



Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

# **Ortsaufgelöste Bestimmung der Radionuklidverteilung in Pflanzenteilen mittels massenspektrometrischer Methoden**

Jonah Böttger

Bachelorarbeit

- nach der Bewertung überarbeitet -

Prüfer: Prof. Dr. Clemens Walther

Betreuung: M.Sc. Julia Stadler

M.Sc. Linus Holtmann

12. Dezember 2022



# **Eigenständigkeitserklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen Hilfsmittel und Quellen als die angegebenen verwendet habe. Alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, sind als solche gekennzeichnet und die Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt worden.

Hannover, den 12. Dezember 2022

Jonah Böttger



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Verwendete chemische Elemente . . . . .	3
2.1.1	Americium . . . . .	3
2.1.2	Europium . . . . .	4
2.1.3	Homologie von Americium und Europium . . . . .	5
2.2	Botanische Grundlagen . . . . .	6
2.2.1	Winterroggen ( <i>Secale cereale L.</i> ) . . . . .	6
2.2.2	Pflanzenanatomie . . . . .	7
2.3	Kryokonservierung . . . . .	8
2.4	Massenspektrometrische Methoden . . . . .	9
2.4.1	ToF-SIMS . . . . .	9
2.4.2	rL-SNMS . . . . .	11
2.5	Gammastrahlenspektrometrie . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Methodik der Experimente</b>	<b>13</b>
3.1	Pflanzenaufzucht und -kontamination . . . . .	13
3.2	Kryokonservierung und Schneiden der Pflanzenprobe . . . . .	15
3.3	Massenspektrometrische Messungen . . . . .	16
3.3.1	ToF-SIMS . . . . .	16
3.3.2	rL-SNMS . . . . .	17
3.4	Gammastrahlenspektrometrische Messung . . . . .	18
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>19</b>
4.1	Massenspektrometrische Messungen . . . . .	19
4.1.1	Pflanzen mit Europium (ToF-SIMS) . . . . .	19
4.1.2	Pflanzen mit Americium und Europium (rL-SNMS) . . . . .	24
4.2	Gammastrahlenspektrometrische Messung . . . . .	40
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>43</b>

<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>45</b>
<b>A Anhang</b>	<b>51</b>

# 1 Einleitung

Bei der zivilen Nutzung der Kernenergie kann es durch Unfälle und Störfälle an verschiedenen Stellen zum Entweichen von Kernbrennstoff in die Umwelt kommen. Zum einen kam es in der Vergangenheit zu Unfällen in Kernkraftwerken, die bekanntesten sind dabei die Unfälle am 26.04.1986 in Tschernobyl und am 11.04.2011 in Fukushima Daiichi, wobei große Mengen an Radionukliden freigesetzt wurden [1, 2]. Auch können Störfälle bei der notwendigen Endlagerung des abgebrannten Kernbrennstoffs zur Kontamination von Grundwasser und Boden führen. Um das Risiko der Strahlenexposition der Bevölkerung zu minimieren, ist die Untersuchung des Verhaltens der verschiedenen Radionuklide in der Umwelt erforderlich. Von besonderer Bedeutung sind dabei landwirtschaftlich genutzte Pflanzen, da die Inkorporation dieser eines der größten Expositionsrisiken für Menschen und Tiere darstellt.

Diese Arbeit befasst sich dabei mit der Untersuchung der Aufnahme von Americium in Roggenpflanzen. Das Americiumisotop  $^{241}\text{Am}$  ist ab etwa 30 Jahren nach der Entnahme aus der kerntechnischen Anlage der dosisrelevanteste Alphastrahler in abgebranntem Kernbrennstoff, da durch den Betazerfall von  $^{241}\text{Pu}$  ( $T_{1/2} = 14,33 \text{ a}$ ) die Aktivität von  $^{241}\text{Am}$  anfangs sogar ansteigt. Aufgrund der deutlich längeren Halbwertszeit ist aber auf Zeitskalen der Endlagerung vor allem  $^{243}\text{Am}$  relevant. Außerdem wird die Aufnahme von Europium, einem chemischen Homolog Americiums, in Roggen untersucht, da ein ähnliches Verhalten zu vermuten ist. Die Süßgräser, zu denen Roggen gehört, bilden eine der landwirtschaftlich am meisten genutzten Pflanzen in Deutschland und Europa, weshalb es besonders wichtig ist, deren Aufnahme zu analysieren. Die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) und die Laserresonanz-Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (rL-SNMS) sind eine hervorragende Möglichkeit zur orts aufgelösten Messung von Querschnitten verschiedener Pflanzenteile.



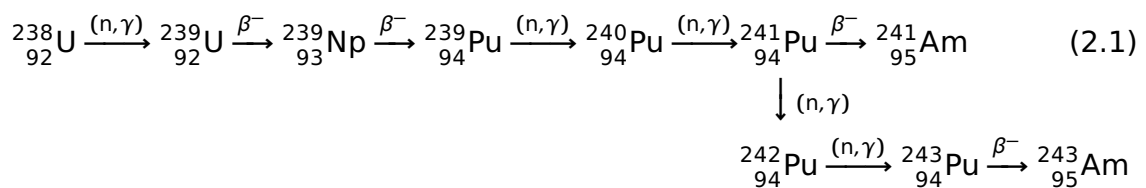


## 2 Grundlagen

### 2.1 Verwendete chemische Elemente

#### 2.1.1 Americium

Americium gehört zu den Actiniden, hat die Ordnungszahl 95 und kommt nur anthropogen vor. In der Umwelt vorhandenes Americium lässt sich auf die oberirdischen Kernwaffentests und Störfälle in kerntechnischen Anlagen zurückführen. Von den 16 bekannten Nukliden, die alle nicht stabil sind, sind die beiden Alphastrahler  $^{241}\text{Am}$  ( $T_{1/2} = 432,7 \text{ a}$ ) und  $^{243}\text{Am}$  ( $T_{1/2} = 7380 \text{ a}$ ) aufgrund ihrer Halbwertszeiten die radioökologisch relevanten, in abgebranntem Kernbrennstoff vorkommenden Isotope. Daher sind es diese beiden Isotope, die bei der Betrachtung des Verhaltens von Americium in der Umwelt zu beachten sind. Der Ursprung des in der Umwelt vorliegenden Americiums ist dabei immer die Neutronenaktivierung von  $^{238}\text{U}$  in kerntechnischen Anlagen oder Kernwaffen. Durch Beta-Zerfälle und weitere Aktivierungen bilden sich die Americiumisotope (Gl. 2.1). [3, 4]



Beim Unfall in Tschernobyl wurden etwa 4,2 TBq  $^{241}\text{Am}$  und 0,17 TBq  $^{243}\text{Am}$  freigesetzt. Vom Plutoniumisotop  $^{241}\text{Pu}$  wurden 5,7 PBq freigesetzt, wovon sehr viel aufgrund der kurzen Halbwertszeit ( $T_{1/2} = 14,33 \text{ a}$ ) in  $^{241}\text{Am}$  zerfallen ist [5]. Heute ist somit  $^{241}\text{Am}$  der dosisrelevanteste Alphastrahler in der *Chernobyl Exclusion Zone* (CEZ, Sperrzone von Tschernobyl).

Americium kann in den Oxidationsstufen +III bis +VI vorkommen, wobei es

dreiwertig am stabilsten ist. In wässriger Lösung treten die Stufen +III und +IV als Americiumionen  $\text{Am}^{3+}$  und  $\text{Am}^{4+}$  auf und die Stufen +V und +VI bilden die Americylionen  $\text{AmO}_2^+$  und  $\text{AmO}_2^{2+}$ . Unter Umweltbedingungen ist aufgrund der Stabilität jedoch nur der trivalente Zustand von Relevanz. Die Mobilität von Americium in der Umwelt, bevor es von Pflanzen aufgenommen werden kann, ist vor allem durch die Sorptionsfähigkeit an Mineraloberflächen bestimmt, wobei diese abhängig von den Umweltbedingungen (u. a. pH-Wert) ist [6, 7]. Das Isotop  $^{243}\text{Am}$ , welches in dieser Arbeit verwendet wird, sendet neben  $\alpha$ -Teilchen auch  $\gamma$ -Quanten der Energien 74,66 keV (Emissionswahrscheinlichkeit: 67,2 %) und 43,53 keV (5,90 %) aus.

