



Überwachung der Tritiumaktivität in Pflanzen

Bearbeiter: S. Strack, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe
M. Winter, ehemals Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Inhaltsverzeichnis

1	Vorbemerkungen	1
2	Zweck der Überwachungsmaßnahme	2
3	Messgeräte, Maßeinheit und zu fordernde Nachweisgrenze	2
4	Messverfahren	2
4.1	Probenentnahme und Vorbereitung	2
4.2	Gefriertrocknung	3
4.3	Nachtrocknung	3
4.4	Oxidation	3
4.5	Berechnungen	5
5	Berechnungsbeispiel für Kartoffeln	6
6	Beurteilung des Verfahrens	6
7	Literatur	7

1 Vorbemerkungen

In den 70er Jahren wurde am damaligen Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK) mit der Durchführung umfangreicher Messprogramme zur Radioökologie des Tritiums begonnen, da zu den zahlreichen kerntechnischen Anlagen des KfK mehrere bedeutsame Tritiumemittenten gehörten.

Neben die leicht durchführbaren Messungen der Tritiumkonzentration in Niederschlägen, Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser sowie in der Luftfeuchte traten in den 80er und 90er Jahren die aufwändigeren Untersuchungen des Tritiumgehalts von Pflanzen. Hierzu war sowohl der Anteil des tritiierten Wassers (HTO) im freien Gewebewasser nach dessen Abtrennung durch Gefriertrocknung zu bestimmen als auch der organisch gebundene Tritiumanteil (OBT) im sog. Oxidationswasser nach erfolgter Oxidation der Trockensubstanz. Das damals in Karlsruhe angewandte Verfahren wird in dem hier vorliegenden Los Blatt 3.1.13 ausführlich beschrieben.

Die Verfahrensbeschreibung zur Ermittlung der Tritiumkonzentrationen im Gewebewasser von Pflanzen und der organisch gebundenen Tritiumanteile in pflanzlichen Nahrungsmitteln enthält keine Angaben über die seinerzeit gefundenen Tritiumkonzentrationen. Aus diesem Grunde wurde das Literaturverzeichnis um einige Berichte erweitert, in denen solche Messergebnisse zu finden sind [5 bis 10].

Vor allem im Zusammenhang mit der Kernfusionsforschung wuchs das Interesse an solchen Messdaten und einer mathematischen Modellierung der Tritiumaufnahme in Pflanzen und des Einbaues in die organische Substanz, sowie der Verbleib des organisch gebundenen Tritiums (OBT) in den essbaren Anteilen von pflanzlichen Nahrungsmitteln nach der Ernte. In zukünftigen Fusionsreaktoren wird Tritium als „Brennstoff“ verwendet, weshalb in solchen Anlagen mit einem sehr hohen Tritiuminventar zu rechnen ist. Unter Strahlenschutzaspekten ist es deshalb von großer Bedeutung, Parameter zu ermitteln, mit denen in Folge von möglichen Tritiumfreisetzungen die resultierenden Ingestionsdosen für die Bevölkerung abgeschätzt werden können. Ergebnisse dieser Arbeiten mit den Messdaten der Expositionsexperimente sind in den Publikationen 11 – 14 beschrieben.



