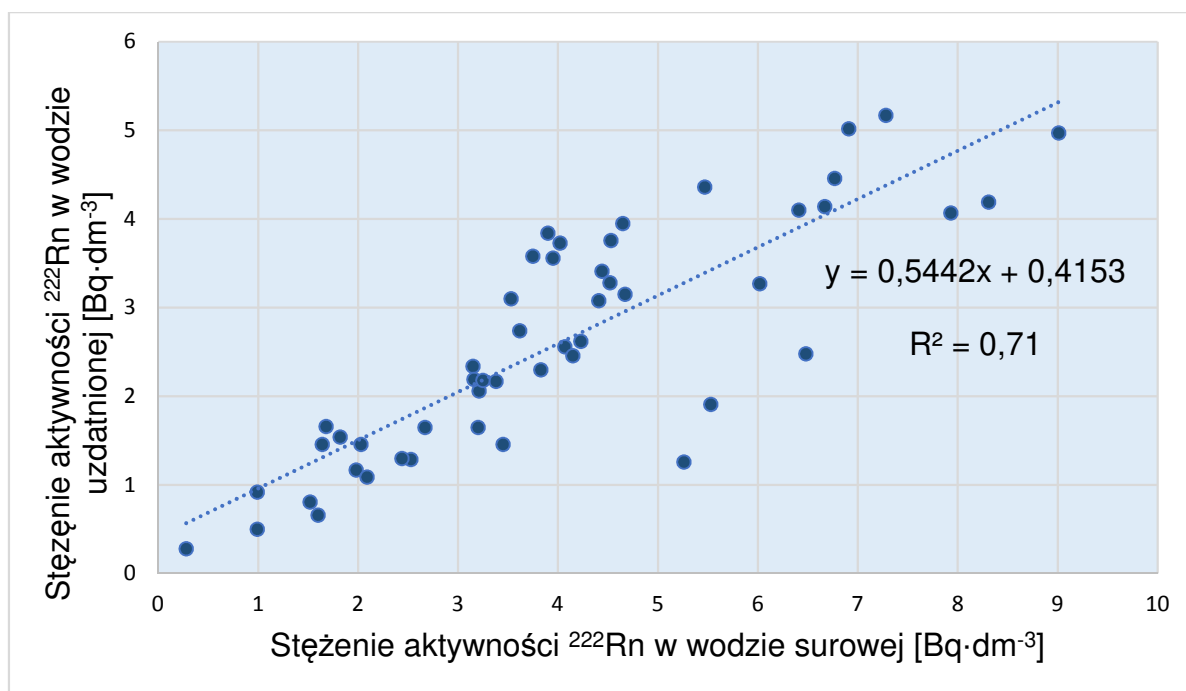
$R^2$  – współczynnik determinacji R-kwadrat,

$y_t$  – rzeczywista wartość zmiennej zależnej (zmierzona),

$\hat{y}_t$  – przewidywana wartość zmiennej zależnej (na podstawie modelu regresji),

$\bar{y}$  – średnia wartość rzeczywistej zmiennej zależnej.

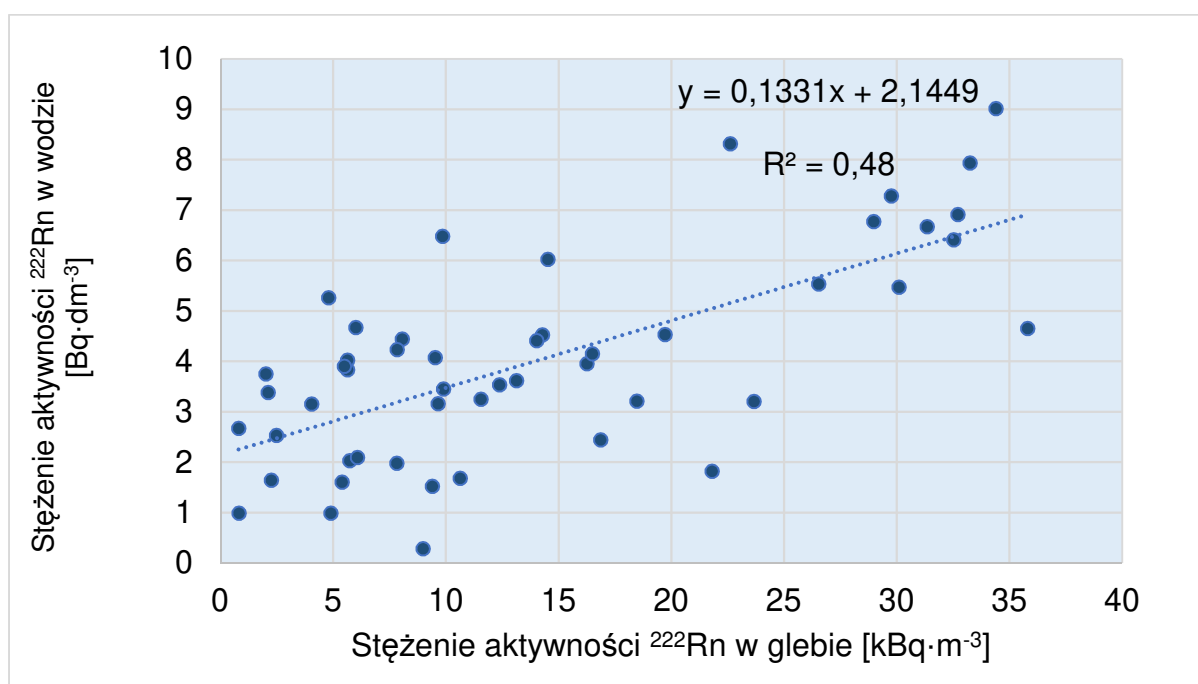
Na rysunku 23 przedstawiono zależność stężenia aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie uzdatnionej od stężenia aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie surowej.



Rys. 23. Zależność stężenia aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie uzdatnionej od stężenia aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie surowej