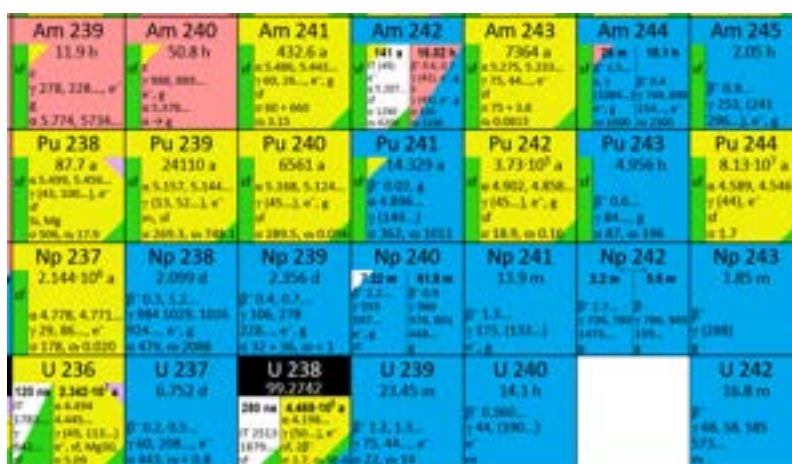


Abbildung 2.1: Der für die Bildung von Americium in Kernbrennstoff relevante Ausschnitt aus der Karlsruhe Nuklidkarte [8]

Nach der Aufnahme in den menschlichen Körper lagert sich Americium vor allem in den Knochen und in der Leber an [9]. Es wird vor allem für Rauchmeldeanlagen und für die Produktion schwererer Elemente verwendet [10].

### 2.1.2 Europium

Europium ist ein Lanthanid und hat die Ordnungszahl 63. Es gibt zwei stabile Isotope  $^{151}\text{Eu}$  und  $^{153}\text{Eu}$ , wobei das schwerere Isotop natürlich etwas häufiger vorkommt (52,2 %), und 27 nicht-stabile Isotope mit Massenzahlen von 134 bis 162. Das Schwermetall ist das seltenste Lanthanid in der Erdhülle mit einem Massenanteil von etwa  $10 \cdot 10^{-5} \%$  und kommt vor allem zusammen mit anderen leichten Lanthaniden in verschiedenen Mineralien vor. Europium liegt meist in der Oxidationsstufe +III vor, es bildet aber im Gegensatz zu den meisten anderen Lanthaniden auch Verbindungen als zweiwertiges Ion,

wodurch es sich von diesen separieren lässt. Außerdem ist Europium (zusammen mit Ytterbium, welches auch zweiwertig auftritt) bezüglich des Atomradius und der Dichte im Vergleich mit den anderen Lanthaniden untypisch, da der Atomradius etwa 20 pm größer und die Dichte etwa  $2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  geringer ist. Die Ursache für diese Besonderheiten ist die Elektronenkonfiguration des Europiums ( $[\text{Xe}]4f^7 6s^2$ ), wodurch bei Abgabe von zwei Elektronen die energetisch günstige Halbbesetzung des 4f-Niveaus vorliegt. [3, 11, 12]

Da einige Europiumisotope ( $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{155}\text{Eu}$ ) Produkt einer Kernspaltung sein können, kommt auch anthropogen verursachtes Europium in der Umwelt vor. Bei der Spaltung von  $^{235}\text{U}$  entstehen das stabile  $^{153}\text{Eu}$  und das nicht-stabile  $^{155}\text{Eu}$  in ungefähr gleichem Umfang, während die anderen beiden Isotope eine deutlich geringere Spaltausbeute vorweisen [13, 14]. Verwendung findet Europium unter anderem in Leuchtstoffen für Bildschirme und kann, aufgrund des hohen Wirkungsquerschnitts für thermische Neutronen, als Neutronenabsorber in Steuerstäben von Kernkraftwerken genutzt werden. Zudem werden einige Isotope als Tracer verwendet. [10]

Die Europiumhalogenide (außer Fluoride), die Nitrate und die Sulfate sind in Wasser löslich. Die Sauerstoff-, Wasserstoff- und Kohlenstoffverbindungen, die Phosphate und die Fluoride sind dagegen praktisch unlöslich. In wässrigen Säuren sind Oxide und Hydroxide löslich, wobei hydratisierte dreiwertige Europiumionen entstehen. [12]

### 2.1.3 Homologie von Americium und Europium

Die beiden Elemente Europium und Americium verhalten sich chemisch homolog, da sie eine ähnliche Elektronenkonfiguration der äußersten Elektronen im Grundzustand haben. Im f-Block des Periodensystems der Elemente werden die 4f- und 5f-Orbitale der Atome besetzt, dabei ist die Konfiguration von Europium  $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$  und die von Americium  $[\text{Rn}] 5f^7 7s^2$ . Außerdem treten beide Elemente meist in der Oxidationsstufe +III auf [15]. Zusätzlich haben beide ungefähr den gleichen Ionenradius von  $0,95 \text{ \AA}$  [16]. Europium tritt jedoch nicht vier-, fünf- oder sechswertig und Americium nur äußerst selten zweiwertig auf, weshalb es auch Unterschiede im chemischen Verhalten der beiden Elemente gibt. [3, 6]

## 2.2 Botanische Grundlagen

### 2.2.1 Winterroggen (*Secale cereale* L.)

Der Winterroggen ist ein Getreide der Familie der Süßgräser (*Poaceae*) und eine Unterart des Roggen (*Secale cereale* Linnaeus), welche besonders winterfest ist. Im Gegensatz zu den meisten anderen Süßgräsern ist Roggen jedoch einjährig und nicht mehrjährig. Die besondere Winterfestigkeit spiegelt sich auch in der niedrigen Keimtemperatur wieder, welche mit 2 °C die geringste aller Getreidearten ist. Roggen ist ein Intensivwurzler und bildet Wurzeln bis in einen Meter Tiefe. Eine Roggenpflanze kann bis maximal zwei Meter hoch werden, wobei die Sprossachse von Süßgräsern rund, hohl und durch gefüllte Knoten (Nodien) unterteilt ist. Dabei besteht jeder Abschnitt (Internodium) basal aus Meristemgewebe, welches zum Wachstum der Pflanze beiträgt. Es bildet sich ein Blatt pro Knoten, welches den Halm bis zum nächsten Knoten umfasst und dort seitlich absteht. Der Blattstand ist bei Süßgräsern zweizeilig, es werden also alternierend auf beiden Seiten Blätter gebildet. Roggen blüht zwischen Mai und Juni in Form von Ähren, wobei die Pollen durch den Wind transportiert werden. Im Juli und August werden reife Grasfrüchte (*Karyopse*) ausgebildet, die von Grannen umgeben sind [18, 19]. Roggen wird schon seit der Jungsteinzeit kultiviert und stammt ursprünglich aus dem Orient. Er war in der Frühzeit das meistgenutzte Getreide in Mittel- und Nordeuropa, wurde heute jedoch vom Weizen abgelöst. [20]

