



УДК 543.06:544.58(262.5)

В. Д. Чмыр, канд. биол. наук, с. н. с., **В. Н. Поповичев**, н. с.

Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского Национальной академии наук Украины, Севастополь, Украина

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ УТИЛИЗАЦИИ ^{14}C ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАДИОУГЛЕРОДНОГО МЕТОДА В ГИДРОБИОЛОГИИ

Разработан метод утилизации растворённых соединений угольной кислоты, меченых ^{14}C , основывающийся на осаждении их хлористым барием. Метод позволяет снизить радиоактивность жидких отходов до уровня ниже допустимой концентрации в питьевой воде и минимизировать объём отходов, подлежащих захоронению.

Ключевые слова: радиоуглеродный метод, гидробиология, утилизация радиоактивных веществ

В современной гидробиологии радиоуглеродный метод определения первичной продукции (ПП) органического вещества является одним из основных и наиболее распространённым [1–4, 8, 10]. Однако, в процессе интенсивного использования меченных по углероду (^{14}C) соединений углекислоты для определения ПП и исследования кинетики углерода в организмах и их сообществах образуются значительные объёмы жидких радиоактивных отходов (РАО), которые необходимо утилизировать в соответствии с нормами радиационной безопасности [5, 6]. Согласно современным требованиям [6], жидкие РАО, полученные при работе с радиоизотопами, должны быть преобразованы в твёрдую фазу (отверждены) с использованием цемента (соотношение: 3 массы цемента к 1 массе жидкости) и сдаваться в спецкомбинат на захоронение в виде блоков, заключённых в металлические ёмкости. В итоге общая масса отходов возрастает примерно в 4 раза. Эту трудоёмкую, относительно дорогостоящую и неспецифичную для научной деятельности процедуру можно минимизировать путём осаждения растворённых, меченных по ^{14}C , соединений углекислоты, т.е. провести дезактивацию жидких РАО вплоть до концентраций, не превышающих допустимого уровня в питьевой воде для лиц категории Б (ДКБ), в связи с чем допускается сброс таких вод в хозяйственно-бытовую канализацию [5, 6].

В основу предлагаемого и апробированного нами способа утилизации ^{14}C положена методика полувековой давности, основанная на принципах

классической аналитической и радиационной химии, которая позволяла с помощью торцового газоразрядного счётчика определять исходную активность ^{14}C в рабочих растворах меченых соединений углекислоты, связываемых хлористым барием (BaCl_2) и осаждаемых в виде осадка $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ [2, 4]. Вместе с тем данная методика была продуктом своего времени, возникнув в связи с отсутствием в то время надёжных жидкостно-сцинтилляционных детекторов, позволяющих измерять радиоактивность ^{14}C непосредственно в аликвотах растворов. Однако эта методика включает трудновыполнимые процедуры для больших объёмов жидких РАО, поэтому мы разработали на её основе упрощённый каскадный метод осаждения радиоактивных веществ, концентрируемых в малый объём [7, 9].

Материал и методы. При разработке методики утилизации ^{14}C из растворённых соединений углекислоты материалом служили жидкие РАО, полученные при использовании радиоуглеродного метода в гидробиологических исследованиях. Работы проведены в изотопном отсеке отдела радиационной и химической биологии ИнБИОМ НАНУ. Радиоактивность ^{14}C в пробах из растворов измеряли на жидкостно-сцинтилляционном бета-спектрометре “1219-Rack Beta” с применением сцинтилляционной жидкости “OptiPhase ‘HiSafe’ II” фирмы “LKB Wallac”.

Результаты и обсуждение. Ориентиром для принятия решения о сливе жидких РАО в хозяйственно-бытовую канализацию

служит уровень допустимой концентрации ^{14}C в питьевой воде (рационе) для лиц категории Б (ДКБ). К этой категории относятся лица, которые не работают непосредственно с источниками ионизирующего излучения, но по условиям проживания или размещения рабочих мест могут подвергаться воздействию радиоактивных веществ и других источников излучения, применяемых в учреждении и (или) удаляемых во внешнюю среду [5, 6].