2 Zweck der Überwachungsmaßnahme

Zur Tritiummessung in der chemischen Form von tritiiertem Wasser (HTO) in Luftfeuchtigkeit, Regen-, Oberflächen- und Grundwasser sowie dem Gewebewasser von Nahrungsmitteln gibt es zahlreiche Beschreibungen der Methodik. Zur Abschätzung der Ingestionsdosis durch Tritium in der Umgebung von kerntechnischen Anlagen kann jedoch dem Tritium in der organisch gebundenen Form (OBT) stärkere Bedeutung zukommen, da es in dieser Form eine wesentlich längere Verweilzeit in den Nahrungsmitteln hat. Durch eine atmosphärische Freisetzung von HTO kann der Tritiumgehalt im Gewebewasser der Pflanzen vorübergehend ansteigen. Während das Tritium im Gewebewasser jedoch innerhalb von Stunden nach der Exposition wieder auf die Ausgangskonzentration zurückgeht, bleibt es - durch Photosynthese z. B. in Getreidekörnern eingelagert - in der organischen Matrix des OBT bis zur nächsten Ernte in fast unveränderter Konzentration verfügbar. Durch direkten Einbau des OBT aus pflanzlichen Nahrungsmitteln in die organischen Bestandteile menschlicher Gewebe und wegen der damit verbundenen längeren Verweilzeit im Körper darf das OBT bei der Abschätzung der Ingestionsdosis nicht vernachlässigt werden.

3 Messgeräte, Maßeinheit und zu fordernde Nachweisgrenze

Zur Trennung von Gewebewasser und OBT ist nach wie vor eine Gefriertrocknung die Methode der Wahl. Für die Verbrennung der organischen Substanz wird hier ein Plasmaoxidizer empfohlen. Für die eigentliche Tritiummessung stehen heute Flüssigszintillationspektrometer mit unterschiedlichen Empfindlichkeiten zur Verfügung. Die Angabe der Aktivitätskonzentration in der Einheit Becquerel pro Milliliter (Bq/mL) Gewebewasser als auch pro Milliliter Verbrennungswasser lässt einen direkten Vergleich beider Konzentrationen miteinander zu. Das Verhältnis $R = \text{HTO/OBT}$ in den Proben lässt Rückschlüsse auf die erfolgte Expositionsgeschichte der Pflanze durch Tritium zu. Nicht jedoch zeigt ein Verhältnis $R = \text{HTO/OBT} > 1$ eine radioökologische Anreicherung von Tritium entgegen einem Konzentrationsgefälle an. Für Dosisberechnungen ist die Angabe der Aktivitätskonzentration in Bq pro kg Nahrungsmittel von Vorteil, wobei berücksichtigt werden muss, dass die organische Substanz nur einen etwa halb so großen Anteil an Wasserstoff besitzt wie das Wasser. Die zu fordernde Nachweisgrenze hängt vom Zweck der Messung ab. Sie sollte sich bei der Überwachung einer kerntechnischen Anlage am allgemeinen Tritiumgehalt in der weiteren, nicht exponierten Umgebung orientieren.

4 Messverfahren

4.1 Probenentnahme und Vorbereitung

Für die Tritiumbestimmung werden je nach Wassergehalt etwa 100 bis 700 g Probenmaterial (Frischsubstanz) benötigt. In wasserarmen Proben sollte der Anteil an Gewebewasser mindestens 20 g betragen (z. B. in Getreidekörnern). Bei sehr wasserreichen Pflanzenteilen (z. B. in Salatblättern) sollte der Anteil an Trockensubstanz mindestens 30 g betragen. Die Probe wird in einem abgedichteten Behälter (z. B. Kunststoffbeutel) ins Labor transportiert und dort möglichst umgehend für die Gefriertrocknung vorbereitet. Je nach Fragestellung muss der essbare Anteil der Probe vorher abgetrennt und der Tritiumgehalt hierin gesondert bestimmt werden.

Für die Gefriertrocknung wird die Probe in Plastikfolie eingeschweißt und bei einer Temperatur von mindestens -40 °C eingefroren. Bewährt hat es sich dabei, das Gefriergut gleich auf den Schalen einzufrieren, auf denen es in die Gefriertrocknungsanlage gebracht wird. Unmittelbar davor wird die Folie entfernt und die Probe schnell in die Anlage eingeführt. Auf diese Weise wird vermieden, dass sich auf der kalten Probe Luftkondensat niederschlägt, welches das Messergebnis verfälschen könnte. Falls es die Gefriertrocknungsanlage nicht erlaubt, das anfallende Kondensat quantitativ aufzufangen, muss von einem Teil der Pflanzenprobe der Gewebewassergehalt mit Hilfe einer Standardmethode ermittelt werden, z.B. der gravimetrischen Methode: Der Wassergehalt der Probe wird dabei durch den Gewichtsverlust beim Trocknen (im Trockenofen bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz) bestimmt.



