

Zu den wichtigsten Parametern bei der Kontrolle der Umweltradioaktivität zählt die Aktivitätskonzentration von Strontium-90 (^{90}Sr , Halbwertszeit: 28,6 Jahre). Dieses entsteht bei atomaren Spaltprozessen z. B. im Kernreaktor als ein künstliches langlebiges Radionuklid neben Cäsium-137 (^{137}Cs , Halbwertszeit: 30,2 Jahre).

Bei ^{90}Sr handelt es sich um einen Beta-Strahler: Ein ^{90}Sr Atom wandelt sich durch die Abgabe eines Elektrons hoher Energie (Beta-Teilchen) in ein Atom des sogenannten Tochternuklids Yttrium-90 (^{90}Y) um. ^{90}Y zerfällt schließlich unter Abgabe eines weiteren Beta-Teilchens in Zirkon-90, welches stabil ist.

Ein erheblicher Teil der Wärmeentwicklung ist bei abgebrannten Brennstäben aus Kernreaktoren auf den Beta-Zerfall von ^{90}Sr und ^{90}Y , die im sog. radioaktiven Gleichgewicht stehen, zurückzuführen. Das macht die Lagerung verbrauchter Brennstäbe unter Wasser in Abklingbecken zwecks Kühlung notwendig. Die Zerfallswärme von ^{90}Sr wurde in der ehemaligen Sowjetunion bei sogenannten Radionuklidbatterien für die Elektrizitätsversorgung in abgelegenen Gebieten verwendet. Nicht entsorgte Radionuklidbatterien haben dort schon zu erheblichen Strahlenschäden an Personen geführt [1].

Heute in hessischen Umweltproben nachweisbares ^{90}Sr stammt vorwiegend aus den oberirdischen Atombombenversuchen der sechziger Jahre. Beim Reaktorbrand in Tschernobyl (1986) wurde vergleichsweise wenig ^{90}Sr großräumig freigesetzt (vgl. Abb. 1). Im Vergleich dazu war die ^{137}Cs Tageszufuhr in Deutschland nach dem Reaktorunfall zeitweise ähnlich hoch wie zur Zeit der oberirdischen Atombombenversuche. Anorganische Strontiumverbindungen sind im Gegensatz zu Cäsiumverbindungen schwerer flüchtig. Deshalb wurde bei dem Graphitbrand im Reaktor von Tschernobyl deutlich weniger ^{90}Sr freigesetzt als bei den extrem hohen Temperaturen der oberirdischen Atombombenexplosionen.

^{90}Sr in der Umwelt ist besonders problematisch, weil Strontium als Erdalkalimetall (2. Hauptgruppe Periodensystem) chemisch dem in der Natur allgegenwärtigen Ca sehr ähnlich ist, und so auch radioaktives ^{90}Sr anstelle von natürlichem Ca in die Knochen von Säugetieren eingebaut werden kann. Aufgenommenes ^{90}Sr wird somit auch im menschlichen Organismus angesammelt, wodurch sich eine lebenslange Exposition ergibt, die mit der sogenannten Folgedosis erfasst wird. Es ist deshalb notwendig, dass die ^{90}Sr Aktivitätskonzentration in Umweltbereichen auf den Expositionspfaden, also den Wegen, auf denen ^{90}Sr zum Menschen gelangt, besonders genau beobachtet wird.