В работах [2, 4] детально описано использование BaCl_2 в методике полного осаждения всех форм углекислоты, представленных в основном карбонатом и бикарбонатом натрия. Поэтому для упрощённой оценки необходимого при осаждении количества BaCl_2 принимаем, что весь минеральный углерод (стабильный ^{12}C) в морской воде содержится в составе карбоната $\text{Na}_2^{12}\text{CO}_3$, молекулярный вес которого равен 106. Принимаем также, что в черноморской воде содержание углерода во всех формах углекислоты может достигать $40 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, отсюда условная максимальная концентрация карбоната: $106 / 12 * 40 = 353 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$. Тогда, в соответствии с уравнением (1), при молекулярном весе BaCl_2 , равном ~ 208 , для связывания $353 \text{ мг Na}_2\text{CO}_3$ понадобится 694 мг BaCl_2 на 1 л морской воды:



Согласно методике [2, 4], полного осаждения взвеси, получаемой в результате этой реакции и состоящей из частиц BaCO_3 , можно добиться путём добавления в пробирку по 3 мл освобождённого от карбонатов раствора NaOH и 30-минутного нагревания их на водяной бане (при закрытых клапанах Бунзена). В результате осадок укрупняется, после чего содержимое пробирок охлаждают до комнатной температуры и фильтруют через плотные мембранные фильтры, радиоактивность которых измеряют с помощью торцового счётчика для последующего построения кривой самопоглощения $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$, необходимой для определения исходной радиоактивности ^{14}C в растворе. Несомненно, что применение такой процедуры для больших объёмов РАО исключено. Доступным представляется осаждение осадка на дне стеклянной ёмкости и слива дезактивированного отстоя с использованием сифона. Для достижения необходимой степени дезактивации ^{14}C в растворе мы исходили из принципа избыточности применяемого при осаждении реактива, и в опытах по отработке упрощённой методики начали с концентрации BaCl_2 , равной $5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, которую в серии опытных склянок увеличивали до $40 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ (табл. 1).

Табл. 1 Дезактивация радиоактивного раствора путём осаждения $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ последовательным добавлением: 1 – хлористого бария (+ BaCl_2); 2 – карбоната натрия (+ Na_2CO_3). Коэффициенты дезактивации: K_1 – после добавления BaCl_2 , K_2 – после добавления Na_2CO_3 , K – итоговый коэффициент

Table 1 Deactivation of radioactive liquid by sedimentation of $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ by successive addition: 1 – (+ BaCl_2); 2 – (+ Na_2CO_3). Deactivation coefficients: K_1 – after addition BaCl_2 , K_2 – after addition Na_2CO_3 , K – total coefficient

Исходная активность, β -частиц/мин/мл	+ BaCl_2 , г/л	Отстой-1, β -частиц/мин/мл	K_1	+ Na_2CO_3 , г/л	Отстой-2, β -частиц/мин/мл	K_2	K	Исходная активность, Бк/мл	Конечная активность, Бк/мл
10993	5	7205	1.5	3	2635	2.7	4.2	183	44
11771	10	5556	2.1	6	1735	3.2	6.8	196	29
11409	20	4300	2.7	12	979	4.4	11.7	190	16
11198	40	4059	2.8	24	768	5.3	14.6	187	13

Несмотря на использование значительных концентраций BaCl_2 , радиоактивность отстоя после осаждения в течение суток оказалась ниже исходной (коэффициент дезактивации K_1) лишь в $K_1 = 1.5 - 2.8$ раза (см. табл. 1). Для получения более полного осаждения в те же сосуды добавили соответствующее количество Na_2CO_3 с тем, чтобы связать находящийся в растворе избыточный BaCl_2 . После перемешивания и отстаивания в течение суток радиоактивность жидкой фазы раствора (отстоя) снизилась ещё в $K_2 = 2.7 - 5.3$ раза, а в целом за две процедуры осаждения – в $K = 4.2 - 14.6$ раз. Результаты опыта свидетельствуют о том, что остающиеся во взвешенном состоянии частицы $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ при повторении процедуры осаждения вовлекаются в этот процесс и осаждаются вместе с новыми порциями осадка. При необходимости процедура осаждения может быть повторена несколько раз путём последовательного добавления в ёмкость с отходами новых порций BaCl_2 и Na_2CO_3 , перемешивания раствора, его отстоя и последующего слива жидкости с осадка (декантация).

