

FISCH UND UMWELT

Bestimmung von künstlichen Radionukliden in Konsumfisch

Alois Krüger, Günter Kanisch, Gunther Nagel, Institut für Fischereiökologie

Fisch stellt wegen seiner ernährungsphysiologischen Eigenschaften einen sehr wichtigen Bestandteil der menschlichen Ernährung dar. Aus diesem Grunde wird das Lebensmittel Fisch auf anorganische und organische Schadstoffe sowie auf Belastung durch radioaktive Stoffe hin untersucht. Die Untersuchung auf Radioaktivität erfolgt im Institut für Fischereiökologie (IFÖ) aufgrund gesetzlicher Vorgaben (wie das Strahlenschutzvorsorgegesetz StrVG § 11 Abs. 4, Nr. 3) und internationaler Verpflichtungen, die Deutschland eingegangen ist.

Einleitung

Man unterscheidet natürliche und künstliche Radioaktivität. Die Untersuchungen erstrecken sich z. Zt. nur auf künstliche Radionuklide, d.h. auf Radionuklide, die durch anthropogene Tätigkeiten (friedliche Nutzung der Kernenergie, Anwendung von Radionukliden in Forschung, Technik, Medizin, Kernwaffentests usw.) in die Umwelt, speziell in das marine Ökosystem eingetragen wurden und werden. Der Umfang dieser Untersuchungen wird noch zunehmen wegen des Beschlusses der Umweltminister europäischer Staaten auf der Konferenz der Oslo-Paris-Konvention (OSPAR) in Sintra (Portugal) im Juli 1998, daß die Nuklearindustrie die Emissionen radioaktiver Substanzen bis zum Jahr 2020 – wenn technisch durchführbar – auf nahezu Null reduzieren soll (Masood 1998). Aufgrund der großen Zahl der im IFÖ zu untersuchenden Proben aus den verschiedenen Fanggebieten, aus denen Fisch auf den deutschen Markt und damit zum Verbraucher gelangt, wird der Umfang der radiochemischen Bestimmungen auf einige relevante künstliche Radionuklide, wie die Isotope Cäsium-134 und -137 (Cs-134; Cs-137), Strontium-90 (Sr-90), Plutonium-238 und -239/40 (Pu-238, Pu-239/40) und Americium-241 (Am-241), beschränkt.

Probenvorbereitung

Zunächst muß das organische Probenmaterial durch sehr viel Zeit beanspruchende Verfahrensschritte in eine sowohl für die Gamma-Messung als auch für die radiochemische Analytik geeignete Form überführt werden. Mit Ausnahme der Sprotten, die wegen ihrer geringen Größe als ganze Fische analysiert werden, wird bei den

übrigen Konsumfischarten nur das Fleisch für die Bestimmung der vorgenannten Radionuklide verwendet. Das meist tiefgefrorene Probenmaterial wird zunächst aufgetaut. Anschließend wird das Probenmaterial in einem Trockenschrank bei etwa 110 °C getrocknet. Die Veraschung (thermische Zerstörung der organischen Matrix) erfolgt in einem computergesteuerten Ofen zunächst bei 420 °C, um Verluste der relativ leichtflüchtigen Cs-Isotopen zu vermeiden. Nach der gamma-spektrometrischen Bestimmung der Cs-Isotope erfolgt eine Nachveraschung bei einer Endtemperatur von 500 °C, um eine möglichst kohlenstofffreie Fischesche für die radiochemischen Analysen zur Bestimmung von Sr-90, Am-241 und Pu-238 und -239/240 zu erhalten.

Determination of radionuclides in fish for human consumption

The identification of artificial radionuclides in fish involves some difficulties, because the quantities of these nuclides are very low (10^{-16} to 10^{-10} g · kg⁻¹). The procedures have to be done very carefully. The sample preparation, the radiochemical analyses and the final preparation of the samples for the detection of the radioactivity of strontium-90, plutonium-238, -239, -240 and americium-241 are briefly described. The levels of artificial radioactivity in some species of fish from the North Sea are shown. The additional exposure to radiation by artificial radionuclides by ingestion of fish amounts only to about 0,02 % of the mean exposure to natural radiation. Nevertheless further monitoring of radioactivity should be continued in order to ensure that changes can be detected in time.