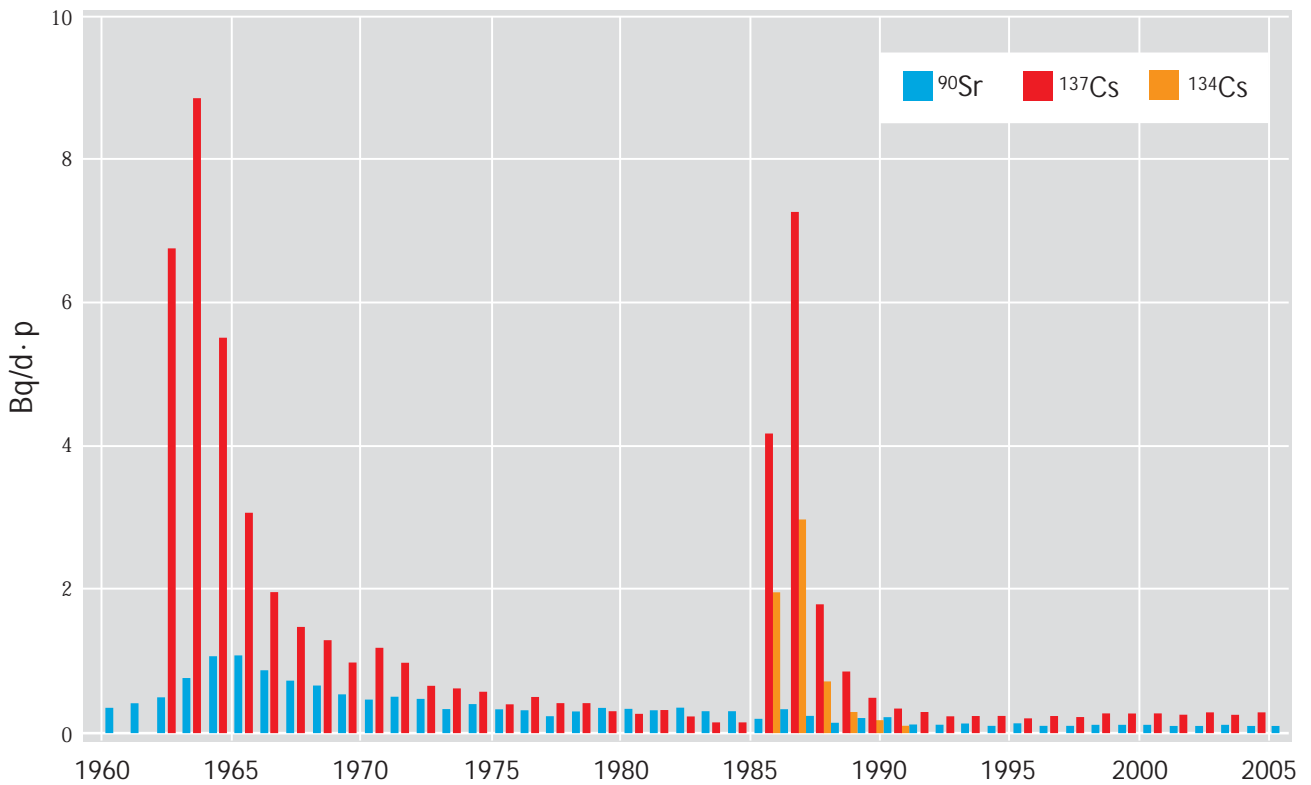


Abb. 1: Tageszufuhrwerte künstlicher Radionuklide in Becquerel pro Tag und Person (Bq/d·p) mit der Gesamtnahrung in Deutschland (Jahresmittelwerte: 1960–2005) [2].

1 Hessische Messdaten (HLUG) von ⁹⁰Sr-Aktivitätskonzentrationen für ausgewählte Umweltproben

Das HLUG untersucht folgende Umweltmedien: Wasser (Fließgewässer, stehende Gewässern, Grund- und Trinkwasser), Fisch, Boden, (Weide-)Futterpflanzen, Milch und Lebensmittel pflanzlicher Herkunft.

Tab. 1: ⁹⁰Sr Aktivitätskonzentrationen in Milli-Becquerel pro Kilogramm (mBq/kg) für wichtige Medien des Weide-Kuh-Milch Pfades (2006)

Umweltbereich	Aktivitätskonzentration [mBq/kg]	
	untere Grenze Messort	obere Grenze Messort
Boden	140 Pfungstadt	1200 Weilburg
Weide-und Wiesenbewuchs	80 Schenklingfeld	950 Bad König
Milch	10 Biblis	50 Bad Schwalbach

Damit werden die wesentlichen Expositionspfade über festgelegte Messprogramme im Rahmen des Strahlenschutzvorsorgegesetzes und der Umgebungsüberwachung des KKW Biblis nach Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung Kerntechnischer Anlagen (REI) überwacht. Ein solcher Expositionspfad kann z. B. der Weide-Kuh-Milch Pfad sein.