Реально (проверено практикой [7, 9]), для осаждения каскадным методом соединений углекислоты, меченных по ^{14}C , можно рекомендовать последовательное добавление равных 100-граммовых порций BaCl_2 и Na_2CO_3 на 10 л жидких РАО с перемешиванием после добавления каждого реагента, затем суточным

осаждением взвеси с последующей декантацией отстоя.

Как пример балансового учёта используемого в работах радионуклида ниже приводятся данные двукратной каскадной процедуры дезактивации жидких РАО, полученных в результате проведения экспериментов с использованием ^{14}C по изучению кинетики углерода в планктонном сообществе. Всего израсходовано 48 мл рабочего раствора ^{14}C с исходной удельной активностью $187500 \text{ Бк} \cdot \text{мл}^{-1}$ и суммарной активностью 9 МБк. В итоге получены следующие компоненты РАО:

- 1) 2 л сцинтилляционной жидкости, использованной при измерении радиоактивности ^{14}C , с удельной активностью $0.15 \text{ МБк} \cdot \text{л}^{-1}$ и суммарной активностью 0.30 МБк;
- 2) 1 кг твёрдых РАО с удельной активностью $0.20 \text{ МБк} \cdot \text{кг}^{-1}$ и суммарной активностью 0.20 МБк;
- 3) 50 л жидких (водных) РАО с удельной активностью $0.17 \text{ МБк} \cdot \text{л}^{-1}$ и суммарной активностью 8.50 МБк.

После двукратного каскадного осаждения радиоактивных соединений углекислоты в составе жидких отходов получено 48 л отстоя с низкой удельной радиоактивностью ($r_{\text{кон}}$) – в 6.3 раза ниже уровня ДК_Б и суммарной активностью ($\sum R_{\text{кон}}$) – 0.230 МБк, а также 2 л осадка с удельной активностью $4.135 \text{ МБк} \cdot \text{л}^{-1}$ и суммарной активностью 8.270 МБк (табл. 2).

Табл. 2 Результаты дезактивации жидких РАО путём двукратного каскадного осаждения соединений углекислоты хлористым барием (BaCl_2) и содой (Na_2CO_3). $R_{\text{исх}}$ – исходная радиоактивность, $r_{\text{исх}}$ – удельная исходная радиоактивность, $R_{\text{кон}}$ – конечная радиоактивность, $r_{\text{кон}}$ – удельная конечная радиоактивность, K – коэффициент дезактивации

Table 2 Results of deactivation of the liquid radioactive waste products by double cascade sedimentation of the carbonic acid combinations by BaCl_2 and Na_2CO_3 . $R_{\text{исх}}$ – initial radio-activity, $r_{\text{исх}}$ – specific initial radio-activity, $R_{\text{кон}}$ – final radio-activity, $r_{\text{кон}}$ – specific final radio-activity, K – deactivation coefficient

№ ёмкости	Объём отходов, л	$R_{\text{исх}}$, кБк	$r_{\text{исх}}$, Бк/мл	Отстой, л	$R_{\text{кон}}$, кБк	K	$r_{\text{кон}}$, Бк/мл
1	5	170	34	4.8	4.2	38.9	0.9
2	5	355	71	4.8	10.1	33.8	2.1
3	5	435	87	4.8	14.5	28.9	3.0
4	5	600	120	4.8	16.6	34.7	3.5
5	10	5600	560	9.6	144.0	37.3	15.0
6	20	1340	67	19.2	40.3	31.9	2.1
Сумма (Σ)	50	8500		48.0	229.7		
Для всего объёма (50 л)			170			35.4	4.8

При средней исходной удельной радиоактивности ($r_{\text{исх}}$) отходов равной $170 \text{ Бк} \cdot \text{мл}^{-1}$, конечная удельная радиоактивность ($r_{\text{кон}}$) отстоя, полученного после осаждения в шести ёмкостях, объёмом от 5 до 20 л, составила от 0.9 до $15.0 \text{ Бк} \cdot \text{мл}^{-1}$. Удельная активность жидких РАО после двукратного каскадного осаждения взвеси уменьшилась в отдельных ёмкостях в 28.9 - 38.9 раз (в среднем для всего объёма $K = 35.4$), достигнув средней удельной активности $4.8 \text{ Бк} \cdot \text{мл}^{-1}$, что для ^{14}C примерно в

6 раз ниже означенного уровня ДК_Б в питьевой воде [5, 6].