Tabelle 1: Vereinfachtes Blockschema zur radiochemischen Bestimmung von Sr-90, Am-241 und Pu-238, -239/240.

Chemische Behandlung	Erläuterung der Verfahrensschritte
Veraschung der Fische bei 400-500 °C in entsprechenden Öfen	Mineralisierung (Zerstörung) der organischen Matrix
Behandlung der Asche mit starken Säuren und Reduktionsmitteln	Überführung der gesuchten Ionen in geeignete chemische Form
Extraktion bzw. Rückextraktion zwischen organischen bzw. wässrigen Phasen, incl. Ionenaustauscher-Chromatographie	Abtrennung von störenden Ionen
Chemische Fällung bzw. elektrolytische Abscheidung	Herstellung der reinen Meßpräparate

Radiochemische Analytik

Während die Cs-Isotope meßtechnisch relativ einfach durch Gamma-Spektrometrie in der veraschten Probe quantitativ bestimmt werden können, müssen für den quantitativen Nachweis von Strontium, Plutonium-Isotope und Americium sehr zeitaufwendige, mehrere Schritte umfassende, radiochemische Analysen durchgeführt werden (BMU 1997; IFÖ unveröff.).

Das Grundprinzip des Analysengangs - für alle 3 Elemente gleich - ist in einem vereinfachten Blockschema in Tab. 1 wiedergegeben. Sr, Pu und Am können von einem Probenansatz ausgehend bestimmt werden. Mittels einer acetatgepufferten Eisenhydroxidfällung werden zunächst Pu und Am und störende Anionen von Sr-90 abgetrennt, das im Säureauszug der Fischasche in Lösung geblieben ist. Sr-90 wird durch Extraktion, Rückextraktion und Fällungsreaktionen seines Tochternuklids Yttrium-90 (Y-90) in ein zur β -Messung geeignetes Präparat überführt. Pu und Am werden nach Auflösen des Eisenhydroxidniederschlags und Reduktion des Pu durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln getrennt: während Pu in die organische Phase übergeht, verbleibt das Am in der wäßrigen Phase. In beiden Phasen werden nun die gesuchten Radioelemente jeweils durch mehrere aufeinanderfolgende Extraktions- und Rückextraktionsschritte unter Einsatz verschiedener Reduktions- und Oxidationsmittel sowie durch Ionenaustauscherchromatographie von störenden Ionen abgetrennt. In einem letzten Analysenschritt werden die beiden Radioelemente elektrolytisch auf Edelstahlplättchen abgeschieden und alpha-spektrometrisch gemessen.

Probleme bei der Radioaktivitätsbestimmung in Fisch

Die im Fisch(fleisch) im allgemeinen nachweisbaren Mengen der o.g. künstlichen Radionuklide liegen nor-

malerweise im Bereich von einigen μ -Becquerel (μ Bq) bis einigen Bq. (1 Bq = 1 Zerfall pro Sekunde). Diese Aktivitätsmengen entsprechen in Abhängigkeit von physikalischen Eigenschaften der Radionuklide Substanzmengen von etwa 10^{-16} bis 10^{-10} g · kg⁻¹ (ein 10 Billionstel bis ein 10 Millionstel Milligramm pro Kilogramm).

Die Bestimmung solch geringer Substanzmengen erfordert den Einsatz einiger Kilogramm Fisch. Die Analyse beginnt mit der Probenvorbereitung, die die Trocknung und die Veraschung des organischen Probenmaterials umfaßt. Die beim Veraschungsvorgang anzustrebende Endtemperatur von zunächst 420 °C muß langsam erreicht werden, um ein Entzünden der flüchtigen Zersetzungsprodukte zu vermeiden. Der langsame Temperaturanstieg wird durch einen Computer gesteuert.

Bei fettreichem Probenmaterial (z. B. Aal, Hering, Makrele, Sprotten) muß die Veraschungsdauer verlängert werden; ein Veraschungszyklus kann daher bis zu etwa 11 Tagen dauern. Ein Verbrennen der Fischproben führt zu einem schnellen Anstieg der Ofentemperatur über die zulässige Endtemperatur (von 420 °C bzw. 500 °C). Dies führt sowohl bei der gamma-spektrometrischen Bestimmung des Cäsiums als auch bei dem radiochemischen Nachweis des Strontium-, Plutonium- und Americium-Aktivitätsgehalts zu unkontrollierbaren Verlusten.