Boden

Der Boden ist der wichtigste Ausgangspunkt für den Transfer von Radionukliden in die Nahrungskette. Untersuchungen haben ergeben, dass etwa 60 %–70 % an eventuell vorhandenem ⁹⁰Sr sich in den ersten 5 cm des (ungepflügten) Bodens befinden. Unterhalb von etwa 20 cm ist keine Belastung mehr feststellbar [13].

Weide-/Futtergras

Aufgrund des Stoffwechsels der Pflanzen findet ein Transfer von ^{90}Sr aus dem Boden in den Weide- und Wiesenbewuchs statt. Der Transfer von ^{90}Sr vom Boden in die Pflanze ist von zahlreichen Faktoren abhängig, wie z. B. Bodenart, Düngung der Böden oder Art der Pflanze. Über das Futtergras auf der Weide gelangt schließlich das ^{90}Sr über die Kuh in die Milch.

Milch

Abb. 2 zeigt die ^{90}Sr Aktivität für südhessische Milchproben von 1963–2005, wobei der Probenahmeort (1989) einmal geändert wurde. Der zeitliche Verlauf der ^{90}Sr Aktivitätskonzentration in diesen Milchproben ähnelt dem Verlauf für die ^{90}Sr Aufnahme/Tag aus der Gesamtnahrung (Abb. 1). Auch hier zeigen sich einerseits Spitzenwerte Anfang der sechziger Jahre als Folge der oberirdischen Atombombenversuche und andererseits geringe Auswirkungen des Reaktorunfalls von Tschernobyl auf die ^{90}Sr Aktivitätskonzentration. Heute sind diese Aktivitäten in hessischer Kuh-Milch auf ca. 2 % der Werte von 1963 abgefallen. In der Milch selbst meidet ^{90}Sr das Fett. Deshalb befindet sich in Butter und

Rahm weniger ^{90}Sr als z. B. in der Magermilch. Bei der Käseherstellung verbleibt Strontium im Kasein (ausgefälltes Milcheiweiß), während Cäsium vorwiegend in die Molke geht [4].

Gewässer

Ein weiterer wichtiger Umweltbereich ist Wasser als Grundlage des Lebens. Für Wasser aus Fließgewässern, stehenden Gewässern sowie Grund- und Trinkwasser lagen alle ^{90}Sr Messwerte für 2006 in Hessen unterhalb der gesetzlichen Nachweisgrenze ($< 20 \text{ mBq/l}$).

Fisch

Es ist zu beachten, dass durch Anreicherung die ^{90}Sr Aktivitätskonzentration in Süßwasserlebewesen um mehr als das 1 000-fache größer sein kann als im Wasser selbst [4]. Deshalb untersucht das HLUg auch regelmäßig Fischproben, in denen vorwiegend ^{90}Sr Aktivitätskonzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze gefunden werden. Für zwischen 1999 und 2006 untersuchte hessische Fischproben erreichten die ^{90}Sr Aktivitätskonzentrationen bis zu 180 mBq/kg (Frischmasse). Auch das dort nachgewiesene ^{90}Sr