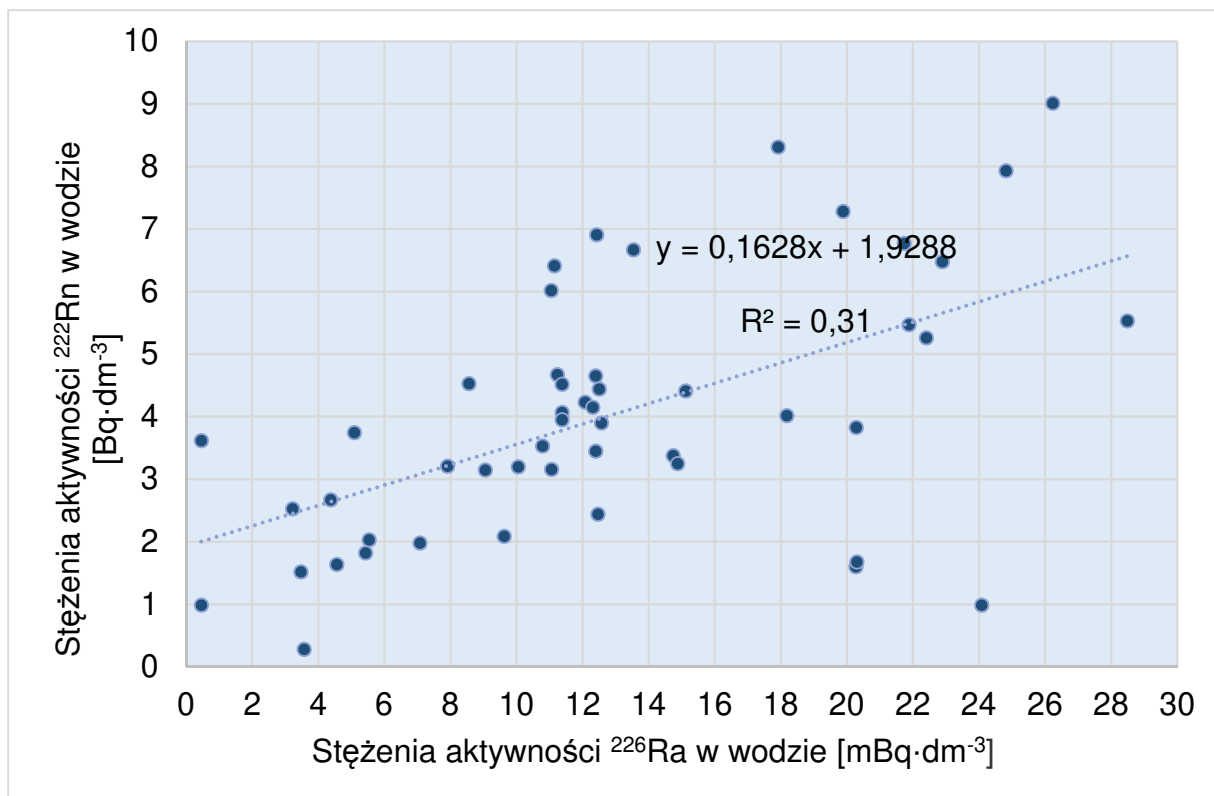
Pomiędzy stężeniem aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie uzdatnionej a stężeniem aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie surowej istnieje wysoki stopień korelacji, co wynika z faktu, że w zdecydowanej większości stacji uzdatniania wód stosuje się te same procesy – napowietrzania oraz filtracji powodujące zmniejszenie stężenia aktywności  $^{222}\text{Rn}$  obecnego w wodzie nawet o 65%.

Również, aczkolwiek słabszą korelację stwierdziłam pomiędzy stężeniem aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie surowej a stężeniem aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w glebie w pobliżu ujęć wodnych (rys. 24). Otrzymałam umiarkowany dodatni związek ( $R^2 = 0,48$ ), chociaż woda podziemna jest pompowana ze zbiorników usytuowanych około 100 m (średnio) poniżej powierzchni ziemi. Można to wytłumaczyć faktem, że większość podziemnych źródeł wody w tym obszarze była wiercona głównie w formacjach geologicznych górnej i środkowej jury oraz pokładach czwartorzędowych o niskich koncentracjach uranu i radu, a zatem o niskim napływie radonu do istniejących podziemnych zbiorników wodnych. Badania stężenia aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w powietrzu glebowym potwierdzają niski poziom tego radionuklidu na analizowanym obszarze, gdzie uzyskano średnią geometryczną wartość równą  $10 \text{ kBq}\cdot\text{m}^{-3}$  (tabela 20).



Rys. 24. Zależność stężenia aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie surowej od stężenia aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w glebie w pobliżu ujęć wodnych

Natomiast zależność stężenia aktywności  $^{222}\text{Rn}$  od stężenia aktywności  $^{226}\text{Ra}$  w wodzie surowej przedstawiono na rysunku 25.



Rys. 25. Zależność stężenia aktywności <sup>222</sup>Rn od stężenia aktywności <sup>226</sup>Ra w wodzie surowej

Pomiędzy stężeniem aktywności <sup>222</sup>Rn a stężenia aktywności <sup>226</sup>Ra w wodzie surowej zaobserwowano najslabszą korelację ( $R^2 = 0,31$ ), co sugeruje, że duży wpływ na stężenie radu w wodach podziemnych ma jego adsorpcja na powierzchniach warstw wodonośnych. Z tego powodu stężenia radu mogą słabo korelować z <sup>222</sup>Rn i nie wykazywać korelacji z całkowitą ilością rozpuszczonych soli, ponieważ największy wpływ na stężenia radu w wodzie miały właściwości fizykochemiczne skał otaczających zbiorniki wodne (Porcelli i in., 2003; Almeida i in., 2004).

Z tych powodów interesujące stało się sprawdzenie innych możliwych korelacji, uwzględniających niektóre parametry fizykochemiczne badanych próbek wody.

Wyniki korelacji wielokrotnej pomiędzy stężeniem aktywności <sup>222</sup>Rn w wodzie surowej a wybranymi parametrami fizykochemicznymi przedstawiono w tabeli 22.

**Tabela 22. Wyniki analizy korelacji wielokrotnej pomiędzy  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie surowej a wybranymi parametrami wody**

<i>Statystyki regresji</i>	
Wielokrotność R	0,952
R kwadrat	0,906
Dopasowany R kwadrat	0,853
Błąd standardowy	0,786
Obserwacje	43

**ANALIZA WARIANCJI**

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Istotność F</i>
Regresja	15	160,300	10,687	17,278	0,000
Reszkowy	27	16,700	0,619		
Razem	42	177,000			

	<i>Współczynniki</i>	<i>Błąd standardowy</i>	<i>t Stat</i>	<i>Wartość-p</i>	<i>Dolne 95%</i>	<i>Górne 95%</i>
Przecięcie	5,952	6,175	0,964	0,344	-6,718	18,623
$^{222}\text{Rn}$ w wodzie uzd., Bq·dm <sup>-3</sup>	0,965	0,152	6,348	<b>8,5E-07</b>	0,653	1,277
$^{226}\text{Ra}$ w wodzie uzd., mBq·dm <sup>-3</sup>	0,228	0,096	2,379	<b>0,025</b>	0,031	0,425
$^{222}\text{Rn}$ w powietrzu gleb., kBq·m <sup>-3</sup>	0,054	0,018	2,960	<b>0,006</b>	0,017	0,091
Odczyn (pH)	-0,749	0,788	-0,950	0,351	-2,366	0,869
Przewodność właściw., uS·cm <sup>-1</sup>	0,004	0,004	1,021	0,316	-0,004	0,012
Twardość, mgCaCO <sub>3</sub> ·dm <sup>-3</sup>	-0,012	0,007	-1,769	0,088	-0,025	0,002
Chlorki, mg·dm <sup>-3</sup>	0,016	0,020	0,835	0,411	-0,024	0,057
Mangan, ug·dm <sup>-3</sup>	-0,008	0,012	-0,650	0,521	-0,032	0,016
Siarczany, mg·dm <sup>-3</sup>	0,003	0,009	0,284	0,778	-0,016	0,021
Fluorki, mg·dm <sup>-3</sup>	0,450	0,731	0,617	0,543	-1,049	1,950
Sód, mg·dm <sup>-3</sup>	-0,001	0,016	-0,071	0,944	-0,033	0,031
Nikiel, ug·dm <sup>-3</sup>	0,048	0,033	1,449	0,159	-0,020	0,116
Miedź, mg·dm <sup>-3</sup>	-1,069	0,837	-1,277	0,212	-2,786	0,648
Kadm, ug·dm <sup>-3</sup>	-0,457	0,317	-1,441	0,161	-1,107	0,194
Ołów, ug·dm <sup>-3</sup>	0,053	0,234	0,226	0,823	-0,428	0,534