4.2 Gefriertrocknung

Für die Gefriertrocknung wird ein Gerät benötigt, das eine einfache Sammlung und Wiedergewinnung des ausgefrorenen Gewebewassers erlaubt. Der Kondensator muss von außen leicht zugänglich sein, damit er leicht gereinigt werden kann, um Memory-Effekte zu vermeiden. Das Kondensat kann nach Abschluss der Trocknung entweder als Eisblock entnommen werden, der unverzüglich in einen gut verschließbaren Behälter gebracht wird, oder das Kondensat wird nach Begasen der Vakuumkammer mit einem feuchtigkeitsfreien Gas aufgetaut und in einem Behälter gesammelt. Wichtig ist hierbei ebenfalls, dass das Kondensat nicht mit der Raumluft in Kontakt kommt. Aus diesem Grunde muss bei Beendigung der Trocknung die Vakuumkammer mit getrockneter Raumluft (Leitung über ein Molekularsieb) oder mit trockener Luft (oder Stickstoff) aus einer Druckflasche begast werden.

Der Trocknungsvorgang ist in der Regel nach 24 h abgeschlossen, wenn es sich um Laubblätter oder zerkleinerte Früchte handelt. Bei Proben mit einer für Wasserdampf relativ undurchlässigen Oberfläche, wie Blätter mit einer dickeren Wachsschicht (z. B. Nadeln), oder bei größeren Stücken (z. B. ganze Früchte) kann die Trocknung mehrere Tage dauern. Ist der Wassergehalt der Probe nicht gesondert ermittelt worden, so wird das gesamte angefallene Kondensat ausgewogen und anschließend ein Aliquot für die Tritiummessung entnommen. Die Tritiummessung erfolgt im Flüssigszintillationspektrometer nach einer Low-Level-Standardmethode.

4.3 Nachtrocknung

Die bei der Gefriertrocknung anfallende Trockensubstanz enthält in der Regel eine Restfeuchte von einigen Prozent, weshalb die Proben vor der Oxidation nachgetrocknet werden müssen. Am schonendsten wird dies unter Vakuum erreicht, wenn in die evakuierte Kammer ein leichter Luftstrom eingeleitet wird.

4.4 Oxidation

Im Folgenden wird eine Methode beschrieben, die sich zur Gewinnung von Oxidationswasser aus getrockneten Pflanzenproben zur Bestimmung von organisch gebundenem Tritium bewährt hat: die Tieftemperatur-Plasma-Oxidation. Sie erlaubt eine äußerst schonende Oxidation der Proben und wird bereits auf vielen Gebieten der chemischen und physikalischen Analytik angewendet [1].

Für die Tritiumbestimmung müssen entsprechende Einrichtungen, die kommerziell erhältlich sind, mit einem geeigneten System zur Rückgewinnung des Oxidationswassers versehen werden. Die benötigten Komponenten einer solchen Anlage sind als Beispiel in Abbildung 1 dargestellt [2].

Kernstück einer solchen Anlage ist ein Hochfrequenzgenerator und eine Reaktionskammer, in der ein strömendes Sauerstoffplasma erzeugt werden kann. Dazu gehören außerdem eine Sauerstoffversorgung, eine Feinvakuumpumpe sowie eine geeignete Kühlfalle zum Auffangen des Oxidationswassers. Die Kühlfalle muss hinter der Reaktionskammer in einem Bypass zur Vakuumleitung, die zur Pumpe geht, installiert sein, damit sie im Falle einer Unterbrechung der Oxidation erst dann wieder in das System eingeschaltet werden kann, wenn aus der Reaktionskammer mit der Probe die letzten Feuchtigkeitsreste entfernt wurden. Zweckmäßigerweise sollte der Bypass ein separates Belüftungsventil mit einem Molekularsieb haben, damit sich nach Beendigung der Oxidation die Kühlfalle einfach abnehmen lässt.