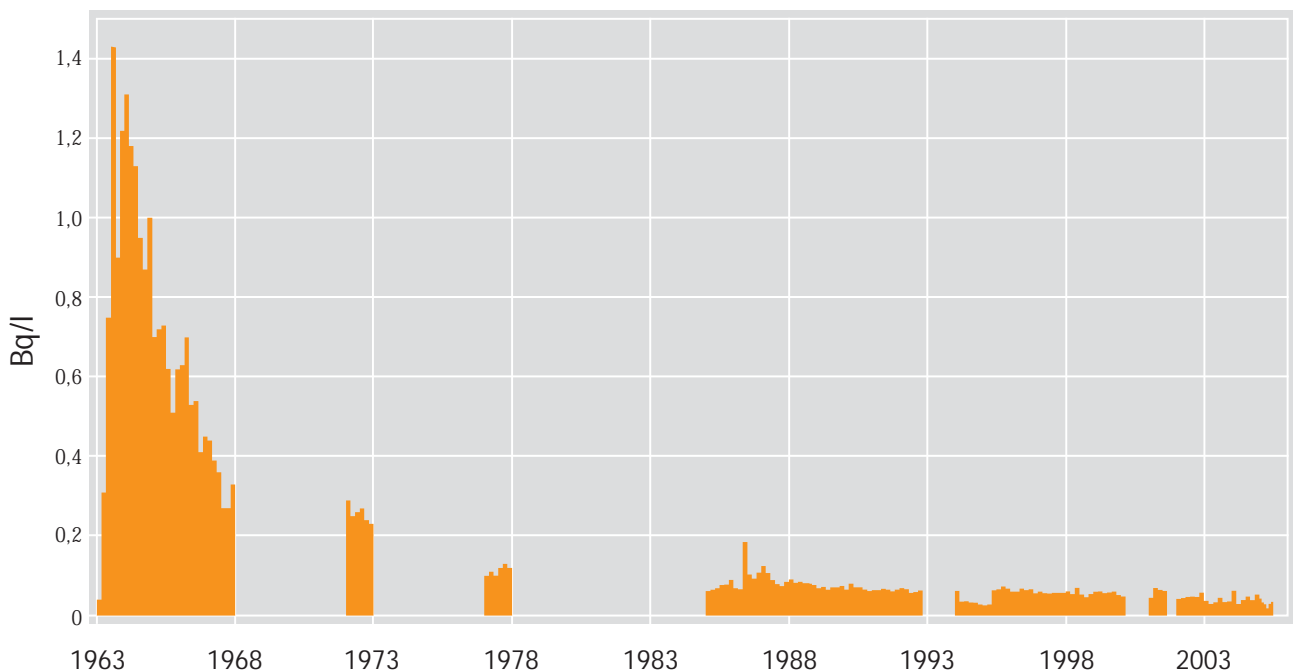


Abb. 2: ^{90}Sr Konzentrationen in Becquerel pro Liter (Bq/l) in südhessischen Kuh-Milchproben (2-Monatsmittelwerte: 1963–88 Wiesbaden Delkheim, ab 1989: Bad Schwalbach) [3].

stammt zur Hauptsache aus den oberirdischen Atom-bombenversuchen von vor über 40 Jahren.

Nahrungsmittel pflanzlicher Herkunft

Pflanzliche Nahrungsmittel sind besonders wichtig, da sie ein Hauptbestandteil unserer Ernährung sind. Diese werden entsprechend ihrer Erntereife während der Vegetationsperiode von Mai bis Oktober durch das HLUG beprobt (Tab. 2). Hier bewegen sich die gemessenen Werte in Abhängigkeit von der Pflanzenart und Standort zwischen einigen mBq bis zu einigen hundert mBq/kg Frischmasse.

Tab. 2: Ausgewählte ⁹⁰Sr-Messdaten (2006) für in Hessen angebaute pflanzliche Nahrungsmittel

Umweltbereich	Aktivitätskonzentration [mBq/kg]	
	untere Grenze Messort	obere Grenze Messort
Blattgemüse	80 Griesheim	540 Kassel
Getreidekörner	40 Biblis	150 Gernsheim
Kartoffel	20 Pfungstadt	50 Schöffengrund

2 Abschätzung der aktuellen Strahlenbelastung durch ⁹⁰Sr am Beispiel pflanzlicher Nahrungsmittel

Die Strahlenbelastung durch ⁹⁰Sr für den Menschen infolge des Verzehrs (Ingestion) von pflanzlichen Lebensmitteln lässt sich abschätzen. Für diesen Fall wird die Strahlenbelastung durch die sogenannte Ingestions-Dosis beschrieben. Die Ingestions-Dosis bei Aufnahme eines definierten Radionuklids mit der Nahrung ist proportional zu dessen Aktivität. Der Proportionalitätsfaktor ist der Ingestions-Dosiskoeffizient. Bei der dargestellten Beispielrechnung wird eine Aktivitätskonzentration von 1 Bq/kg angenommen (sog. konservative Schätzung). Die tatsächlichen Aktivitätskonzentrationen liegen deutlich unter diesem Wert (siehe Tab. 2).