Wyniki analizy korelacji wielokrotnych potwierdziły, że stężenia aktywności radonu  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie surowej są powiązane bardzo silną zależnością ze stężeniami aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie uzdatnionej, umiarkowaną zależnością ze stężeniami  $^{222}\text{Rn}$  w powietrzu glebowym i niskim stopniem powiązania ze stężeniami aktywności radu  $^{226}\text{Ra}$  w wodzie. Tylko dla tych trzech zależności otrzymałam wartość  $p < 0,05$ .

Nie uzyskano natomiast korelacji z innymi parametrami (pH, przewodnością elektryczną właściwą, twardością), czy składnikami fizykochemicznymi wody, takimi jak stężenie chlorków, manganu, siarczanów, fluorków, sodu i wybranych metali ciężkich.

## 6. Ocena narażenia radiologicznego mieszkańców Kalisza

Aby ocenić stopień narażenia radiologicznego spowodowanego obecnością radionuklidów w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi należy obliczyć efektywne roczne dawki promieniowania od tych radionuklidów, wyrażane w siwertach. Zgodnie z zaleceniami Dyrektywy Rady Unii Europejskiej 2013/51/EURATOM dawka orientacyjna spowodowana obecnością radionuklidów w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi nie powinna przekraczać wartości 0,1 mSv/rok.

Dawka promieniowania wynikająca ze spożycia wody zawierającej radon  $^{222}\text{Rn}$  obliczona została z zależności (7) i uzyskano:

$$E_{\text{ing}} = 10^{-8} \cdot 2,61 \cdot 60 = 1,57 \cdot 10^{-6} \text{ Sv} = 1,6 \mu\text{Sv}$$

gdzie:

$10^{-8}$  – współczynnik przeliczeniowy dawki dla  $^{222}\text{Rn}$  [ $\text{Sv} \cdot \text{Bq}^{-1}$ ],

2,61 – średnia wartość stężenia aktywności radonu w wodzie uzdatnionej [ $\text{Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ ],

60 – szacowana roczna wielkość wody pobranej do konsumpcji bezpośrednio z kranu (z pominięciem wody przegotowanej, z której usunięto radon – zgodnie z zaleceniem UNSCEAR) [ $\text{dm}^3$ ].

Dawka spowodowana inhalacją radonu  $^{222}\text{Rn}$  znajdującego się w używanej do celów gospodarczych wodzie wyznaczona została na podstawie zależności (8):

$$E_{\text{inh}} = 16,75 \cdot 10^{-9} \cdot 2,61 \cdot 0,1 \cdot 0,4 \cdot 7000 = 12241 \cdot 10^{-9} \text{ Sv} = 12,2 \mu\text{Sv}$$

Dawkę promieniowania wynikającą z obecności radu  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  w wodzie obliczono uwzględniając współczynniki konwersji dawki dla tych radionuklidów i dla osób dorosłych, równe odpowiednio  $2,8 \cdot 10^{-7} \text{ Sv} \cdot \text{Bq}^{-1}$ ,  $6,9 \cdot 10^{-7} \text{ Sv} \cdot \text{Bq}^{-1}$  (WHO, 2017), średnie stężenia aktywności  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  w badanych wodach uzdatnionych (wyliczone z uwzględnieniem redukcji stężenia aktywności radu w wodzie surowej o 23,5%) wynoszące  $9,9 \text{ mBq} \cdot \text{dm}^{-3}$  i  $13,4 \text{ mBq} \cdot \text{dm}^{-3}$  oraz roczne spożycie wody  $730 \text{ dm}^3$ . Przy obliczeniu średniej dla aktywności  $^{228}\text{Ra}$  przyjąłam, że 45 próbek miało aktywność równą limitowi detekcji stosowanej metody tj.  $17 \text{ mBq} / \text{dm}^3$ .

$$E_{\text{Ra-226}} = 2,8 \cdot 10^{-7} \cdot 9,9 \cdot 10^{-3} \cdot 730 = 2,02 \cdot 10^{-6} \text{ Sv} = 2,0 \mu\text{Sv}$$

$$E_{\text{Ra-228}} = 6,9 \cdot 10^{-7} \cdot 13,4 \cdot 10^{-3} \cdot 730 = 6,75 \cdot 10^{-6} \text{ Sv} = 6,8 \mu\text{Sv}$$



Średnia aktywność potasu  $^{40}\text{K}$  w wodzie w Polsce wyznaczono na podstawie średniego stężenia potasu w wodach ze stacji uzdatniania wody w Polsce równego  $2,7 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  (Bartoń i in., 2014):

$$A_{\text{K-40}} = 2,7 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 30,7 \text{ mBq} \cdot \text{mg}^{-1} = 82,89 \text{ mBq} \cdot \text{dm}^{-3}$$

W związku z tym dawka spowodowana jego obecnością w wodzie, obliczona z uwzględnieniem współczynnika konwersji dawki  $6,2 \cdot 10^{-9} \text{ Sv} \cdot \text{Bq}^{-1}$  (Rozporządzenie Ministra Zdrowia, 2005) oraz rocznego spożycia wody  $730 \text{ dm}^3$  wyniesie:

$$E_{\text{K-40}} = 6,2 \cdot 10^{-9} \cdot 82,89 \cdot 10^{-3} \cdot 730 = 3,75 \cdot 10^{-7} \text{ Sv} = 0,4 \text{ } \mu\text{Sv}$$

Dawki efektywne spowodowane obecnością radionuklidów  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{40}\text{K}$  w wodach przeznaczonych do spożycia na badanym obszarze powiatów: kaliskiego i miasta Kalisza zebrano w tabeli 23.