Die Kühlung der Falle kann durch ein Gemisch aus Trockeneis und Äthanol erfolgen. Da sich der Oxidationsprozess aber in der Regel auch über Nacht erstreckt, empfiehlt sich ein elektrisches Kühlsystem. Bewährt hat sich ein elektrischer Tauchkühler (Kühltemperatur bis $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$), der in die mit Äthanol gefüllte Kühlfalle (siehe Abbildung 1) gesteckt wird.

Für die Oxidation werden ca. 40 g der gefriergetrockneten Trockensubstanz pulverisiert und in dünner Schicht auf eine oder mehrere flache Schalen aus Glas oder Aluminium verteilt und in die Reaktionskammer gebracht. Anschließend wird die Kammer bis auf einen Enddruck von mindestens $10\text{E-}2\text{ mBar}$ ($1,0\text{ Pa}$) eva-

kuiert, um so sämtliche Luftfeuchtigkeit und Restfeuchtigkeit aus der Probe zu entfernen. Anschließend wird ein langsamer Sauerstoffstrom an die Kammer angelegt (je nach Größe der Kammer ca. 40 mL/min), so dass in der Kammer ein Arbeitsdruck von etwa 1 mbar entsteht. Durch Anlegen eines Hochfrequenzfeldes (im Mega- oder Gigahertz-Bereich) wird dann das Plasma in der Reaktionskammer gezündet und mit einer Leistung von 400 bis 1000 Watt aufrechterhalten.

Die Temperaturen, die in der Reaktionskammer entstehen, liegen in Abhängigkeit vom Probenmaterial und von der Leistung des Generators bei ca. 100 °C. Für eine ausreichende Plasmaveraschung der Probe muss mit einer Oxidationszeit von etwa 10 h gerechnet werden. Dabei hängt das Oxidationsverhalten der Probe sehr stark von ihrer Zusammensetzung und von ihrer Oberflächenstruktur ab. Hat die Probe einen hohen Anteil an nicht oxidierbaren Mineralstoffen, so bildet sich an der Oberfläche eine Ascheschicht, die die weitere Oxidation behindert. Diese Schicht wirkt wie ein Katalysator, der die Rekombination der aktiven Sauerstoffatome beschleunigt und so die Oxidationsraten exponentiell abnehmen lässt. Zur Erreichung von kürzeren Oxidationszeiten kann es aus diesem Grunde von Vorteil sein, wenn die Oxidation nach einigen Stunden unterbrochen wird, um die Probe auf der Schale aufzurühren.