Tab. 3 zeigt die geschätzte jährliche effektive Ingestionsdosis für ⁹⁰Sr bei Säuglingen (< 1 J.), Heranwachsenden (12–7 J.) und Personen nach Abschluss des Wachstums (> 17 J.) infolge des Verzehrs von pflanz-

lichen Lebensmitteln. Die Ingestions-Dosiskoeffizienten reduzieren sich vom Säuglingsalter bis zum Erwachsenenalter auf etwa ein Zehntel. Damit ist verbunden, dass die Dosisbelastung für Heranwachsende durch ⁹⁰Sr bei einer ähnlichen Menge verzehrter pflanzlicher Nahrung etwa dreimal so hoch wie für Erwachsene ist. Ein wesentlicher Grund dafür ist, dass bei Heranwachsenden durch den Knochenaufbau erheblich mehr ⁹⁰Sr (wegen der chemischen Ähnlichkeit mit Ca) im Körper verbleibt als bei Erwachsenen. Zur Bewertung der Zahlen in Tab. 3 hier noch einige typische Beispiele, die im Rahmen der üblichen zivilisatorischen Strahlenbelastung auftreten können:

- Röntgenaufnahme Brustkorb: 35 µSv
- Röntgenaufnahme Zahn: 7 µSv
- Flug (einfach): Frankfurt – Mallorca: 6 µSv
- Flug (einfach): Frankfurt – New York: 50 µSv

Tab. 3: Effektive Dosis in Mikro-Sievert (µSv) auf Grund der Ingestion von ⁹⁰Sr mit pflanzlicher Nahrung pro Jahr für Personen unterschiedlicher Altersstufen in Deutschland

Lebensalter [Jahre]	Menge verzehrter pflanzlicher Nahrung [kg pro Jahr] [5]	Dosiskoeffizient für Ingestion [µSv/Bq] [6]	Dosis aufgrund des Jahresverzehrs [µSv]
< 1	75	0,230	17
12–17	271	0,080	22
> 17	253	0,028	7

Die mittlere Dosis pro Jahr aufgrund natürlicher Strahlung beträgt für eine erwachsene Person in Deutschland 2 mSv, wovon 0,3 mSv auf die Ingestion natürlicher Radionuklide zurückzuführen sind.

3 Verschiedene Methoden der ^{90}Sr -Analytik in Umweltproben

Im Unterschied zu Gamma-Strahlung ist Beta-Strahlung nicht durch diskrete Energielinien charakterisiert und wird durch Materie wesentlich stärker absorbiert. Daher können zur Einzelbestimmung von gamma-strahlenden Nukliden die Umweltproben meist ohne aufwendige Probenaufbereitung direkt durch einen sog. Gammadetektor vermessen werden. Hingegen ist für Beta-Strahler (und auch Alpha-Strahler) in dem für Umweltproben üblichen Low Level Bereich (= Bereich niedriger Aktivitätskonzentrationen) noch nicht einmal eine grobe Abschätzung der Aktivitätskonzentration ohne die verhältnismäßig aufwendige Isolierung des Einzelnuklids (z. B. ^{90}Sr) aus dem Probenmaterial möglich.

Es kommen drei Methoden für die Isolierung von ^{90}Sr aus Umweltproben in Frage:

- Fällungsmethode
- Flüssig/Flüssig Extraktion
- Flüssig/Fest Extraktion

Nach der Isolierung wird ein Messpräparat erzeugt, dessen Beta-Aktivität vermessen werden kann.

