

**Verfahren zur Bestimmung
von Iod-131
in Blattgemüse**

E-I-131-LEBMP-01

Bearbeiter:

O. Frindik
M. Heilgeist
W. Kalus
R. Schelenz

Leitstelle für Boden, Bewuchs, Futtermittel und
Nahrungsmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft

3 Verfahren zur Bestimmung von Jod-131 in Blattgemüse

1 Anwendbarkeit

Die nachstehend beschriebene Methode ist anwendbar bei der Überwachung kerntechnischer Anlagen (1) durch Messung der I-131-Kontamination bei allen Arten von Blattgemüse, sofern die nach der Anleitung E- γ -SPEKT-LEBM-01 erreichten Nachweisgrenzen nicht ausreichen und eine Aufkonzentrierung von I-131 erforderlich ist.

Das Verfahren kann ebenso eingesetzt werden zur Routineüberwachung von Blattgemüse nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (2) und zur Kontrolle niedriger I-131-Immissionen bei Störfällen.

2 Probeentnahme

Für die I-131-Überwachung hat sich Grünkohl als besonders geeignetes Probenmaterial erwiesen. Bei der Bestimmung von I-131 aus frischem Fallout wird oft der Aktivitätsverlauf mit der Zeit ermittelt. Daher empfiehlt es sich, im Untersuchungszeitraum die Grünkohlproben vom gleichen Standort zu ziehen. Allgemein wird vorgeschlagen, mit einer Gärtnerei Kontakt aufzunehmen und sich ein entsprechendes Areal (10×10 m) reservieren zu lassen, um im Bedarfsfall jederzeit Zugriff zu geeignetem Probenmaterial zu haben. Die Proben sollten möglichst in der Mitte des Feldes gezogen werden, um witterungsbedingte Einflüsse annähernd konstant zu halten. Stauden am Rande des Feldes unterliegen z. B. anderen Windverhältnissen (Resuspension). Für die Probeentnahme sind je nach Größe 4–10 Grünkohlstauden ausreichend, die möglichst dicht unterhalb der Krone abgeschnitten werden. Bei der Probeentnahme sollten die Grünkohlstauden entrippt werden und das anfallende Blattmaterial in einem geeigneten Behälter aus Polyethylen mit ca. 1 l Natronlauge ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Wasser) versetzt werden.

Bei der Probeentnahme anderer Blattgemüse ist sinngemäß vorzugehen.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Bei der Überwachung der Umweltradioaktivität in Lebensmitteln werden feste biologische Proben häufig trockenverascht um Radionuklide anzureichern. Aufgrund seiner Flüchtigkeit kann I-131 in Aschen jedoch nicht mehr quantitativ nachgewiesen werden. Alternativ wird der naßchemische Aufschluß der organischen Matrix oder die Trockenveraschung mit Veraschungshilfen empfohlen. Nachteilig dabei ist, daß bei sehr geringen I-131-Konzentrationen große Probenmengen mit hohen Zusätzen an Veraschungshilfen aufgearbeitet werden müssen.

Es wird ein Verfahren beschrieben, bei dem die Gefriertrocknung von biologischem Material als Anreicherungsverfahren vor der gammaspektrometrischen I-131-Bestimmung eingesetzt wird. Als typisches Blattgemüse können je nach Jahreszeit Grünkohl,

Spinat, Mangold, Kopfsalat, Chicoree, Wirsingkohl usw. dienen. In den Monaten September bis Februar sollte Grünkohl als Indikator für I-131-Immissionen verwendet werden, da andere Blattgemüse in diesem Zeitraum kaum oder gar nicht vom Freiland geerntet werden können.

Die gefriergetrocknete und homogenisierte Probe wird direkt mit einem Ge-Gamma-Spektrometer gemessen. Es wird die Linie bei 364,5 keV ausgewertet.

3.2 Probenvorbereitung

Es wird die Probenvorbereitung beispielhaft für Grünkohl beschrieben. Für andere Blattgemüse ist sinngemäß zu verfahren.

Strunkfreie und kleingeschnittene Grünkohlblätter (ca. 700 g) werden in einen Kochtopf (2,5 bis 3 l) gegeben und für je 100 g Feuchtmasse 200 ml Wasser hinzugefügt. Pro 100 g Probenmasse werden 10 ml Natronlauge ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugegeben, um mögliche Jodverluste bei der Probenvorbereitung zu vermeiden. Der Kohl wird solange erhitzt, bis das zugegebene Wasser größtenteils verdampft ist und ein feuchtes Kochgut erhalten wird. Der so vorbehandelte Grünkohl wird auf 2 Petrischalen ausgebreitet, deren Durchmesser so gewählt wird, daß die Schichtdicke des Gutes 1 cm nicht überschreitet. Die vorbereitete Probe wird bei -18°C tiefgefroren und anschließend 16 bis 24 Stunden gefriergetrocknet. Das gefriergetrocknete Material wird in einer Kugelmühle oder in einem Mörser homogenisiert.

3.3 Radiochemische Trennung

Eine radiochemische Abtrennung des I-131 ist nicht erforderlich.

4 Messung der Aktivität

Zur Bestimmung von I-131 wird das gefriergetrocknete und homogenisierte Grünkohlpulver in ein geeignetes Meßgefäß überführt und mit Hilfe eines Stempels verdichtet (Schüttdichte ca. $0,26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Die Messung erfolgt mit einem Ge-Gamma-Spektrometer ($> 15\%$ relative Ansprechwahrscheinlichkeit verglichen mit einem $3'' \times 3''$ NaI(Tl)-Detektor für die 1,33 MeV Linie des Co-60).