**Tabela 23. Dawki efektywne wynikające z obecności w badanych wodach radionuklidów radonu, radu i potasu**

Radionuklid	Dawka efektywna [ $\mu\text{Sv}$ ]	
$^{222}\text{Rn}$	• wynikająca ze spożycia wody	• spowodowana inhalacją $^{222}\text{Rn}$ z wody
	1,6	12,2
$^{226}\text{Ra}$	2,0	
$^{228}\text{Ra}$	6,8	
$^{40}\text{K}$	0,4	
Suma ze spożycia wody	10,8	
+ inhalacja $^{222}\text{Rn}$ z wody		23,0

Sumaryczna roczna dawka efektywna wynosi  $23 \text{ } \mu\text{Sv}$  i jest zdecydowanie mniejsza od wartości granicznej, określonej w Dyrektywie, a także w następującym po niej Rozporządzeniu Ministra Zdrowia (Rozporządzenie Ministra Zdrowia, 2017), wynoszącej  $0,1 \text{ mSv}$ .

## C. Wnioski

- Opracowano nową metodę oznaczania radu  $^{226}\text{Ra}$  po 6-krotnym zagęszczeniu wody, z limitem detekcji  $1,0 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Metoda polega na ekstrakcji radonu z  $\sim 0,5 \text{ dm}^3$  zatężonej 6-krotnie wody, z pomiarem aktywności z separacją impulsów  $\alpha/\beta$  przenośnym licznikiem scyntylicyjnym Triathler w ciągu 1 godziny. Ta procedura pozwala na oznaczanie niskich stężeń  $^{226}\text{Ra}$  w zakresie od 5 do  $100 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ .
- Średnie stężenia aktywności radionuklidów radonu  $^{222}\text{Rn}$  i radu  $^{226}\text{Ra}$  w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi w powiecie kaliskim i mieście Kalisz były stosunkowo niskie i wynosiły odpowiednio:  $2,61 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$  i  $9,9 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ .
- Średni stosunek aktywności radionuklidów radonu  $^{222}\text{Rn}$  do radu  $^{226}\text{Ra}$  w wodach z sieci wodociągowych w analizowanym obszarze wynosił 260 i był typowy dla tego typu wód w innych rejonach świata.
- Do celów monitoringu  $^{222}\text{Rn}$  i  $^{226}\text{Ra}$ , zgodnie z Dyrektywą Unii Europejskiej 2013/51/EURATOM z dnia 22 października 2013 r. określającą również limity detekcji stosowanych metod pomiarowych, wystarcza ekstrakcja  $^{222}\text{Rn}$  z  $10 \text{ cm}^3$  wody do  $10 \text{ cm}^3$  scyntylicatora. W przypadku oznaczania  $^{226}\text{Ra}$  próbka wody powinna być zatężona przynajmniej 6-krotnie i pomiar należy wykonać 1 miesiąc po zatężeniu wody.
- Dawki wynikające z narażenia na wdychanie radonu wydostającego się z wody w pomieszczeniach są o jeden rząd wielkości wyższe od tych wynikających z obecności radonu w spożywanej wodzie.
- W pilotażowych badaniach równoczesnego oznaczania stężenia aktywności  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  stwierdzono, że stosunki aktywności tych radionuklidów w badanych wodach były w zakresie od  $<1$  do 2,4. Podobne wartości stosunków tych izotopów podano w literaturze dla podziemnych ujęć wody w innych rejonach Polski. Może być to wykorzystane do oceny dawki orientacyjnej zaproponowanej w Dyrektywie UE 2013/51/EURATOM. Przykładowo, jeśli aktywność  $^{226}\text{Ra}$  nie przekracza  $50 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ , można z dużym prawdopodobieństwem założyć, że stężenie aktywności  $^{228}\text{Ra}$  będzie

niższe od wartości pochodnej  $200 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  dla tego radionuklidu. Pozwala to uniknąć czasochłonnego i kosztownego oznaczania stężenia aktywności radionuklidu  $^{228}\text{Ra}$ .

- We wszystkich ujęciach wody na terenie powiatu kaliskiego i Kalisza stężenia aktywności  $^{226}\text{Ra}$  w wodzie uzdatnionej były poniżej  $30 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ .
- Zaobserwowano wysoki stopień korelacji pomiędzy stężeniami aktywności radonu  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie surowej i w wodzie uzdatnionej, co wynika ze stosowania tych samych procesów uzdatniania wody: napowietrzania i filtracji w zdecydowanej większości (>90%) badanych ujęć.
- Stwierdzono umiarkowany stopień korelacji (zależność istotna) pomiędzy stężeniem aktywności radonu  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie surowej a stężeniem aktywności tego radionuklidu w powietrzu glebowym w pobliżu ujęć wodnych. Oznacza to, że pomiary stężenia aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w powietrzu glebowym pozwalają oszacować nie tylko przewidywany poziom aktywności tego radionuklidu w budynkach na badanym obszarze, ale także w przybliżeniu potencjalny zakres jego stężenia w nowych ujęciach wód podziemnych na tym terenie.
- Zaobserwowano niski stopień korelacji (zależność wyraźna) pomiędzy stężeniem aktywności radonu  $^{222}\text{Rn}$  a stężeniem aktywności radu  $^{226}\text{Ra}$  w wodzie surowej.
- Opracowane metodyki pozwolą laboratorium izotopowemu Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej im. Prezydenta Stanisława Wojciechowskiego w Kaliszu ubiegać się o zgodę na wykonywanie badań radioaktywności wody zgodnie z Dyrektywą Rady Unii Europejskiej 2013/51/EURATOM.
- Bardzo niski limit oznaczania radonu w wodzie  $\sim 50 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  pozwoli mi na wykorzystanie opracowanej metody w ramach planowanego po zakończeniu doktoratu rozpoczęcia badań dotyczących stopnia i kinetyki transportu wody z rzeki Prosnicy do wód podziemnych ujęcia wody Lis. Tego rodzaju badania mogą dostarczyć ważnych informacji praktycznych, dotyczących warunków eksploatacyjnych tego najważniejszego ujęcia wody dla mieszkańców Kalisza.

## D. Streszczenie pracy

Wdrożenie w Polsce dyrektywy Rady Unii Europejskiej 2013/51/EURATOM doprowadziło do konieczności przeprowadzenia kompleksowych badań promieniotwórczości wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi, zwłaszcza zawartości radonu  $^{222}\text{Rn}$ , a także radionuklidów radu  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  jako potencjalnych, głównych czynników wpływających na całkowitą dawkę efektywną, spowodowaną występowaniem w wodach naturalnych pierwiastków promieniotwórczych. Zgodnie z zaleceniami tej dyrektywy, dawka orientacyjna spowodowana obecnością radionuklidów w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi nie powinna przekraczać wartości 0,1 mSv/rok.