Fällungsmethode

Diese Methode wird für Umweltproben (z. B. Milch) bereits seit mehreren Jahrzehnten eingesetzt. Sie gilt als sehr zuverlässig. ^{90}Sr wird dabei zusammen mit dem als Träger zugesetzten natürlichen Sr-Isotop über mehrere Fällungsschritte von evt. störenden anderen Nukliden getrennt und schließlich z. B. in einem SrCO_3 Präparat oder indirekt über ein Yttriumoxalat Präparat (Tochternuklid ^{90}Y) vermessen. Im HLUG in Darmstadt erfolgte die ^{90}Sr Bestimmung bisher nach dieser Fällungsmethode [7]. Nachteile sind jedoch insbesondere ein Einsatz von größeren Mengen sehr aggressiver Chemikalien, z. B. konzentrierter H_2SO_4 , konzentrierter HNO_3 und anderer toxischer Stoffe, z. B. Chrom(VI)-Verbindungen. Weiterhin ist diese Methode mit zahlreichen Fällungs-

und Filtrationsschritten verbunden und experimentell sowie zeitlich verhältnismäßig aufwendig.

Flüssig/Flüssig Extraktion

Bei dieser Form der Isolierung werden sogenannte Kronenether eingesetzt [8], [9], die selektiv sehr stabile Komplexe z. B. mit Sr (und Ba) bilden. Die Kronenether werden in einem organischem Lösungsmittel (z. B. Chloroform) gelöst und die Extraktion erfolgt selektiv aus der wässrigen Phase, welche $^{90}\text{Sr}^{2+}$ neben anderen Metallkationen enthält. Diese Flüssig/Flüssig Extraktion ist im Vergleich zur Fällungsmethode erheblich schneller durchführbar, ist aber wegen des Einsatzes z. T. gesundheitsschädlicher und umweltgefährlicher organischer Lösungsmittel für eine Verwendung in der Routineanalytik nicht zu empfehlen.

Fest/Flüssig-Extraktion (Säulenextraktionsverfahren)

Bei der Flüssig/Fest Extraktionen [11], [12] sind Kronenether an die Oberfläche einer Festphase (z. B. Ionenaustauscher, Kieselgel) fixiert. Über die Elution mit Lösungen verschiedener Salpetersäurekonzentrationen auf einer Säule lassen sich die Sr-Ionen von den übrigen Kationen abtrennen. Seit den 90iger Jahren steht für die ^{90}Sr Analytik ein derartiges Material kommerziell zur Verfügung (sog. Sr-Resin, Firma Eichrom). Dieses Verfahren ist im Vergleich zu den anderen Methoden mit Abstand das schnellste. Bei dem derzeit beim HLUG durchgeführten Verfahren werden aus Wasserproben in einem ersten Schritt zunächst die Erdalkalien durch das Ionenaustauscher-Harz Chelate P über eine Säule extrahiert. Darauf wird in einem zweiten Säulen-Extraktionsschritt das ^{90}Sr durch das Sr-Resin von den übrigen Erdalkaliionen isoliert.

4. Fällungsmethode und Fest/Flüssig Extraktion im Vergleich

Bei der Bilanz für 60 Bestimmungen von ^{90}Sr (HLUG Darmstadt) wird davon ausgegangen, dass das derzeit für Wasserproben durchgeführte Extraktionsverfahren entsprechend modifiziert auch bei anderen Umweltbereichen Anwendung finden kann. Die Gegenüberstellung (Tab. 4) bezieht sich auf die Isolierung von ^{90}Sr aus dem Probenmaterial. Die Wartezeit zur Nachbildung von ^{90}Y (7–14 Tage) bzw. die Präparation des Yttriumoxalat-Messpräparats wurde nicht in der Bilanz (Tab. 4) berücksichtigt, weil diesbezüglich keine wesentlichen Unterschiede zwischen beiden Verfahren bestehen