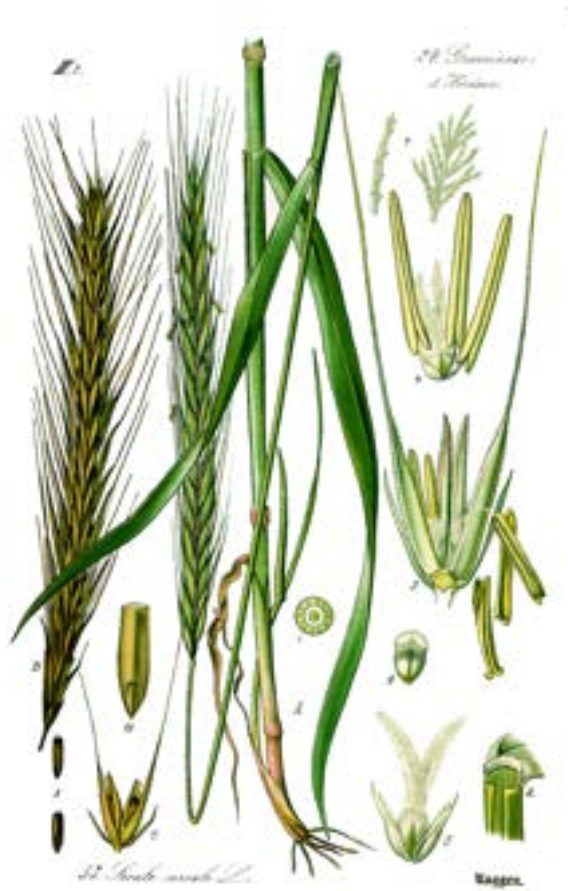


Abbildung 2.2: Illustration verschiedener Pflanzenteile des Winterroggen (aus [17])

### 2.2.2 Pflanzenanatomie

Alle Samenpflanzen, zu denen auch der Roggen zählt, lassen sich in Wurzel, Sprossachse und Blätter einteilen, wobei sich diese drei grundlegend in Aufbau und Funktionsweise unterscheiden.

Die Wurzel nimmt Wasser und Nährstoffe aus dem Boden auf und sorgt für eine stabile Verankerung der Pflanze darin. Die Wasseraufnehmende Oberfläche wird dabei durch Wurzelhaare enorm erhöht, die durch die Zellen der Wurzelhaut (*Rhizodermis*) in der nur wenige Zentimeter langen Wurzelhaarzone gebildet werden. Radial weiter innen liegt die Wurzelrinde, welche die Wurzel schützt und einen Wasserverlust verhindert. Dabei bildet die Exodermis die äußerste und die Endodermis die innerste Schicht. Im Innersten der Wurzel liegt das Leitbündel, bestehend aus mehreren Xylem- und Phloemstrahlen (vgl. Abb. 2.3). Nach der Aufnahme von Wasser durch die Wurzelhaare kann dieses auf zwei Wegen in das Leitbündel gelangen. Zum einen auf dem symplastischen Weg, wo das Wasser durch die Zellmembran in das Innere der Zelle diffundiert und so von Zelle zu Zelle geleitet wird. Zum anderen auf dem apoplastischen Weg, wobei eine Diffusion des Wassers durch die Zellwände und den Raum zwischen den Zellen stattfindet. Das Xylem transportiert Wasser und Nährsalze von der Wurzel zum Blatt und das Phloem leitet in den Blättern produzierte Stoffe wie Zucker. Außerdem werden in der Wurzel eben jene Stoffe gespeichert. Der Wurzelhals bildet den Übergang zwischen Wurzel und Sprossachse, worin auch eine Änderung des Leitbündeltyps, also der Anordnung der einzelnen Xylem- und Phloemstrahlen zueinander, stattfinden kann.

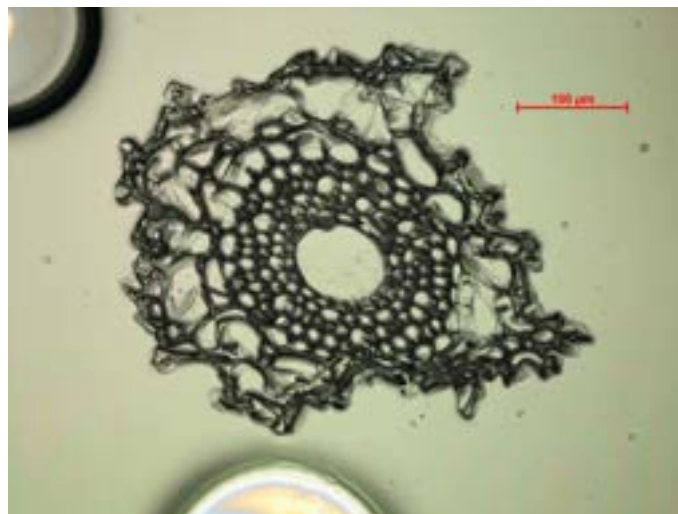


Abbildung 2.3: Wurzelquerschnitt einer Winterroggenpflanze unter dem Mikroskop

Die Sprossachse leitet durch das Leitbündel Wasser und Nährstoffe zwischen Wurzelsystem und Blättern. Es sorgt außerdem für Stabilität und speichert Stoffe in Parenchymzellen, die sich im Inneren der Sprossachse zwischen den Leitbündelstrahlen befinden. Am äußeren Rand liegen wie bei der Wurzel Epidermiszellen. Bei Süßgräsern gibt es über den Querschnitt verteilt mehrere Leitbündel und nur eine Schicht Parenchymzellen.

Die Photosynthese findet vor allem in den Blättern der Pflanze statt, wodurch es zu einem Gasaustausch von Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid kommt. Durch die Abgabe von Wasserdampf sorgen die Blätter für die treibende Kraft des Wassertransports in der Pflanze. Das Blatt hat auf Unter- und Oberseite Epidermen, die das innen liegende Mesophyll schützen, welches vor allem aus verschiedenen Parenchymzellen besteht. Die Leitbündel sind oft von außen sichtbar, wobei das Xylem oben und das Phloem unten liegt. [21, 22, 23]

Im gesamten Leitsystem der Pflanze kommt es entsprechend auch zu einem Transport von Ionen, dabei haben einige Ionen, wie  $K^+$  und  $Cl^-$ , eine sehr hohe Mobilität, weil diese an Photosynthese und Transport in der Pflanze beteiligt sind. Andere Ionen, wie  $Ca^{2+}$ , sind eher immobil, da diese wichtig für die Struktur und Stabilität der Pflanze sind. Calcium ist auch kaum im flüssigen Bestandteil (*Cytosol*) der Parenchymzellen zu finden, sondern vor allem in den Zellwänden, wobei dennoch ein Transport im Apoplast stattfindet [24]. Es wurde schon gezeigt, dass sich Europium im Transportsystem der Pflanze ähnlich wie Calcium verhalten kann, jedoch sind hierbei die unterschiedlichen Wertigkeiten ( $Eu^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) zu beachten [25].

### 2.3 Kryokonservierung

Um die räumliche Verteilung der Radionuklide in den Pflanzen mit den hier verwendeten Messmethoden zu beobachten, müssen dünne Querschnitte der Pflanzenteile angefertigt werden. Gut geeignet hierfür ist das Schneiden der Pflanze im gefrorenen Zustand.

Beim Einfrieren von pflanzlichem Gewebe kann es jedoch zu Schädigungen an der Zellstruktur kommen. Diese resultieren vor allem aus dem hohen Wassergehalt der Zelle, der sich beim Gefrierprozess durch intrazelluläre Eiskristallbildung oder Austreten des Wassers aus der Zelle zeigt [26, 27]. Solche Schäden lassen sich durch vorherige Behandlung der Pflanze mit einem Gefrierschutzmittel minimieren. Auch ist die Geschwindigkeit des Einfrierens von

Bedeutung, da zu schnelles Einfrieren die Eiskristallbildung fördert, während zu langsames Herunterkühlen das Austreten von Wasser begünstigt [28].

## 2.4 Massenspektrometrische Methoden

### 2.4.1 ToF-SIMS

Mit der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl.: time of flight secondary ion mass spectrometry, ToF-SIMS) lässt sich die elementare Zusammensetzung der Oberfläche einer Probe orts aufgelöst erfassen.

Die Probe wird im Vakuum mit einem Strahl aus Primärionen beschossen (*sputtern*), welchen beim Auftreffen auf die Oberfläche der Probe geladene und nicht geladene Teilchen herauslösen. Durch ein angelegtes elektrisches Feld werden entweder nur die positiv geladenen oder nur die negativ geladenen Ionen beschleunigt, sodass alle Ionen gleicher Ladung dieselbe kinetische Energie aufweisen, während die Ionen der anderen Ladung unterdrückt werden.

$$E_{kin} = E_{el} \Rightarrow \frac{1}{2}mv^2 = zU_B \quad (2.2)$$

Dabei sind  $m$  die Masse,  $v$  die Geschwindigkeit und  $z$  die Ladung des Ions,  $U_B$  bezeichnet die Beschleunigungsspannung.