Zastosowanie nietłotnego, niemieszającego się z wodą roztworu scyntylicyjnego na bazie diizopropylonaftalenu (Ultima Gold F) umożliwiło opracowanie prostej metodyki oznaczania radonu poprzez wydajną jego ekstrakcję z  $\sim 0,5 \text{ dm}^3$  próbek wody do  $20 \text{ cm}^3$  fazy scyntyлятора i pomiar aktywności tego radionuklidu przenośnym przyrządem Triathler z limitem detekcji  $0,006 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Metodę tą zaadoptowano również do oznaczania radionuklidu  $^{226}\text{Ra}$  po 6-krotnym zatężeniu wody przez odparowanie z równoczesnym usunięciem tzw. nadmiarowego radonu. Limit detekcji  $^{226}\text{Ra}$  tą metodą był również bardzo niski  $\sim 1 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ , co pozwoliło na wykrycie tego radionuklidu we wszystkich próbkach badanych wód.

W pracy przedstawiono wyniki oznaczeń stężeń aktywności radonu  $^{222}\text{Rn}$ , oraz radionuklidów radu  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi, a także radonu  $^{222}\text{Rn}$  w powietrzu glebowym w otoczeniu ujęć wodnych na obszarze powiatu kaliskiego oraz miasta Kalisza.

Zmierzone stężenia aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w wodach surowych wahały się w granicach od 0,28 do  $9,01 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ , ze średnią geometryczną równą  $3,44 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ , natomiast w przypadku wód uzdatnionych stężenia radonu były prawie 2-krotnie niższe, w zakresie 0,28– $5,17 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$  ze średnią geometryczną  $2,22 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Zmierzone wartości stężenia aktywności  $^{226}\text{Ra}$  w 50 ujęciach wód powiatu kaliskiego i Kalisza były stosunkowo niskie i wahały się od <LD do  $28,5 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ , ze średnią arytmetyczną i medianą, równymi odpowiednio 12,9 i  $12,2 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Wyniki oznaczania  $^{226}\text{Ra}$  opracowaną metodą porównano z klasyczną procedurą opartą na współstrącaniu radu z siarczanami baru i ołowiu oraz

oznaczeniach spektrometrią  $\gamma$   $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  (w przypadku  $^{228}\text{Ra}$  przez pomiar produktu jego rozpadu –  $^{228}\text{Ac}$ ).

Zaobserwowano słabą korelację między stężeniami  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{222}\text{Rn}$  w próbkach wody surowej ( $R^2 = 0,31$ ) oraz korelację o umiarkowanej sile pomiędzy stężeniem aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie i jego stężeniem w powietrzu gruntowym w otoczeniu ujęć wodnych ( $R^2 = 0,48$ ).

Obliczona średnia roczna dawka efektywna spowodowana obecnością radionuklidów  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{40}\text{K}$  w wodach spożywanych z badanego obszaru jest niewielka i wynosi  $\sim 10 \mu\text{Sv}$ . Dawki wynikające z narażenia na wdychanie radonu wydostającego się z wody w pomieszczeniach są o jeden rząd wielkości wyższe od tych wynikających ze spożycia wody, ale ciągle są około 10 razy niższe od referencyjnej dawki 0,1 mSv.

## E. Abstract

Implementation of the Council of the European Union Directive 2013/51/EURATOM has led in Poland to the necessity to carry out comprehensive studies on the radioactivity of waters intended for human consumption, especially on the content of radon  $^{222}\text{Rn}$  as well as on the radium radionuclides:  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  as potential major factors influencing the total effective dose caused by the presence of radioactive elements in natural waters.

According to the recommendations of the Directive in question, the indicative dose induced by the presence of radionuclides in waters intended for human consumption should not exceed 0.1 mSv per year.

In this dissertation the results of the determination of activity concentrations of radon  $^{222}\text{Rn}$ , as well as radium  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  radionuclides in waters intended for human consumption have been presented. Additionally,  $^{222}\text{Rn}$  in soil gas in the vicinity of the underground water supply sites in the areas of the city of Kalisz and its district has been also measured.

The use of diisopropylnaphthalene-based non-volatile scintillating solution (Ultima Gold F) enabled efficient extraction of radon from  $\sim 0.5 \text{ dm}^3$  water samples to  $20 \text{ cm}^3$  of the scintillator phase and measurement of the activity of this radionuclide with a detection limit of  $0.006 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

The measured activity concentrations of  $^{222}\text{Rn}$  in raw waters ranged from 0.28 to  $9.01 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ , with a geometric mean of  $3.44 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ , while in treated waters the concentrations were almost 2 times lower, from 0.28 to  $5.17 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$  with a geometric mean of  $2.22 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

The concentration of  $3 \text{ dm}^3$  water samples by evaporation to  $\sim 0.5 \text{ dm}^3$ , resulting in the removal of excess radon, allowed for the determination of  $^{226}\text{Ra}$  by measuring the activity concentration of  $^{222}\text{Rn}$ , after the month-long storage of the samples, using low background scintillation counter with  $\alpha/\beta$  pulse separation option. The detection limit of  $^{226}\text{Ra}$  determination by this method was very low, less than  $1 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

The measured values of  $^{226}\text{Ra}$  activity concentration in 50 water supply units of the Kalisz district and of the city of Kalisz were relatively low and ranged from  $<\text{LD}$  to  $28.5 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  with the arithmetic mean of  $12.9 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  and the median of  $12.2 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ , respectively.

The results of this method were compared with classical procedure based on co-precipitation of radium with barium and lead sulphates and  $\gamma$ -spectrometric determinations  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  (for  $^{228}\text{Ra}$  by measuring its decay product –  $^{228}\text{Ac}$ ).

We observed a weak correlation between  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{222}\text{Rn}$  concentrations in raw water samples ( $R^2 = 0.31$ ) and a moderate-strength correlation between the activity concentration of  $^{222}\text{Rn}$  in water and its concentration in soil air in the vicinity of water supply units ( $R^2 = 0.48$ ).

The calculated average annual effective dose due to the presence of radionuclides  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{40}\text{K}$  in the drinking water of the study area is low, and equals to 10  $\mu\text{Sv}$ . Doses resulting from inhalation exposure to radon being released during domestic use of water are one order of magnitude higher than those resulting from water consumption, but still about 10 times lower than the recommended reference dose of 0.1 mSv.