Der dritte Grund für die lange Veraschungsdauer ist neben dem langsamen Temperaturanstieg und der großen Menge an Feuchsubstanz die Forderung, daß die erhaltene Asche möglichst wenige Kohlenstoffreste enthalten soll, d.h. die Asche muß eine nahezu weiße Farbe haben. Je besser eine Fischprobe verascht ist, d.h. je heller die Fischasche ist, desto störungsfreier läßt sich die radiochemische Analyse von Sr, Pu und Am durch-

führen und desto höher sind die chemischen Ausbeuten der zu bestimmenden Radionuklide. Die Durchführung der komplizierten radiochemischen Analysen der in „unwägbar“ Mengen vorliegenden Radioelemente erfordert neben äußerst sorgfältigem Arbeiten die Zugabe von inaktiven Substanzen (sog. „Trägersubstanzen“) in wägbaren Mengen, damit bestimmte chemische Operationen wie Fällungen und Extraktionen ermöglicht werden, sowie die Verwendung von hochreinen, sehr spezifisch wirkenden und teilweise sehr teuren Chemikalien.

Der Einsatz von Trägersubstanzen dient außerdem dazu, den Verlust an Radioaktivität durch Adsorption im Verlauf der chemischen Analysen zu reduzieren. Bei Cs und Sr werden stabile (nichtradioaktive) Isotope des gleichen Elements eingesetzt, bei der Pu- und Am-Analyse dagegen, da diese Elemente keine stabilen Isotope besitzen, nichtisotope Trägersubstanzen, die ähnliche chemische Eigenschaften wie die zu bestimmenden Elemente aufweisen. Bei den Analysen mit nichtisotopen Trägersubstanzen müssen die Arbeitsvorschriften besonders genau eingehalten werden, um möglichst optimale Ergebnisse zu erzielen.

Meßergebnisse und Bewertung

Um ein Bild von der Größenordnung der Belastung von Konsumfisch mit künstlichen Radionukliden zu geben, sind in Tabelle 2 beispielhaft die Maximalwerte der im IFÖ gemessenen Radioaktivitätsgehalte für vier in der

Nordsee gefangene Fischarten aus den Jahren 1995 und 1996 zusammengestellt. Außerdem sind zum Vergleich die Meßwerte für das ebenfalls im Fisch vorkommende natürliche Radionuklid Kalium-40 (K-40) und die von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften (EU) festgelegten Höchstwerte an Radioaktivität im Nahrungsmittel Fisch angegeben. Wie aus den vorliegenden IFÖ-Messungen entnommen werden kann, beträgt der Gehalt an künstlichen Radionukliden in Fisch selbst für das am häufigsten gemessene Nuklid Cs-137 nur einen kleinen Bruchteil der natürlichen Radioaktivität an K-40; für Sr-90, Pu-Isotope und Am-241 liegen die Werte noch um einige Größenordnungen unter den Cs-Gehalten. In Tabelle 3 sind die spezifischen Aktivitäten für Kabeljau aufgeführt (in der Nordsee ist diese Fischart am höchsten mit Cs-137 belastet). Den spezifischen Aktivitäten sind die entsprechenden Strahlendosiswerte, die sich aus dem Verzehr von Nordseefisch ergeben, gegenübergestellt. Der Hauptanteil der gesamten Strahlenbelastung von $0,365 \mu\text{Sv} \cdot \text{a}^{-1}$ ist mit $0,36 \mu\text{Sv} \cdot \text{a}^{-1}$ dem Cs-137 zuzuschreiben. Die Gesamtbelastung ihrerseits beträgt nur 0,015 % der mittleren natürlichen Strahlenexposition (kosmische und terrestrische Strahlung, Inhalation des Edelgases Radon, Aufnahme natürlicher radioaktiver Stoffe mit der Nahrung) von $2400 \mu\text{Sv} \cdot \text{a}^{-1}$.

Nach den derzeit für die Nordsee vorliegenden Untersuchungsergebnissen würde auch in Zukunft, selbst bei einer Verdopplung der Verzehrsmengen, die zusätzliche Strahlungsexposition der Bevölkerung unter 0,05 % der

Tabelle 2: Im IFÖ gemessene spezifische Aktivitäten (**Maximalwerte**) an künstlichen Radionukliden ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ Feuchtmasse (FM)) in einigen Konsumfischarten aus der Nordsee.