Dies bedeutet, dass die Ionen je nach Masse-Ladung-Verhältnis verschiedene Geschwindigkeiten haben (Gl. (2.3)). Mit dieser Geschwindigkeit fliegen die Ionen in einen feldfreien Flugzeitmassenanalysator, in dem die Ionen nach der Flugzeit getrennt werden und so das Masse-Ladung-Verhältnis ( $m/z$ ) bestimmt werden kann.

$$(2.2) \Rightarrow v = \sqrt{2U_B \frac{z}{m}} = \frac{l}{t} \Rightarrow t \propto \sqrt{\frac{m}{z}} \quad (2.3)$$

Bei bekannter Beschleunigungsspannung  $U_B$  und Länge des Massenanalysators  $l$ , hängt die Flugzeit der Ionen  $t$  also nur von dem Verhältnis von Masse und Ladung ab [29].

Die ToF-SIMS kann in verschiedenen Modi verwendet werden, die sich in ihren Betriebsparametern unterscheiden. Der Modus *Spectrometry* liefert dabei eine bessere Massenauflösung, aber eine geringe laterale Auflösung, wohingegen der Modus *Fast Imaging* die laterale Auflösung zuungunsten der Massen-

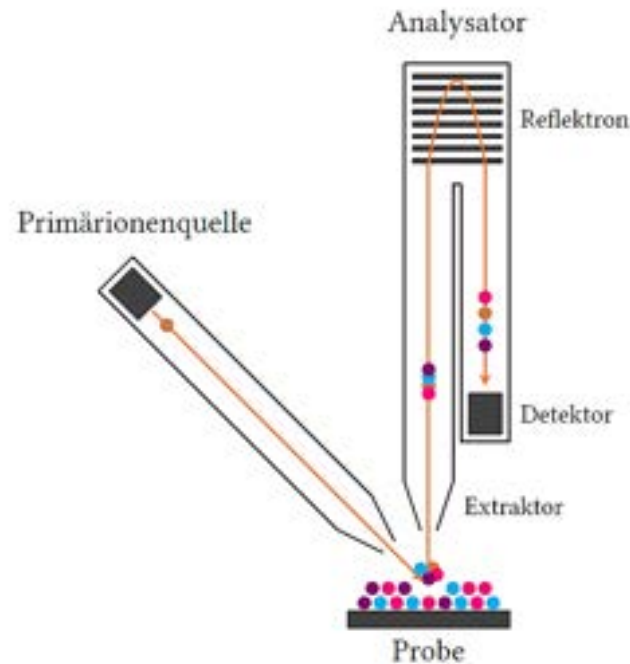


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau einer ToF-SIMS (aus [30])

auflösung verbessert. Außerdem wird zwischen statischer und dynamischer SIMS unterschieden, dies kann durch eine Änderung des Primärionenstroms ( $< 10^{12}$  Ionen/cm<sup>2</sup> bei statischer SIMS) eingestellt werden. Bei statischer SIMS wird nur die Oberfläche der Probe analysiert, während bei dynamischer SIMS einzelne Schichten abgetragen werden und so auch eine Messung von tiefer liegendem Material ermöglicht wird. Der Primärionenstrahl wird im *Spectrometry*-Modus gepulst betrieben, da bei kontinuierlichem Auslösen von Ionen eine Diskriminierung dieser nach der Flugzeit kaum möglich wäre. Eine kürzere Pulslänge sorgt dabei für eine höhere Massenauflösung, aber auch für eine schlechtere laterale Auflösung. Um sowohl eine möglichst hohe Massenauflösung als auch eine möglichst hohe laterale Auflösung zu erreichen, werden die sekundären Ionen mit einer leichten Verzögerung beschleunigt (*delayed extraction*), welche die Korrelation der Pulslänge mit der Massenauflösung aufhebt [31].

Außerdem enthält das Flugzeitmassenspektrometer ein Reflektor, um anfängliche Unterschiede in der kinetischen Energie der Ionen zu minimieren. Dabei werden die Ionen mithilfe eines elektrischen Feldes entgegen ihrer Flugrichtung beschleunigt. Ionen mit einer höheren kinetischen Energie legen dadurch eine längere Flugstrecke im Reflektor zurück, wodurch die Breite der Energieverteilung verringert wird [32]. Detektiert werden die Ionen durch eine



Mikrokanalplatte, an der Elektronen erzeugt, vervielfacht und detektiert werden. Die Nachweisgrenzen bei Messungen mit einer ToF-SIMS können dabei im ppb-Bereich liegen, während die laterale Auflösung einige Nanometer betragen kann [29].

### 2.4.2 rL-SNMS

Bei der Laserresonanz-Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (engl.: resonant laser secondary neutral mass spectrometry, rL-SNMS) wird anfangs genauso vorgegangen wie bei der ToF-SIMS. Die geladenen Ionen werden jedoch nicht beschleunigt, sondern mit einem elektrischen Feld unterdrückt, sodass eine Wolke nicht geladener Teilchen übrig bleibt. Die Neutralteilchen werden nun mit Laserlicht resonant ionisiert, welches für ein spezifisches Element selektiv ist. Dadurch werden zuvor bestehende isobare Interferenzen reduziert. Moleküle und Komplexe werden nicht resonant ionisiert. Durch die Messung der neutralen Teilchen wird außerdem die Effizienz der Messmethode stark erhöht, da die meisten durch den Primärionenbeschuss ausgelösten Teilchen nicht geladen sind. Die nicht geladenen Teilchen werden meist durch ein mehrstufiges Anregungsschema in einen Autoionisationszustand gebracht, einen angeregten Zustand, der oberhalb der Ionisationsenergie des Atoms liegt. Dabei werden zwei Elektronen angeregt und die Anregungsenergie des einen auf das andere übertragen, wodurch dieses das Atom verlässt. Eine weitere Möglichkeit liegt im Erreichen eines Rydberg-Zustands, einem langlebigen Zustand knapp unterhalb der Ionisationsenergie, sodass eine geringe Energie, wie etwa durch einen Stoß mit einem anderen Teilchen, zur Ionisation des Atoms führen kann. Für die effiziente Nutzung der Resonanzionisation werden also mehrere, sehr genau abstimmbare Laser benötigt. [33, 34]

## 2.5 Gammaskpektrometrie

Bei der Gammaskpektrometrie werden mithilfe eines Halbleiterdetektors von der Probe emittierte Gammaphotonen gemessen. Dabei werden Eigenschaften eines Halbleiters und die Wechselwirkung von Gammaphotonen mit Materie ausgenutzt.

Aufgrund einer angelegten Spannung gibt es im dotierten Halbleiterkristall (z.B. Germanium) eine ladungsträgerfreie Zone. Wenn ein Photon dort auftrifft