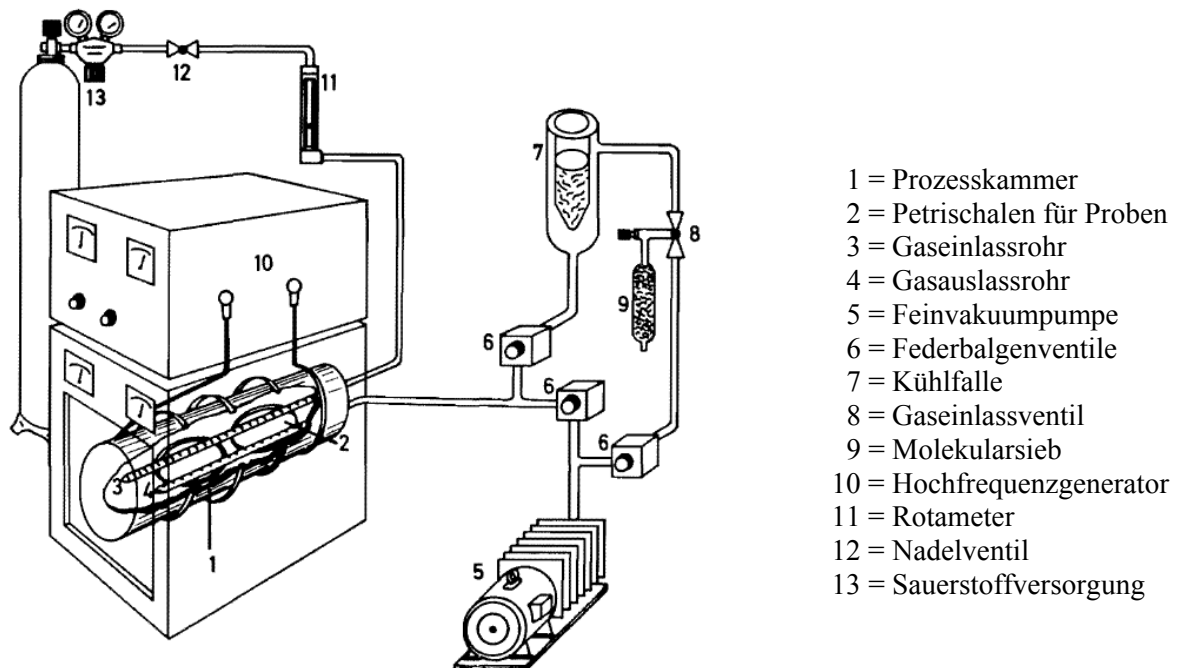


Abb. 1: Schematische Darstellung der Anlage zur Plasmaoxidation von organischem Material

Nach Beendigung der Oxidation wird zunächst der Bypass mit den Federbalgventilen geschlossen und anschließend mit trockener Raumluft begast. Eine Kühlfalle, wie sie in Abbildung 1 dargestellt ist, kann dann vom System abgenommen werden und schnell auf einen trockenen 50-mL-Glaskolben mit Normschliff aufgesetzt werden, in den das Oxidationswasser während des Auftauens hineintropfen kann. Das Oxidationswasser enthält in der Regel nur Spuren von Verunreinigungen, die man vor der Tritiummessung durch eine einfache Destillation entfernen kann. Die Tritiummessung des Oxidationswassers erfolgt ebenfalls im Flüssigszintillationszähler nach einer Low-Level-Standardmethode.



4.5 Berechnungen

Durch die in den Kapiteln 4.2 und 4.4 beschriebenen Methoden erhält man zwei Tritiumaktivitätskonzentrationswerte, die sich direkt miteinander vergleichen lassen, da sie sich auf den gleichen Wasserstoffgehalt beziehen. Die Konzentration wird z. B. in Bq pro Liter Gewebewasser oder Oxidationswasser angegeben.

Wird jedoch gefordert, die spezifische Tritiumaktivität der organischen Trockensubstanz anzugeben, so muss die Tritiumkonzentration des Oxidationswassers mit einem Umrechnungsfaktor f multipliziert werden. Der Faktor f ergibt sich durch Division der Menge an entstandenem Oxidationswasser in Gramm durch die Menge an oxidierte Trockensubstanz in Gramm:

$$f = \frac{\text{entstandenes Oxidationswasser [g]}}{\text{oxidierte Trockensubstanz [g]}}$$

Da es in der Regel nicht möglich ist, das Oxidationswasser mit ausreichender Genauigkeit quantitativ aufzufangen, muss der Umrechnungsfaktor f berechnet werden. Die Menge an Oxidationswasser, die aus der Trockensubstanz entsteht, richtet sich nach dem Wasserstoffanteil der einzelnen Bestandteile des Pflanzenmaterials, wie sie nach stöchiometrischer Berechnung im Mittel in Tabelle 1 angegeben sind:

Tab. 1: Wasserstoffanteile der Nahrungsmittelbestandteile in %

Proteine	6,6 %	
Fette	11,4 %	
Kohlenhydrate		
hauptsächlich Stärke	6,1 %	z. B. Kartoffeln
hauptsächlich Zucker	6,7 %	z. B. Früchte
Rohfaser	6,1 %	

Entsprechend ihrer Zusammensetzung nach [3] ergeben sich für den essbaren Anteil verschiedener pflanzlicher Nahrungsmittel die in Tabelle 2 angegebenen Wasserstoffgehalte und Umrechnungsfaktoren.

Da die Abweichungen für verschiedene Probenarten im Bereich der Schwankungsbreiten liegen, die für die einzelnen Lebensmittel angegeben werden, kann für die Berechnungen der gerundete Medianwert $f = 0,6$ verwendet werden. Der bei knapp 1 % der Trockensubstanz liegende Mineralstoffanteil m ist vernachlässigbar. Zur Angabe der Tritiumaktivität bezogen auf das Frischgewicht in kg müssen nun die spezifische Aktivität des Gewebewassers und die der Trockensubstanz entsprechend ihren Anteilen in der jeweiligen Probe addiert werden.

$$A = w \times \frac{\langle HTO \rangle}{\rho} + (1 - w) \times f \times \frac{\langle OBT \rangle}{\rho}$$

A	spezifische Tritiumaktivität, bezogen auf die Frischsubstanz
w	relativer Wasseranteil (g Gewebewasser pro g Frischsubstanz)
$\langle HTO \rangle$	Tritiumkonzentration im Gewebewasser
$\langle OBT \rangle$	Tritiumkonzentration im Oxidationswasser
ρ	Dichte des Wassers
f	Umrechnungsfaktor



Tab.2: Wasserstoffanteil H in Gewichtsprozent der Trockensubstanz verschiedener Pflanzenteile, der sich daraus ergebende Umrechnungsfaktor f und der auf die Trockensubstanz bezogene Mineralstoffanteil M

Probe	H in %	f	M in %
Roggen (ganzes Korn)	6,3	0,57	1,9
Weizen (ganzes Korn)	6,3	0,57	1,8
Möhren	6,2	0,56	0,9
Kartoffeln	6,6	0,59	1,0
Rote Beete	6,2	0,56	1,0
Spargel	6,4	0,58	0,6
Zwiebeln	6,3	0,57	0,6
Kohlrabi	6,3	0,57	1,0
Blumenkohl	6,4	0,58	0,8
Weißkohl	6,3	0,57	0,6
Feldsalat	6,6	0,59	0,8
Kopfsalat	6,6	0,59	0,7
Bohnen, grün	6,3	0,57	0,7
Äpfel	6,7	0,61	0,3
Medianwerte	6,3	0,57	0,8

5 Berechnungsbeispiel für Kartoffeln

ermittelter relativer Wasseranteil:	w	0,8	
relativer Trockensubstanzanteil:	(1-w)	0,2	
Tritiumkonzentration:	<HTO>	15	Bq/L
	<OBT>	25	Bq/L
Umrechnungsfaktor:	f	0,6	
Dichte des Wassers:	ρ	1	kg/L

$$A = 0,8 \times 15 \text{ Bq/kg} + 0,2 \times 0,6 \times 25 \text{ Bq/kg}$$

$$A = 15 \text{ Bq/kg}$$

6 Beurteilung des Verfahrens

Im Vergleich zu anderen Verfahren, bei denen die organische Substanz bei hohen Temperaturen im Sauerstoffstrom oxidiert wird, birgt die Plasmaveraschung wesentlich geringere Unfallgefahren. Durch die weitgehende Verarbeitung der Probe im Vakuum kann außerdem die Gefahr einer Kontamination der Probe durch Raumluft minimiert werden. Zwar lässt die Methode nur etwa einen Durchsatz von einer Probe pro Gerät und Arbeitstag zu, jedoch laufen die Prozesse bis auf das Beschicken und Entnehmen der Proben weitgehend automatisch ab.