Die Fest/Flüssig Extraktion ist für die Laborfachkraft deutlich schneller durchführbar und kommt ohne konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure (nitrose Gase) sowie ohne umweltschädliche Chrom-Verbindungen aus. Der Fehler für die ^{90}Sr -Aktivitätskonzentration beim Fest/Flüssig-Extraktionsverfahren beträgt 3 %–8 % [12]. Das Verfahren ist damit genauer als die Fällungsmethode (verfahrensbedingter Fehler ca. 16 %). Einziger Nachteil des Säulenextraktionsprozesses ist die relativ große Menge an

verbraucher verdünnter Salpetersäure. Bisher wird das Fest/Flüssig-Extraktionsverfahren am HLUG nur für die ^{90}Sr Bestimmung in Wasserproben verwendet. Es ist beabsichtigt, die Methode auch bei anderen Umweltbereichen einzusetzen. Dabei könnte vor allem auch bei Milch diese neue Methode zum Einsatz kommen. Die flüssige Roh-Milch kann allerdings nur dann direkt für die Säulenextraktion (zunächst über Chelate P) verwendet werden, wenn diese in einem sehr homogenen Zustand vorliegt, was nur für frische Roh-Milch zutrifft. Meist sind die gelieferten Milchproben schon etwas älter oder sie wurden tiefgefroren. Dann ist bei den Roh-Milchproben die Phasentrennung in die Milchbestandteile Fett, Molke und ausgeflocktes Milcheiweiß (Kasein) zu weit fortgeschritten. In diesem Fall ist die Veraschung der Roh-Milch eine zuverlässige Variante vor der Isolierung von ^{90}Sr . Nach unserem Konzept kann nach Mikrowellenaufschluss der Milch-Asche das ^{90}Sr direkt über das Sr-Resin Material in einem Schritt aus der salpetersauren Aufschluss-Lösung abgetrennt werden.

Tab. 4: Bilanz für Fällungsmethode [7] bzw. für Fest/Flüssig Extraktion [12]

Verfahren	Jahresbedarf Chemikalien (60 Bestimmungen: ^{90}Sr)	Zeitaufwand/ Arbeitstage	Genauigkeit des Messergebnisses (bez. auf ^{90}Sr Aktivitätskonzentration)
Fällungsmethode	3L H_2SO_4 (konz.) 9kg Na_2CO_3 4,8 L HNO_3 (20M) 1,8 L Ethanol 0,5L Na_2CrO_4 Lsg (0,1M) 30ml H_2O_2 (30%) 1,2 L Ammoniaklsg. (25%) 60 ml Fe(III)-Lösung	5 Tage (3–4 Proben gleichzeitig) insgesamt: 75–100 Tage	16% (verfahrensbedingt)
Fest/Flüssig Extraktion	3 kg Chelate P 15 L HNO_3 (5M) 12 L HNO_3 (8M) 6L Ammoniaklsg. (25%) 1L Na_2CO_3 Lösung (gesättigt) 84 g Sr-Resin Material	2 Tage (3–4 Proben gleichzeitig) insgesamt: 30–40 Tage	3 % bis 8 %

5 Ausblick: Varianten der Bestimmung der ^{90}Sr -Aktivität im Messpräparat

Nach der ^{90}Sr Isolierung gibt es zum einen die Möglichkeit, die Beta-Aktivität mittels eines Durchfluss-Proportionalitätszählrohrs zu vermessen. Das Messprinzip ist dabei dem eines Geiger-Müllerzählers sehr ähnlich. Die Aktivität von ^{90}Sr kann direkt bestimmt werden oder indirekt über die Aktivität des Tochternuklid ^{90}Y .