Die Kalibrierung der Meßanordnung kann mit einem I-131-Standard bekannter spezifischer Aktivität in der gleichen Meßgeometrie wie die der Probe erfolgen. Es ist darauf zu achten, daß die Dichte des Standards nicht mehr als $\pm 10\%$ von der Probe abweicht.

Allgemeine Ausführungen zur Gamma-Spektrometrie finden sich in den Kapiteln IV.1.1 bis IV.1.3 dieser Meßanleitungen.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

Für Personal-Computer stehen zur Auswertung von Gamma-Spektren leistungsfähige Programme verschiedener Software-Anbieter zur Verfügung, die die Aktivitätskonzentration der Radionuklide berechnen. Es sollten solche Programme bevorzugt werden, die

für alle wichtigen Radionuklide die Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen entsprechend Kapitel IV.5 dieser Meßanleitungen vorsehen (siehe auch Punkt 6) und die Erkennungsgrenze in den Suchalgorithmen als Kriterium für die Entscheidung benutzen, ob eine Linie vom Untergrund verschieden ist oder nicht.

Ergebnisse der spezifischen Aktivität oder deren Nachweisgrenzen sind stets in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ Feuchtmasse (FM) anzugeben.

5.1 Rechenbeispiel

Es wird auf das Beispiel in Kap. IV.5.6.4 dieser Meßanleitungen verwiesen.

5.2 Fehlerbetrachtung

Insbesondere bei geringen Aktivitäten wird der statistische Meßfehler entscheidend durch die Nulleffektzählrate bestimmt. Daher sollten alle Anstrengungen unternommen werden, diesen Nulleffekt durch geeignete Abschirmungen des Halbleiterdetektors so gering wie möglich zu halten. Auch die Schwankungen des Nulleffektes können die Genauigkeit des Analysenergebnisses sowie die Nachweisgrenze wesentlich beeinflussen. Daher ist es insbesondere bei der Bestimmung von I-131 in Aktivitätsbereichen $< 0,5 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ wichtig, die Schwankungen des Nulleffektes mehrmals ($n = 10$) über längere Zeiträume (2000 bis 5000 Minuten) zu bestimmen. Dabei sollte beachtet werden, daß die Schwankungen des Nulleffektes nicht über die von der Statistik vorgegebenen Bedingungen hinausgehen. Als guter Richtwert für die Praxis werden die Schwankungen der individuell aufgenommenen Nulleffektzählraten angesehen, die im Mittel nicht mehr als drei Standardabweichungen streuen. Wird dieser Grenzwert überschritten, dann ist eine Überprüfung der benutzten Meßeinrichtung erforderlich.

Der geschätzte Gesamtfehler der Methode beträgt für spezifische Aktivitäten $< 1 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ unter den beschriebenen Bedingungen $\pm 30\%$ (ohne Probeentnahmefehler).

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die Nachweisgrenzen werden nach Kapitel IV.5, Unterkapitel 4.5, Gleichung 4.32a berechnet. Für den Fall, daß die Algorithmen des benutzten Auswerteprogramms für die Berechnung der Nachweisgrenzen nicht der Gleichung in Kapitel IV.5 entsprechen, sind Korrekturen erforderlich, die evtl. nachträglich vorgenommen werden müssen. Beispiele für die Berechnung der Nachweisgrenzen von I-131 finden sich in Kapitel IV.5, Unterkapitel 6.4.

Als Anhaltswert für die Nachweisgrenze von I-131 kann ein Wert von $0,23 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ in frischem Grünkohl angenommen werden (Randbedingungen: Probenmasse des gefriergetrockneten Gutes: 130 g (ca. 690 g frischer Grünkohl); Meßzeit: $9 \cdot 10^4 \text{ s}$ (25 h); $k = 4,645$; $\varepsilon_{\text{I-131}} = 0,027$; Ge(Li)-Detektor mit 18 % rel. Ansprechwahrscheinlichkeit, Abschirmung jeweils 3 cm Blei, Stahl, Aluminium, Plexiglas (von außen nach innen)).

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

- NaOH p. a.

7.2 Geräte

- Gefriertruhe
- Gefriertrocknungsapparatur
- Kugelmühle
- Petrischalen
- Mörser
- Edelstahlkochtopf (2,5 bis 3l)
- Heizplatte
- Meßküvette: Ringschale (Marinelli-Becher)
- Ge- bzw. Ge(Li)-Halbleiterdetektoren ($> 15\%$ relative Ansprechwahrscheinlichkeit, Halbwertsbreite $< 2,0$ keV bei 1,33 MeV) mit Vorverstärker und Hochspannungsversorgung
- Hauptverstärker
- Analog-Digital-Konverter
- Vielkanalanalysator konventioneller Art oder entsprechender externer Speicher mit mindestens 4096 Kanälen
- Personal-Computer mit entsprechender Software für die Auswertung der Gamma-Spektren

Literatur

- (1) Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen, GMBI 32 (1979) S. 665
- (2) Gesetz zum vorsorgenden Schutz der Bevölkerung gegen Strahlenbelastung (Strahlenschutzvorsorgegesetz – StrVG) vom 19.12.1986, Bundesgesetzblatt Nr. 69, vom 30.12.1986