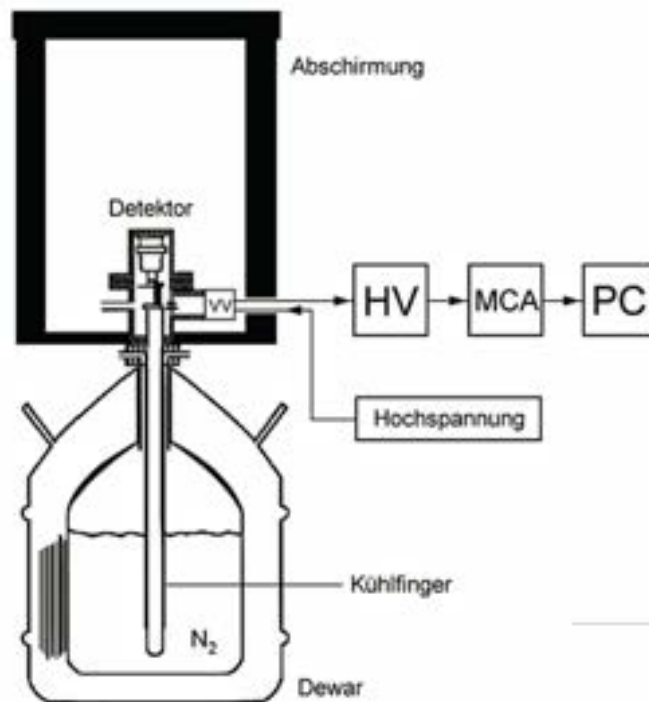


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines Halbleiterdetektors (aus [35])

und mit der Materie wechselwirkt, wird ein Elektron-Loch-Paar gebildet. Diese freien Ladungsträger fließen ab und werden als Stromimpuls detektiert. Dabei ist die Anzahl der erzeugten freien Ladungsträger proportional zur Energie des Photons, woraus sich dann ein Energiespektrum konstruieren lässt. Eine Bleiabschirmung des Messraums sorgt für einen geringeren Untergrund der Messung, da natürlich auftretende Gammaemissionen der Umgebung abgeschirmt werden. Außerdem muss der Halbleiterdetektor mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, damit das thermische Rauschen in der Messung, verursacht durch thermische Anregung im Kristall, verringert wird. Die thermische Anregung wird durch die Nähe von Valenz- und Leitungsband bei Raumtemperatur ermöglicht. [36]

# 3 Methodik der Experimente

## 3.1 Pflanzenaufzucht und -kontamination

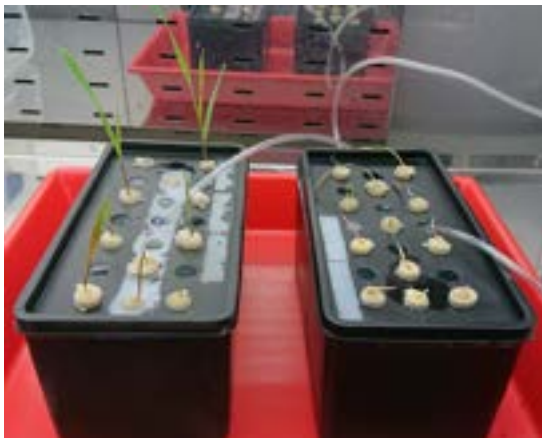
Die Aufzucht der Roggenpflanzen besteht aus drei Schritten: Keimung der Roggensamen, Aufzucht der Pflanzen in Hydrokultur und Kontamination der Pflanzen mit Europium oder Americium.



(a) Gekeimte Samen



(b) Umgepflanzte Samen



(c) Gewachsene Pflanzen



(d) Getracerte Pflanze

Abbildung 3.1: Pflanzenaufzucht von Winterroggen in Hydrokultur in verschiedenen Stadien des Wachstums

Die Samen keimen in befeuchteten Papiertüchern in einer großen Petrischale, ummantelt mit Aluminiumfolie, im Dunklen für drei bis fünf Tage (Abb. 3.1a). Danach werden die Samen, die schon ausreichend Wurzeln gebildet haben, mit einem Streifen aus Schaumstoff umwickelt und in eine Plastikhalterung über einem Becken eingehängt, dass mit High-Phosphate-Hoagland gefüllt ist (Abb. 3.1b, Tab. A.1). Durch einen Schlauch wird Raumluft in die Flüssigkeit geleitet, um eine ständige Zirkulation herzustellen und eine Algenbildung zu verhindern. Die Pflanzen wachsen bei regelmäßigem Nachfüllen des Nährmediums in einer Phytokammer bei 18 °C, einer Luftfeuchtigkeit von 55 % und einem Tag-Nacht-Rhythmus von 16 h/8 h. Nach einigen Wochen werden einzelne Pflanzen getracert (Abb. 3.1d). In dieser Lösung wächst die Pflanze für weitere drei bis sieben Tage, bevor sie geerntet wird. Das Europium oder Americium wird dabei in Low-Phosphate-Hoagland gelöst, damit kein schwer lösliches Europiumphosphat oder Americiumphosphat ausfällt. Es werden zwei

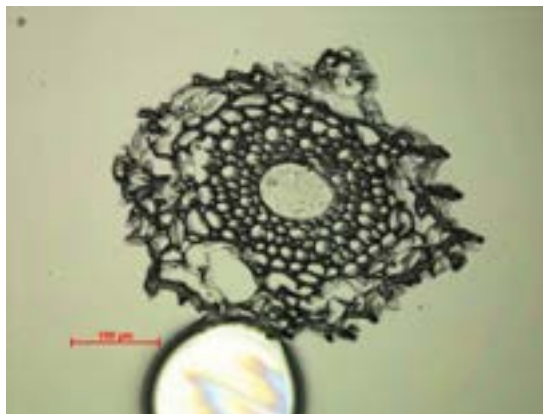
Tabelle 3.1: Verschiedene Parameter der verwendeten Proben. Dabei lag Americium ( $^{243}\text{Am}$ ) im Chloridsystem vor, Europium wurde in Form des Nitrats verwendet

Probe	Konz. Am	Konz. Eu	Lösungsvolumen	Dauer
Am/Eu	1 mM (2 MBq)	1 mM	1 ml	3 Tage
Eu 1	-	5 mM	50 ml	3 Tage
Eu 2	-	20 mM	50 ml	7 Tage

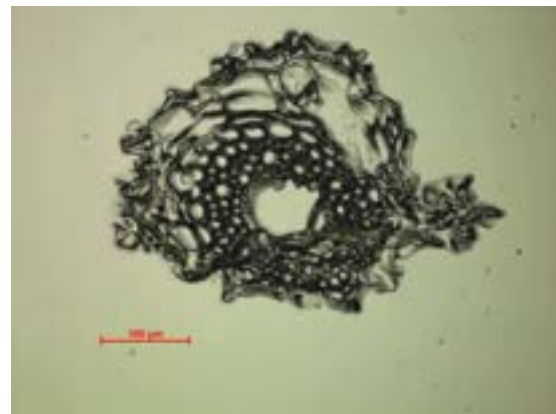
unterschiedliche Proben mit Europium kontaminiert. Die erste wird für vier Tage keimen und für 18 Tage wachsen gelassen. Hier wird die Pflanze mit einer Lösung mit 5 mM Europiumnitrat für drei Tage getracert. Die zweite Probe keimt ebenfalls vier Tage, wächst dann aber 33 Tage und wird für sieben Tage mit 20 mM Europiumnitrat-Lösung getracert. Außerdem wird eine Probe verwendet, die für eine andere Arbeit mit Americium kontaminiert wurde [37]. Die Kontaminationsparameter der verwendeten Proben sind in Tabelle 3.1 zu finden.

### 3.2 Kryokonservierung und Schneiden der Pflanzenprobe

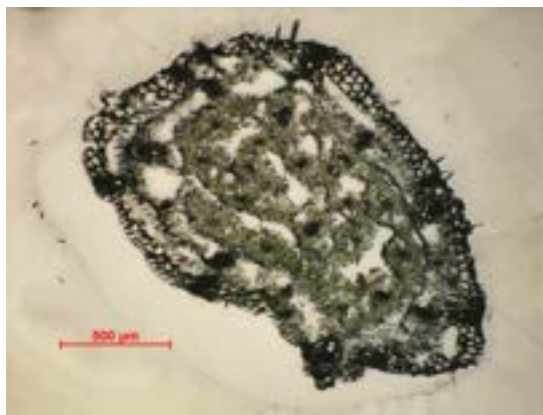
Nach dem Ernten der Pflanzen werden etwa 1 cm lange Stücke der Wurzel und des Blattstiels abgeschnitten. Es folgt eine Behandlung mit einem Gefrierschutzprotokoll, um die Bildung von Eiskristallen und damit das Aufplatzen der Zellen zu verhindern. Dabei wird ein zweistufiges Protokoll aus einer früheren Arbeit übernommen [30]. Die erste wässrige Lösung, bestehend aus 13,7 %<sub>W/V</sub> Saccharose und 4,6 %<sub>W/V</sub> Glycerin, beugt Gefrierschäden vor und wird für 10 Minuten angewandt. Als zweites wird eine Lösung aus 50 %<sub>W/V</sub> Saccharose und 50 %<sub>W/V</sub> Glycerin für 30 Minuten verwendet, die die Zellen dehydriert [38]. Die Reste des Gefrierschutzmittels, die noch an den Pflanzenteilen anhaften, werden entfernt.