Заключение. Таким образом, разработанный и апробированный нами метод каскадного осаждения соединений углекислоты, меченных по ^{14}C , позволяет снизить радиоактивность жидких отходов до уровня допустимой концентрации (и ниже) в питьевой воде (ДК_Б) для группы лиц категории Б, который, согласно НРБУ-2000, равен $0.03 \text{ МБк} \cdot \text{л}^{-1}$ ($30 \text{ кБк} \cdot \text{л}^{-1}$, $30 \text{ Бк} \cdot \text{мл}^{-1}$ или $1800 \beta\text{-частиц} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{мл}^{-1}$).

1. Винберг Г. Г. Первичная продукция водоёмов. – Минск: АН БССР, 1960. – 329 с.
2. Винберг Г. Г., Калер В. Л. Сравнительное исследование первичной продукции планктона радиоуглеродным и кислородным методами. – М.: Докл. АН СССР. – 1960. – **130**, № 2. – С. 446 – 449.
3. Кузнецов С. И. Использование радиоактивной углекислоты для определения сравнительной величины фотосинтеза и хемосинтеза в ряде озёр различных типов / Изотопы в микробиологии: Тр. совещания по применению меченых атомов в биологии. – М.: Изд. АН СССР, 1955. – С. 126 – 135.
4. Методическое пособие по определению первичной продукции органического вещества в водоёмах радиоуглеродным методом. – Минск: Белгосуниверситет, 1960. – 26 с.
5. Нормы радиационной безопасности НРБ-76/87 и Основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений ОСП-72/87/Минздрав СССР. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 160 с.
6. Норми радіаційної безпеки України НРБУ-2000.– Київ: МОЗ України, 2000. – 121 с.
7. Поповичев В. Н., Чмыр В. Д. Дезактивация жидких радиоактивных отходов при использовании меченных по ^{14}C соединений углекислоты // Радіобіологічні та радіоекологічні аспекти Чорнобильської катастрофи / Тези доп. Міжнародн. конф., м. Славутич, 11 – 15 квітня 2011 р. – Славутич: Фітосоціоцентр, 2011. – С. 141.
8. Сорокин Ю. И. О применении радиоактивного углерода ^{14}C для изучения продуктивности водоёмов. – Тр. Всесоюз. гидробиол. общ. – 1956. – **7**. – С. 271 – 276.
9. Чмыр В. Д., Поповичев В. Н. Применение методов аналитической химии для дезактивации радиоактивных отходов при использовании меченных по углероду соединений углекислоты // Методи хімічного аналізу / Третій міжнародн. симп.: Праці та повід. (27 – 30 травня 2008 р.). – Севастополь, 2008. – С. 71.
10. Steemann-Nielsen E. The use of radio-active carbon (C^{14}) for measuring organic production in the sea // J. du Conseil. – 1952. – **18**. – P. 117 – 140.

Получено 18 июля 2011 г.

Методичні особливості утилізації ^{14}C при використанні радіовуглецевого методу в гідробиології. В.Д. Чмыр, В.М. Поповичев. Розроблено метод утилізації розчинених з'єднань вугільної кислоти, мічених ^{14}C , що ґрунтується на осадженні їх хлористим барієм. Метод дозволяє знизити радіоактивність рідких відходів до рівня нижче припустимої концентрації в питній воді й мінімізувати обсяг відходів, що підлягають похованню.

Ключові слова: радіовуглецевий метод, гідробиологія, утилізація радіоактивних речовин

Methodical aspects of the ^{14}C utilization at the use of radiocarbon technique in hydrobiology. V.D. Tchmyr, V.N. Popovichev. The method for disposal of dissolved compounds of carbonic acid spiked with ^{14}C was developed, which is based on the precipitation of barium chloride. The method allows to reduce the radioactivity of liquid waste to level below the allowable concentration in drinking water and minimize the amount of waste going to landfill.

Key words: Radiocarbon method, hydrobiology, utilization of radioactive substances