## F. Literatura

- Adamczyk-Lorenc A., 2007. Tło hydrogeochemiczne radonu w wodach podziemnych Sudetów. Rozprawa doktorska. Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wrocław.
- Almeida R.M.R., Lauria D.C., Ferreira A.C., Sracek O., 2004. Groundwater radon, radium and uranium concentrations in Região dos Lagos, Rio de Janeiro State, Brazil. *J. Environ. Radioact.* 73:323–334.
- Auvinen A., Salonen L., Pekkanen J., Pukkala E., Ilus T., Kurttio P., 2005. Radon and other natural radionuclides in drinking water and risk of stomach cancer: A case-cohort study in Finland. *Int. J. Cancer.* 114:109–13.
- Bartoń H., Foltá M., Chłopiczka J., 2014. Kationy wapnia, magnezu, sodu, potasu w wodach domowych Krakowa i z sieci wodociągowych na terenie Polski – ocena pobrania z wodą. *Zakład Bromatologii, Uniwersytet Jagielloński Collegium Medicum, Bromat. Chem. Toksykol.–XLVII.* 3:258–263.
- Bem H., Olszewski M., Kaczmarek A., 2004. Concentration of selected natural radionuclides in the thermal groundwater of Uniejów, Poland. *Nukleonika* 49:1–5.
- Bem H., Bem E.M., 2014a. Ćwiczenia laboratoryjne z zagrożeń radiacyjnych i środowisku i z radioekologii. Wydawnictwo Uczelniane Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej im. Prezydenta Stanisława Wojciechowskiego w Kaliszu, Kalisz.
- Bem H., Bem E.M., Plota U., Stanisławska M., Mazurek D., 2014b. Radon ( $^{222}\text{Rn}$ ) in underground drinking water supplies of the Southern Greater Poland Region. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 299:1307–1312.
- Bem H., Długosz-Lisiecka M., Janiak S., Mazurek D., Szajerski P., 2017. Fast determination of indoor radon ( $^{222}\text{Rn}$ ) concentration by liquid scintillation counting. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 312(2):337–342.



- Bem H., Gašiorowski A., Szajerski P., 2020. A fast method for the simultaneous determination of soil radon ( $^{222}\text{Rn}$ ) and thoron ( $^{220}\text{Rn}$ ) concentrations by liquid scintillation counting. *Sci. Total Environ.* 709:136127.
- Bilska I., Połednik B. i Dudzińska M.R., 2012. Parametry powietrza wewnętrznego a stężenie radonu w klimatyzowanym pomieszczeniu dydaktycznym. (w:) Dudzińska M., Pawłowski A. (red.): *Polska Inżynieria Środowiska: prace*. T. 1, Politechnika Lubelska, Lublin 2012:79–87.
- Cantaloub M.G., 2000. Aqueous-Organic Partition Coefficients for Rn-222 and Their Application to Radon Analysis by Liquid Scintillation Methods. Master's Thesis. Oregon State University. Groundwater Quality Sustainability, Kraków, 12–17 September 2010, [http://www.researchgate.net/publication/35740209\\_Aqueous-organic\\_partition\\_coefficients\\_for\\_Rn-222\\_and\\_their\\_applicationto\\_Radon\\_analysis\\_by\\_liquid\\_scintillation\\_methods](http://www.researchgate.net/publication/35740209_Aqueous-organic_partition_coefficients_for_Rn-222_and_their_applicationto_Radon_analysis_by_liquid_scintillation_methods) 11.05.2020 r.
- Chau N.D., Dulinski M., Jodłowski P., Nowak J., Rozanski K., Słeziak M., Wachniew P., 2011. Natural radioactivity in groundwater – a review. *Isotopes Environ. Health Stud.* 47(4):415–437.
- Chau N.D., Nowak J., Bialic M., Rajchel L., Czop M., Wróblewski J., 2011. New data on the concentrations of natural radionuclides in the water environment of the Kowary region (Sudetes Mountains, West Poland). *Biuletyn - Państwowego Instytutu Geologicznego* 27–34.
- Chau N.D., Kopeć M., Nowak J., 2016. Factors controlling  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  and their activity ratio in groundwater—an application in Polish Carpathian mineral waters. *Geology, Geophysics and Environment* 42(3):337–351.
- Chruścielewski W., Kamiński Z., 1999. Radium and radon in natural underground water supply in the region of Łódź, Poland. *Int. J. Occup. Med. Environ. Health.* 12(3):229–238.

- Council Directive 2013/51/EURATOM, 2013. Council Directive 2013/51/EURATOM of 22 October 2013 laying down requirements for the protection of the health of the general public with regard to radioactive substances in water intended for human consumption. Official Journal of the European Union. L 296/12.
- Currie LA., 1968. Limits for qualitative and quantitative determination—application to radiochemistry. *Anal Chem.* 40:586–593.
- Cwanek A., 2019. Spektrometria jądrowa i spektrometria mas w badaniach skażeń promieniotwórczych próbek biologicznych wybranych rejonów Arktyki Zachodniej. Rozprawa doktorska. Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk, Kraków.
- Gawełek E., Drozdowska B., Fuchs A., 2017. Radon as a risk factor of lung cancer. *Przegląd Epidemiologiczny* 71(1):90-98.
- Girault F., Perrier F., Przylibski T., 2016. Radon-222 and radium-226 occurrence in water: a review. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* 451:131–154.
- Gosink TA., Baskaran M., Hollenan D.F., 1990. Radon in the human body from drinking water. *Health Phys.* 59:919–924.
- Grabowski P., Bem H., 2010a. Determination of  $^{210}\text{Po}$  and uranium in high salinity water samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 286(2):455–460.
- Grabowski P., Długosz M., Szajerski P., Bem H., 2010b. A comparison of selected natural radionuclide concentrations in the thermal groundwater of Mszczonów and Cieplice with deep well water from Łódź city, Poland. *Nukleonika* 55(2):181–185.
- Grabowski P., Bem H., Romer R.L., 2015. Use of radiometric ( $^{234}/^{238}\text{U}$  and  $^{228}/^{226}\text{Ra}$ ) and mass spectrometry ( $^{87}/^{86}\text{Sr}$ ) methods for studies of the stability of groundwater reservoirs in Central Poland. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 303:663–669.
- Harley NH., Chittaporn P., Cook GB., Fisenne IM., 2014. Radon water to air transfer measured in a bathroom in an energy-efficient home with a private well. *Radiat. Prot. Dosimetry* 160(1–3):231–234.

- Himri M., Pastor A., de la Guardia M., 2000. Determination of uranium in tap water by ICP-MS. *Fresenius J. Anal. Chem.* 367:151–156.
- Instytut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk, 2018. Raport z międzylaboratoryjnych pomiarów porównawczych stężenia radonu Rn-222 w wodzie. Laboratorium Ekspertyz Radiometrycznych IFJ PAN, Kraków.
- Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, 2019. Sprawozdanie z pomiarów porównawczych w zakresie oznaczania izotopów H-3, Ra-226, Pu-239 i Am-241 w wodzie oraz Pu-239 i Am-241 w mące i Pu-239 w piasku. Laboratorium Jądrowych Technik Analitycznych. Zakład Badawczy – Centrum Radiochemii i Chemii Jądrowej ICHTJ, Warszawa.
- International Atomic Energy Agency, 2011. Analytical Methodology for the Determination of Radium Isotopes in Environmental Samples, Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 19, IAEA, Vienna.
- Isajenko K., Piotrowska B., Fujak M., Kardaś M., 2012. Atlas Radiologiczny Polski 2011. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
- Isajenko K., Łukaszek-Chmielewska A., Bednarek M., Zielicz A., Smolarkiewicz M., Zwęgliński T., 2016. Zawartość gamma radionuklidów pochodzenia naturalnego i sztucznego w glebach w powiecie puławskim. *Zeszyty Naukowe SGSP* 2016, Nr 60/4/2016.
- Janik M., 2005. Przenikanie radonu z gruntu do budynku. Modelowanie komputerowe i weryfikacja w budynkach mieszkalnych. Raport nr 1966/AP. Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk, Kraków.
- Jia G., Torri G., Magro L., 2009. Concentrations of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{212}\text{Pb}$  in drinking water in Italy. *J. Environ. Radioact.* 100(11):941–949.
- Jobbagy V., Altitzoglou T., Malo P., Tanner V., Hult M., 2016. A brief overview on radon measurements in drinking water. *J. Environ. Radioact.* 173:18-24.
- Karpińska M., Kapała J., Mnich Z., Szpak A. 2010. Radon in drinking water in the Białystok region of Poland. *Nukleonika* 55(2):177–180.