Fischart	Nuklid					
	Sr-90	Cs-134	Cs-137	Pu-239/240	Am-241	K-40
Kabeljau						
1995	0,0029	0,021	2,7	0,000030	< 0,000052	136
1996	<0,0039	0,019	2,4	<0,000054	<0,000019	155
Schellfisch						
1995	< 0,0093	0,013	1,1	0,00015	/.	135
1996	/.	0,012	1,1	0,000042	/.	135
Hering						
1995	0,0030	0,012	0,82	0,000082	/.	122
1996	/.	0,014	0,80	/.	/.	147
Scholle						
1995	/.	< 0,013	0,46	/.	/.	120
1996	/.	< 0,019	0,76	/.	/.	100
Grenzwerte nach EURATOM-Verordnung Nr. 2218/89, 1989	750	1250	1250	80	80	/.

Tabelle 3: Aktivitäten von künstlichen Radionukliden in Kabeljau aus der Nordsee (1995, 1996) und die daraus resultierende Jahresingestionsdosis in Sievert(Sv) pro Jahr(a). (Verwendung der Dosisfaktoren nach der Richtlinie 96/29/Euratom). NWG = Nachweisgrenze; 1 Sievert = 1 Joule/kg [Energie pro Masseinheit]; Bq = Becquerel, 1 Becquerel = 1 Zerfall pro Sekunde

Radionuklide	Spezifische Aktivität im Fisch Bq · kg ⁻¹		Effektive Dosis durch Verzehr von 10 kg Fisch aus der Nordsee	
	1995	1996	µSv · a ⁻¹	Anteil an der gesamten Dosis in %
Cs-137	2,7	2,4	0,36	98,6
Cs-134	0,021	0,019	0,0041	1,1
Sr-90	0,0029	< NWG	0,0008	0,2
Pu-239, -240	0,000030	< NWG	0,00008	0,02
Am-241	< NWG	< NWG	./.	./.
Summe über alle Nuklide			0,365	100

natürlichen Strahlenbelastung bleiben. Dies ist auch gültig für Fisch aus anderen Meeresgebieten (ausgenommen Irische See und Ostsee). Trotzdem sollten in Zukunft in regelmäßigen Abständen Messungen durchgeführt werden, um Veränderungen des jetzigen Zustandes rechtzeitig festzustellen.

Die derzeitige zusätzliche Strahlenbelastung durch künstliche Radionuklide in Fisch beträgt nur etwa 0,02 % der mittleren natürlichen Strahlenexposition. Aufgrund der in der Vergangenheit erfolgten und auch in der Zukunft erfolgenden anthropogenen Einbringung von künstlicher Radioaktivität in das marine Ökosystem ist eine Weiterführung der derzeitigen Messungen erforderlich, um mögliche Veränderungen rechtzeitig feststellen zu können.

Zitierte Literatur

BMU (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit): Meßanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung der

radioaktiven Emissionen aus kerntechnischen Anlagen. Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Stuttgart: Gustav Fischer Verlag, Losebl. Ausg. Stand 30.05.1997.

EURATOM: Verordnung Nr. 2218/89 des Rates der Kommission der Europäischen Gemeinschaften zur Festlegung von Höchstwerten an Radioaktivität in Nahrungsmitteln und Futtermitteln im Falle eines nuklearen Unfalls oder einer anderen radiologischen Notstandssituation vom 18.07.1989.

EURATOM: Richtlinie 96/29 (Euratom) des Rates vom 13. Mai 1996 zur Festlegung der grundlegenden Sicherheitsnormen für den Schutz der Arbeitskräfte und der Bevölkerung gegen die Gefahren durch ionisierende Strahlungen. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, 39. Jahrgang, L 159, 114 Seiten, deutsche Fassung, 29. Juni 1996.

IFÖ (Institut für Fischereiökologie der Bundesforschungsanstalt für Fischerei): Methode zur Bestimmung von Am-241 in Fisch und anderen marinen Organismen. (Noch nicht veröffentlicht. Wird in die vom BMU herausgegebenen Meßanleitungen aufgenommen).

Masood, E.: Meeting agrees cuts to radioactive immissions. Nature 394: p. 407, 1998. □