Die andere Möglichkeit ist die Bestimmung der ^{90}Sr Aktivität über Flüssigkeitsszintillationspektrometrie (LSC). Die wässrige Lösung, die das aus der Umweltprobe isolierte und angereicherte ^{90}Sr enthält, wird dazu mit einem Szintillatorcocktail vermischt. Der Szintillatorcocktail besteht aus einem Gemisch spezieller organischer Verbindungen. Die von $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ emittierten Beta-Teilchen erzeugen, vereinfacht ausgedrückt, in der Mischung Lichtblitze, welche von einem Photomultiplier registriert werden. Die Energie der Beta-Strahlung wird über die Pulshöhe durch einen Vielkanalana-

lysatoren aufgelöst. Die Beta-Aktivität z. B. von ^{90}Sr im Messpräparat ist proportional zur Anzahl der Impulse in einem bestimmten Kanalintervall (sog. Kanal Fenster).

Der Aufwuchs des ^{90}Sr -Tochternuklids ^{90}Y lässt sich über LSC Spektren (Abb. 3), die nacheinander zu verschiedenen Zeiten aufgenommen wurden, anschaulich darstellen. Aus der zeitlichen Zunahme der ^{90}Y Aktivität im Messpräparat lässt sich die ^{90}Sr Aktivität berechnen.

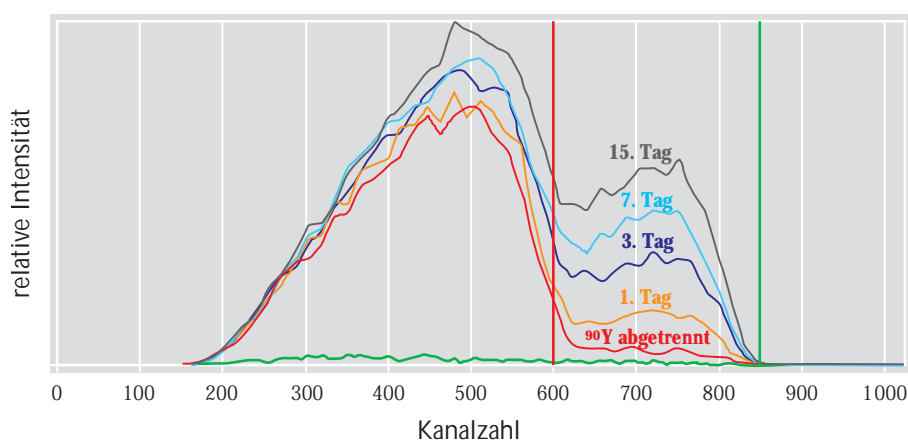


Abb. 3: LSC Spektren einer 1 : 1 Mischung von ^{90}Sr Messpräparat (wässrige Lösung) und Szintillatorcocktail, Aufwuchs von ^{90}Y ist schon nach einem Tag zu sehen.

6 Literatur

- [1] DERSEE, T.: Strahlentelex Nr. 364-365 (2002)
- [2] HAASE, G.: Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel, Kiel (2006)
- [3] RIEPENHAUSEN, M.: Ausstellungstafel der Wanderausstellung „60 Jahre Hessen“, HLUK (2006)
- [4] Institut für Geowissenschaften Uni Hamburg (www.geowiss.uni.hamburg.de), Stand: 15.12.2007
- [5] Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) Anlage VII, Teil B
- [6] Bundesanzeiger v. 28.08.2001, Nr. 160a
- [7] Vorschrift des GKSS Forschungszentrums: Q-AA-015-3 (2001) .
- [8] GEROW, J.H. et al.: Sep. Sci. and Technol. 16, (1981), 519
- [9] Meßanleitungen Umweltradioaktivität, F-Sr-90-MILCH-03-01, Gustav Fischer Verlag Stuttgart (1994)
- [10] BANAVALI, A.D. et. al.: 38th Annual Conference on Bioassay, Analytical and Environmental Radiochemistry, (1992)
- [11] HORWITZ, E.P. et al.: Solvent Extraction and Ion Exchange 10, (1992), 313
- [12] ^{90}Sr Bestimmung für Wasserproben, Analysenvorschrift, Messplatzhandbuch HLUK Kassel (1999)
- [13] Internet-Homepage: NÖ Zivilschutzverband, (www.noezsv.at), Stand:15.01.2008