- Kluszczyński D., Tybor-Czerwińska M., Kacprzyk J., Kamiński Z., 2006. Ocena zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych radu  $^{226}\text{Ra}$  i radonu  $^{222}\text{Rn}$  w wodach z ujęć głębinowych pochodzących z okolic Łodzi. Zakład Ochrony Radiologicznej Instytut Medycyny Pracy w Łodzi, Medycyna Pracy 2006; 57(5):451–454.
- Kochowska E, Mazur J, Kozak K, Janik M., 2004. Radon in well waters in the Kraków area. *Isot. Environ. Health Stud.* 40(3):207–212.
- Kowalska A., 2017. Zależność występowania zwiększonych stężeń aktywności izotopów  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  od składu i typu chemicznego wód podziemnych. Rozprawa doktorska. Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wrocław.
- Kozłowska B., Kozak K., 2006. Wybrane metody pomiaru radonu. W: Radon w środowisku życia, pracy i nauki mieszkańców Dolnego Śląska. Red. W. Brząkała, W. Ciężkowski, K. Kaladyn, A. Mikłaszewski, T.P. Przylibski, A. Solecki, B. Wojsztyn. Wrocław: 18–22.
- Kozłowska B., 2009. Promieniotwórczość naturalna wód źródłanych uzdrowisk południowej Polski. Wyd. Uniwersytetu Śląskiego nr 2644, Katowice.
- Kozłowska B., Walencik A., Dorda J., Zipper W., 2010. Radon in groundwater and dose estimation for inhabitants in Spas of the Sudety Mountain area Poland. *Appl. Radiat. Isot.* 68(4–5):854–857.
- Kusyk M., Mamont-Cieśla K., 2002. Radon levels in household water in southern Poland. *Nukleonika* 47(2):65–68.
- Lariviere D., Taylor V.F., Evans R.D., Cornett R.J., 2006. Radionuclide determination in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 61:877–904.
- Lorenc A., Goldsztejn P., 2005. Rozkład stężeń radonu w wodach podziemnych metamorfiku Ladka – Śnieżnika. *Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, Studnia i materiały* nr 113.

- Małecka I., Małecki Z.J., 2017. Prognoza występowania wód termalnych w Kaliszu. *Inżynieria Ekologiczna* 18(4):199–206.
- Mazur J., 2008. Dynamika procesu ekshalacji radonu z gruntu a parametry meteorologiczne i własności gleby. Raport nr 2014/AP. Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk, Kraków.
- Mądrała M., Nowak J., Tarka R., 2003. Analiza zmian wydajności jednostkowych studni na ujęciu Lis-Zadowice dla miasta Kalisza. *Współczesne problemy hydrogeologii*, Tom XI, cz. 2, Gdańsk.
- Mostafa A.M.A, Tamaki K., Moriizumi J. i wsp., 2011. The weather dependence of particle size distribution of indoor radioactive aerosol associated with radon decay products. *Radiat. Prot. Dosim.* 146(1–3):19-22.
- Okubo T., 1990. Radium in oceans and seas. Technical Report Series No 310, The environmental behaviour of radium, Vol. 1, IAEA, Vienna, 429–448.
- Pachocki K., Flakiewicz W., Gorzkowski B., 1998. Radon<sup>222</sup> w wodach głębinowych z terenów województwa płockiego. *Notatki płockie* 43:50–52.
- Pachocki K., Gorzkowski B., Różycki Z., Majle T., 1999. Zawartość radonu w wodzie z ujęć głębinowych gdańskiego regionu hydrogeologicznego. *Roczniki PZH* 50, nr 2, 145–155.
- Pachocki K.A., Gorzkowski B., Różycki Z., Wilejczyk E., Smoter J., 2001. Radon in drinking water from Jelenia Góra. *Roczniki PZH* 52(3):237–246.
- Państwowy Instytut Geologiczny, 2019. Geologia radonu, <http://www.if.pw.edu.pl>, 19.12.2019.
- Państwowy Powiatowy Inspektor Sanitarny w Kaliszu, 2019. Ocena jakości wody, 2019. Obszarowa jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi na obszarze miasta Kalisza w 2018 roku.
- Pawła A., 1995. Zagrożenia i skutki promieniotwórczego skażenia wody. *Ochrona Środowiska* 3(58):23–28.