Mit der Methode der Gefriertrocknung in Kombination mit der Plasmaveraschung konnten in jahrelangen Messreihen mit Low-Level-Proben reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden. Allerdings ist die Frage aufgeworfen worden, ob sich unter bestimmten experimentellen Bedingungen austauschbares Tritium (z. B. an Sauerstoff oder Stickstoff gebundenes Tritium) während der Gefriertrocknung in der organischen Matrix



konzentrieren kann [4]. Wenn auch ein solcher Effekt theoretisch nicht ganz auszuschließen ist, so ist er für die hier beschriebene Methode nach Ansicht der Autoren nicht relevant.

7 Literatur

- [1] Hollahan, J. R., Application of low-temperature plasmas to chemical and physical analysis, in: Technics and applications of plasma chemistry, Hrsg. Hollahan, J. R. und T. Bell, John Wiley & Sons, USA (1974)
- [2] Strack, S., König, L. A., Determination of organically bound tritium in environmental samples by application of the oxidizing plasma technique, KfK-3249 (1981)
- [3] Souci, Fachmann, Kraut, Die Zusammensetzung der Lebensmittel, WVG Stuttgart, (1979)
- [4] Baumgärtner, F., Kim, M. A., Isotope Effects in the Equilibrium and Non-equilibrium Vaporization of Tritiated Water and Ice, Appl. Radiat. Isot. Vol.41 , Nr. 4 (1990) 395-399
- [5] Strack, S., Behaviour of tritium in the water pool and organic pool of the twigs of a beech tree, Ann. de l'Ass. Belge de Radioprot., 7 (1982), pp. 213 - 228
- [6] Strack, S., Tritiumkonzentrationen in Pflanzen, Beitrag in: Jahresbericht 1981 der Hauptabteilung Sicherheit, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3272 (1982)
- [7] Strack, S., Schulte, S., Pagliosa, G., Tritiumkonzentrationen in pflanzlichen Nahrungsmitteln aus den Hauptausbreitungssektoren, Beitrag in: Jahresbericht 1982 der Hauptabteilung Sicherheit, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3535 (1983)
- [8] Strack, S., Schulte, S., Pagliosa, G., Tritiumkonzentrationen in pflanzlichen Nahrungsmitteln aus den Hauptausbreitungssektoren, Beitrag in: Jahresbericht 1983 der Hauptabteilung Sicherheit, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3663 (1984)
- [9] Strack, S., Pagliosa, G., Tritiumkonzentrationen in pflanzlichen Nahrungsmitteln aus den Hauptausbreitungssektoren, Beitrag in: Jahresbericht 1984 der Hauptabteilung Sicherheit, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3883 (1985)
- [10] Strack, S., Schulte, S., Pagliosa, G., Tritiumkonzentrationen in pflanzlichen Nahrungsmitteln aus den Hauptausbreitungssektoren, Beitrag in: Jahresbericht 1986 der Hauptabt. Sicherheit, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 4207 (1987)
- [11] Diabaté, S., Strack, S., Organically bound tritium, Health Phys. 65 (1993), pp. 698 - 712
- [12] Diabaté, S., Strack, S., Aufnahme von Tritium in Weizen: Experimente und Modellrechnungen, StrahlenschutzPraxis 3 (1995), S. 39 - 44
- [13] Diabaté, S., Strack, S., Organically bound tritium in wheat after short-term exposure to atmospheric tritium under laboratory conditions, J. Environ. Radioactivity, 36 (1997), pp. 157 - 175
- [14] Strack, S., Diabaté, S., Raskob, W., Organically bound tritium in plants: Insights gained by longterm experience in experimental and modelling research, Fusion Technol. 48 (2005), pp 767 - 770