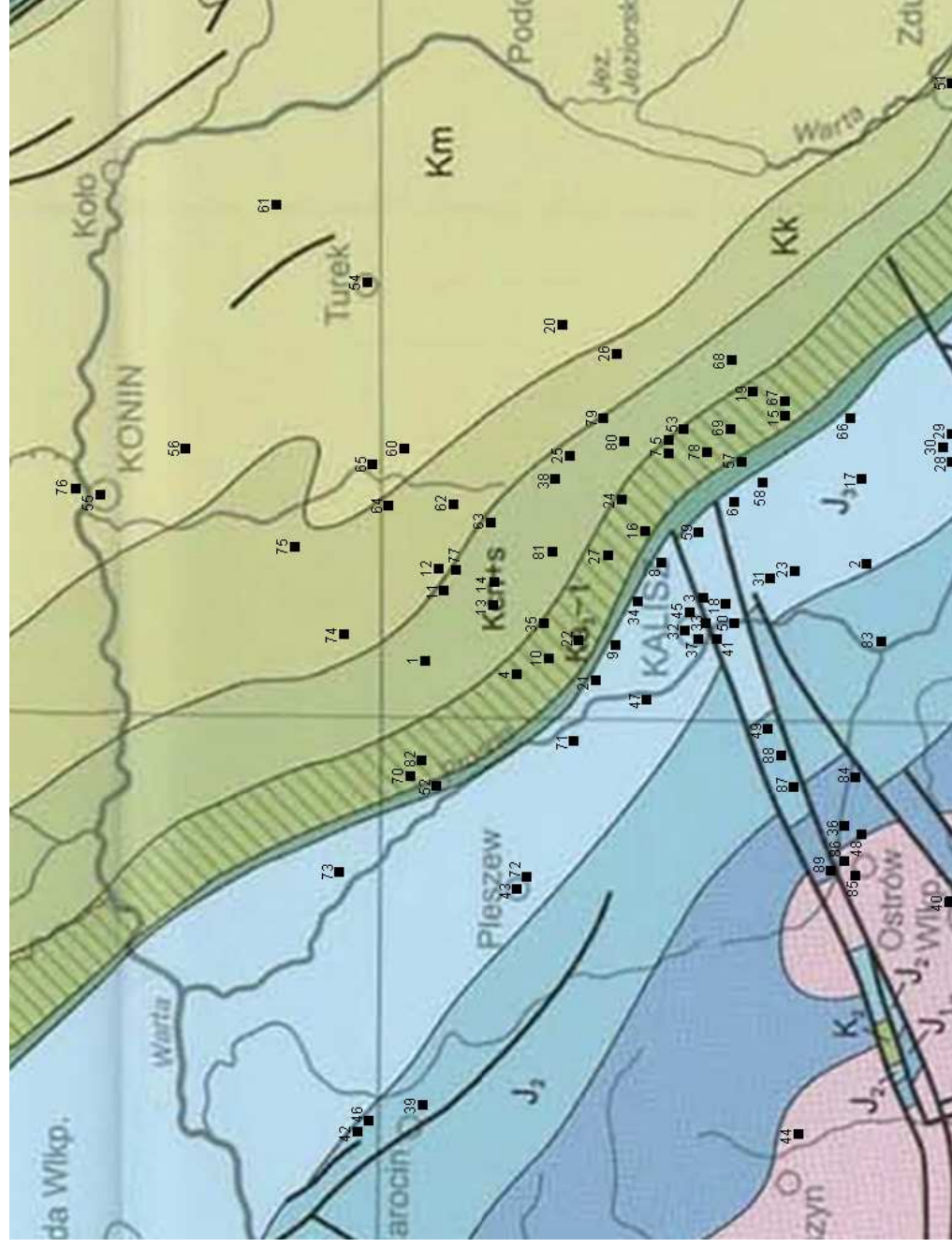
- Pietrzak-Flis Z., Rosiak M.M, Suplińska I., 2001. Daily intakes of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$  and  $^{226}\text{Ra}$  in the adult population of central Poland. *Sci. Total Environ.* 273(1–3):163–169.
- Porcelli D., Swarzenski P.W., 2003. The behavior of U- and Th-series nuclides in groundwater. *Rev. Mineral. Geochem.* 52:317–361.
- Prichard H.W., Gesell T.F., 1977. Rapid measurements of  $^{222}\text{Rn}$  concentrations in water with a commercial liquid scintillation counter. *Health Phys.* 33(6):577–81.
- Przylibski T., Żebrowski A., 1999. Origin of radon in medicinal waters of Łądek Zdrój (Sudety Mountains, SW Poland). *J. Environ. Radioact.* 46:121–129.
- Przylibski T., Dorda J., Kozłowska B., 2002. The occurrence of Ra-226 and Ra-228 in groundwaters of the Polish Sudety Mountains. *Nukleonika* 47(2):59–64.
- Przylibski T., Mamont-Cieśla K., Kusyk M., Dorda J., Kozłowska B., 2004. Radon concentrations in groundwaters of Polish part of the Sudety Mountains (SW Poland). *J. Environ. Radioact.* 75(2):193–209.
- Przylibski T., Gorecka J., Kowalska A., Fijałkowska-Lichwa L., Zagożdżon K., Zagożdżon P., Miśta W., Nowakowski R., 2014.  $^{222}\text{Rn}$  and  $^{226}\text{Ra}$  activity concentrations in groundwaters of southern Poland: New data and selected genetic relations. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 301:757-764.
- Rosiak L., 2003. Badanie przechodzenia  $^{226}\text{Ra}$  z gleby do roślin oraz ocena wchłonięć tego radionuklidu z pożywieniem. Rozprawa doktorska. Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej, Warszawa.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia, 2005. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 18 stycznia 2005 r. w sprawie dawek granicznych promieniowania jonizującego. *Dz. U.* Nr 20, poz. 168.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia, 2017. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *Dz.U.* 2017 poz. 2294.

- Schubert M., Paschke A., Lieberman E., Burnett W.C., 2012. Air–Water Partitioning of  $^{222}\text{Rn}$  and its Dependence on Water Temperature and Salinity. *Environ. Sci. Technol.* 46:3905–3911.
- Skwarzec, B., Strumińska D., Borylo, A., 2001. The Radionuclides  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  and  $^{210}\text{Po}$  in Drinking Water in Gdańsk Agglomeration (Poland). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 250:315–318.
- Softgis, 2017. Studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego miasta Kalisza, Kalisz.
- Starostwo Powiatowe w Kaliszu, 2020. Materiały udostępnione przez Starostwo Powiatowe w Kaliszu, 12.02.2020 r.
- Suleiman A., Funtua I., Dewu B., Adeyemo D., Abafoni J., Garba M., Garba I. , 2013. Activity and Mass Concentration of  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{232}\text{Th}$  in Groundwater around the Zona Uranium Occurrence, Peta Gulf Syncline, Northeast Nigeria. *Int. J. Adv. Earth Sci. Eng.* 2:57-68.
- Suplińska M., Adamczyk A., 2002. Monitoring of radioactive substances in Southern Baltic Sea, bottom sediments and biota, 2001. Report for Helsinki Commission, MORS-PRO 7/2002, 11–13 June 2002, Vilnius.
- Szereg promieniotwórczy, 2020. Radon w szeregu, <http://www.if.pw.edu.pl>, 01.04.2020 r.
- UNSCEAR, 2000a. Sources and Effects of Ionizing Radiation: UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes, UN, Annex B, pt. 157 p. 108.
- UNSCEAR, 2000b. Sources and Effects of Ionizing Radiation: UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes, UN, Annex B, Table 18, p.127.
- Walencik A., Kozłowska B., Dorda J., Zipper W., 2010. Natural radioactivity in underground water from the Outer Carpathians in Poland with the use of nuclear spectrometry techniques. *Nukleonika* 64(4–5):839–843.
- WHO, 2017. Guidelines for Drinking–Water Quality. Radiological aspects. World Health Organization. Geneva.

Zarząd Powiatu Kaliskiego, 2009. Aktualizacja powiatowego programu ochrony środowiska dla powiatu kaliskiego na lata 2009–2012 z uwzględnieniem perspektywy na lata 2013-2016. Zarząd Powiatu Kaliskiego, Kalisz.



# Załącznik 1



Mapa geologiczna obszaru objętego wstępnymi badaniami stężenia aktywności radonu <sup>222</sup>Rn

w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi