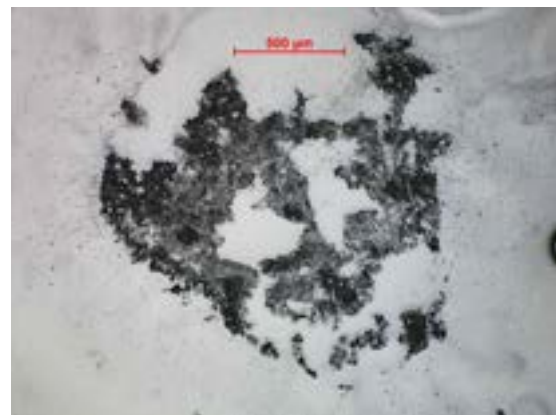
(a) Wurzelschnitt



(b) Wurzelschnitt



(c) Blattschnitt



(d) Beschädigter Blattschnitt

Abbildung 3.2: Mikroskopbilder verschiedener Pflanzenschnitte

Alle Pflanzenteile werden einzeln mithilfe einer Halterung von einem flüssi-

gen Medium (Richard-Allan Scientific™ Neg-50™) umgeben und durch flüssigen Stickstoff eingefroren, wodurch das Medium fest wird. Anschließend werden die Pflanzenschnitte mit einem Kryomikrotom (Cryostar NX50, Thermo Fisher Scientific) angefertigt und auf die verschiedenen Probenträger gelegt. Für die Messungen in ToF-SIMS, rL-SNMS und Gammadetektor werden 10 µm dicke Schnitte auf kleinen Aluminiumblöcken angefertigt, für das optische Mikroskop 10 µm dicke Schnitte auf Glasträgern.

Unter dem Mikroskop sind deutlich die Unterschiede in Zellstruktur und Größe zwischen Wurzel und Blatt erkennbar (Abb. 3.2). Es sind jedoch nicht alle Schnitte erfolgreich, einige werden durch das Messer zerdrückt (Abb. 3.2d).

## 3.3 Massenspektrometrische Messungen

Alle massenspektrometrischen Messungen werden an einer TOF.SIMS 5 (ION-TOF GmbH) durchgeführt. Die Messungen mit und ohne eingekoppelte Laser zur Resonanzionisation der Neutralteilchen unterscheiden sich dabei zusätzlich durch einige Einstellungen.

### 3.3.1 ToF-SIMS

Bei Messungen ohne eingekoppelte Laser wird die Probe im positiven Extraktionsmodus mit einem 30 keV  $\text{Bi}_3^+$  Primärionenstrahl beschossen. Die Extraktionsverzögerung beträgt 360 ns, dabei werden Proben im *Spectrometry* Modus und im *Fast Imaging* Modus gemessen. Die Spektren werden über die Peaks bei den Masse-Ladung-Verhältnissen 23 ( $^{23}\text{Na}^+$ ), 27 ( $^{27}\text{Al}^+$ ) und 39 ( $^{39}\text{K}^+$ ) kalibriert. Bei den Messungen wird eine laterale Auflösung von bis zu 950 nm erreicht (Def. Strahlradius 16/84% Transmission). Die Massenauflösung ( $m/\Delta m$ ) bewegt sich, je nach Messung im Bereich von etwa 1500 bis 2500. Bei ToF-SIMS Messungen werden Pflanzen gemessen, die nur mit Europium getracert wurden. Die Messergebnisse werden über das Isotopenverhältnis der beiden Europiumisotope  $^{151}\text{Eu}$  (47,8 %) und  $^{153}\text{Eu}$  (52,2 %) verifiziert.

### 3.3.2 rL-SNMS

Bei Messungen mit der rL-SNMS wird ein Lasersystem eingekoppelt [33], welches auf die Anregung von Americium abgestimmt ist. Dabei wird ein zweistufiges Anregungsschema nach [39] verwendet, wobei die Wellenzahl des ersten Anregungsschritts (engl. first excitation step, FES)  $23436,98\text{ cm}^{-1}$  beträgt und die des zweiten Anregungsschritts (engl. second excitation step, SES)  $25033,38\text{ cm}^{-1}$ . Es wird, wie bei der ToF-SIMS, im positiven Extraktionsmodus bei einem  $30\text{ keV Bi}_3^+$  Primärionenstrahl gemessen, die Extraktionsverzögerung beträgt jedoch  $700\text{ ns}$  und es wird eine Extraktionsspannung (*extraction bias*) von  $500\text{ V}$  eingestellt. Hier werden nur Messungen im *Fast Imaging* Modus durchgeführt. Die Kalibration der Spektren erfolgt hier durch eine vorherige Messung an einem Kernbrennstoffpartikel über die Peaks von  $^{39}\text{K}^+$ ,  $^{238}\text{U}^+$  und  $^{241}\text{Am}^+$ . Dabei wird auch das Lasersystem so eingestellt, dass eine resonante Ionisation von Americium erfolgreich ist. Zur Bestätigung der Messergebnisse wird eine weitere Messung mit einem um  $1\text{ cm}^{-1}$  verstimmt Lasersystem durchgeführt, sodass keine resonante Ionisation von Americium stattfinden kann.

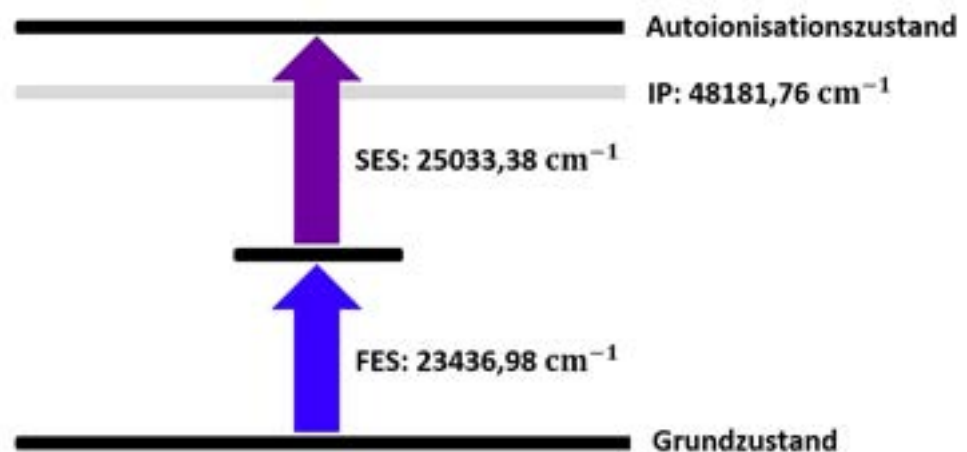


Abbildung 3.3: Skizze des verwendeten Anregungsschemas nach [39] mit den ausgenutzten Anregungsschritten und Zuständen

Die Darstellung der Messergebnisse der ToF-SIMS und rL-SNMS findet in Form einer Überlagerung des Totalionenbilds mit den Sekundärionenbildern der jeweiligen Masse-Ladung-Verhältnisse statt. Dies wird mit Python 3.8.8 und Matplotlib 3.5.2 umgesetzt. Das Totalionenbild wird in Graustufen, das Sekundärionenbild mit der Farbkarte *Hot* dargestellt. Die Spektren werden mit QtIPlot 5.6.1 erstellt.

### 3.4 Gammaspektrometrische Messung

Die gammaspektrometrische Messung wird mit einem hochreinen Germaniumdetektor durchgeführt. Es werden zwei Wurzelschnitte einer Winterroggenpflanze gemessen, die mit Americium und Europium getracert wurde. Zur Effizienzkalibrierung wird ein QCY-14 Standard gemessen. Die Aktivität berechnet sich durch

$$A = \frac{N}{t \cdot p \cdot \epsilon} \quad (3.1)$$

mit der Netto-Peakfläche  $N$ , der Messzeit  $t$ , der Emissionswahrscheinlichkeit eines Photons mit dieser Energie  $\epsilon$  und der Detektoreffizienz  $p$ , die mittels Jäkel-Westmeier-Funktion ermittelt wird und für die Energie der  $\gamma$ -Emission von  $^{243}\text{Am}$  (74,66 keV) 26,47 % beträgt (Abb. 3.4).

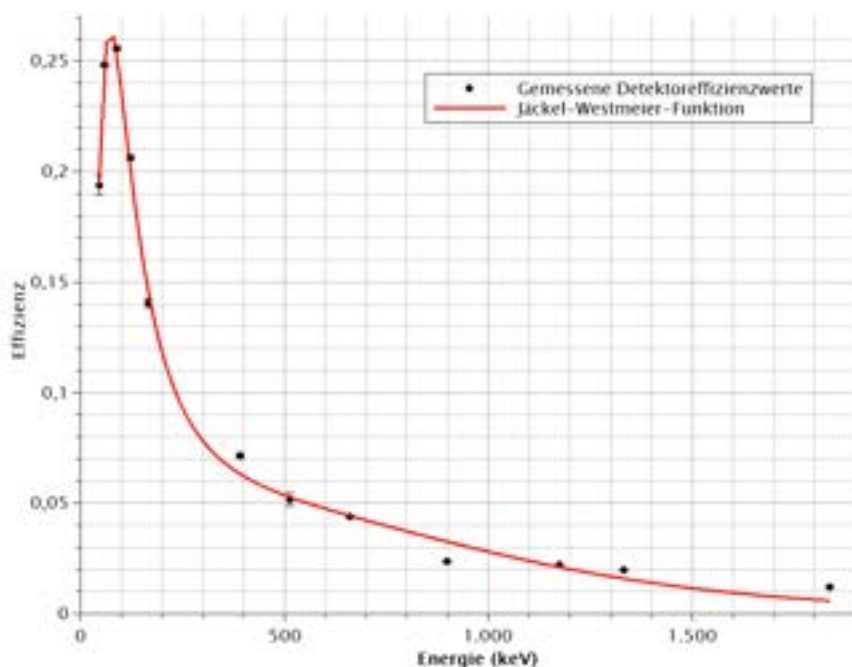


Abbildung 3.4: Effizienzkalibrierung der gammaspektrometrischen Messung mittels Jäkel-Westmeier-Funktion

Als relative Unsicherheit der Detektoreffizienz werden 10 % angesetzt, da die Energie der Gammaemission von  $^{243}\text{Am}$  geringer als 100 keV ist. Die Unsicherheit der Netto-Peakfläche ergibt sich aus der Brutto-Peakfläche und dem gemessenen Untergrund. Gauß'sche Fehlerfortpflanzung liefert die Unsicherheit der berechneten Aktivität der Probe.

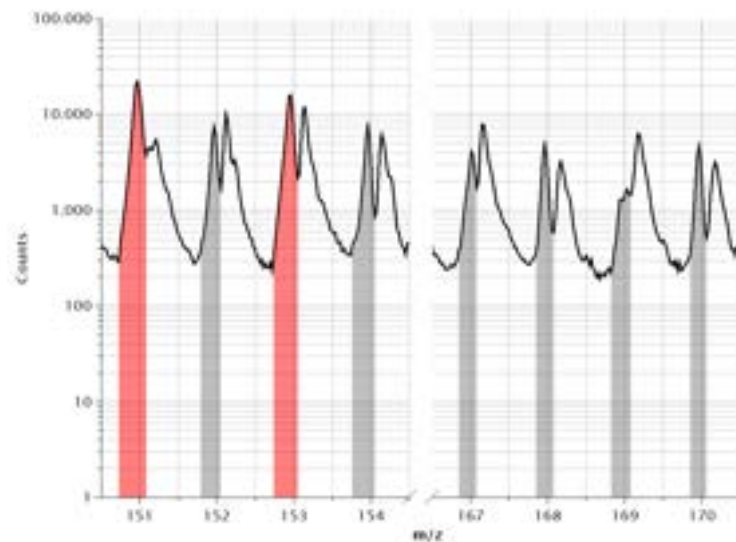


# 4 Ergebnisse und Diskussion

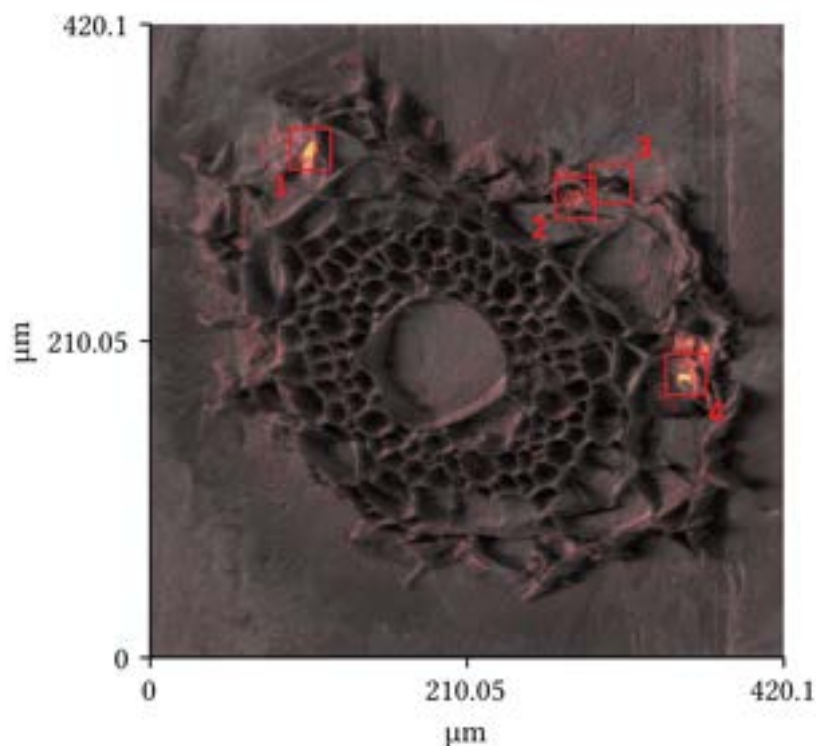
## 4.1 Massenspektrometrische Messungen

### 4.1.1 Pflanzen mit Europium (ToF-SIMS)

Von den Winterroggenpflanzen, die nur mit Europium getracert wurden, werden Querschnitte von Blatt und Wurzel gemessen. Bei einer ersten Messung eines Blattschnitts (Kontamination mit 5 mM Europiumnitrat) kann jedoch kein Hinweis auf eine Aufnahme von Europium gefunden werden, wofür es mehrere Gründe geben kann. Zum einen kann die Kontaminationsdauer mit drei Tagen zu kurz, zum anderen die Konzentration in der Kontaminationslösung zu gering sein. In einer vorausgegangenen Arbeit wurde gezeigt, dass Americium bei Aufnahme in die Pflanze vor allem in der Wurzel und kaum im Blatt zu finden ist [40]. Aufgrund der chemischen Homologie von Americium und Europium ist davon auszugehen, dass dies bei Europium nicht anders ist. Aus



(a) Spektrum



(b) Ionenbild

Abbildung 4.1: (a) Spektrum der ToF-SIMS Messung eines mit 20 mM Europium getra- certen Wurzelschnitts einer Winterroggenpflanze (Peaks von  $^{151}\text{Eu}^+$  und  $^{153}\text{Eu}^+$  in rot, restliche Europium-Peaks in grau), (b) Ionenbild der kombinierten Signale der Masse- Ladung-Verhältnisse 151 bis 154 und 167 bis 170 (Totalionenbild in Graustufen, Signal von Europium in rot/gelb, Einzelbilder Abb: A.1)

diesen möglichen Gründen werden in der Folge nur noch Wurzelschnitte ge- messen, wobei zusätzlich die Kontaminationsdauer auf sieben Tage und die Europiumkonzentration in der Kontaminationslösung auf 20 mM erhöht wird. Bei der Messung einer dieser Wurzelschnitte ist sofort die Aufnahme von Euro- pium konzentriert auf wenige Stellen im äußeren Bereich der Wurzel sichtbar (Abb. 4.1b). Auch im Spektrum sind größere Peaks auf den Europium zuzu- ordnenden Masse-Ladung-Verhältnissen 151 und 153 zu sehen (Abb. 4.1a). Zur genaueren Betrachtung der Aufnahme werden weitere vier Messungen auf diesem Wurzelschnitt gemacht, wobei das Messfenster deutlich verklei- nert und nur die jeweiligen Hotspots gemessen werden (Abb. 4.2). Hierbei ist jedoch nicht eindeutig auflösbar, in welcher Art von Gewebe die Einlagerung von Europium stattfindet. An den Spektren dieser Messungen ist erkennbar, dass Europium auch in Form von Hydriden ( $m/z= 152, 154$ ), Oxiden ( $m/z= 167, 169$ ) und Hydroxiden ( $m/z= 168, 170$ ) aufgenommen wird (Abb. 4.3).

Dies wird besonders deutlich, da die Ionen dieser Peaks auch von den gemessenen Hotspots kommen (vgl. Abb. A.1 - A.5). Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass auch andere Europiumspezies vorkommen, diese aufgrund der Messmethode jedoch nicht messbar sind.

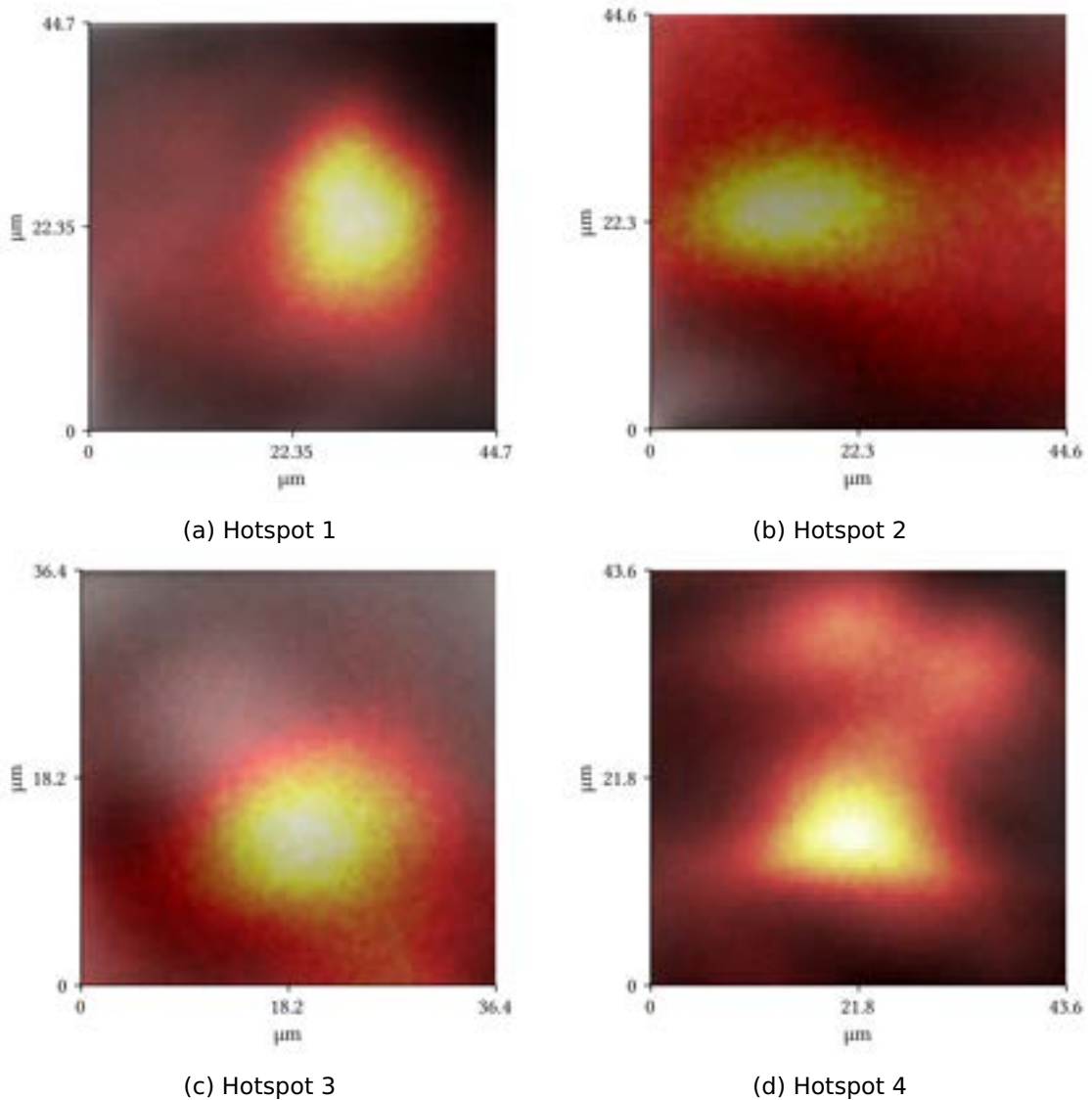
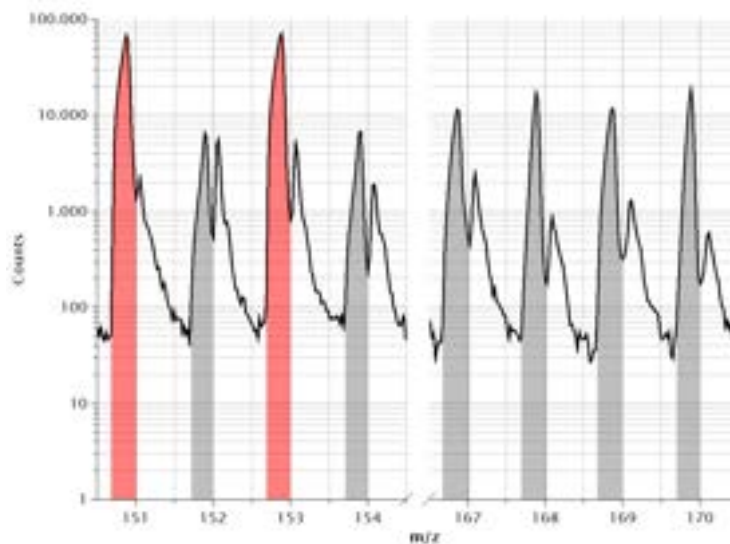


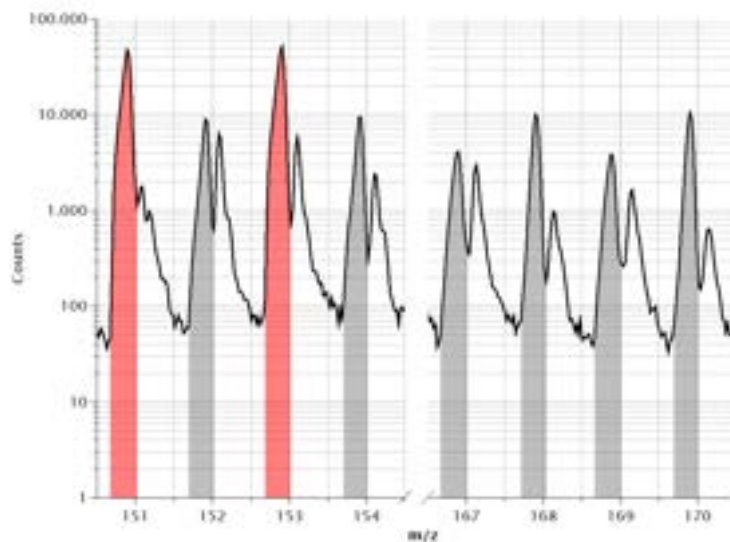
Abbildung 4.2: Überlagerung der Totalionenbilder mit den Ionenbildern der kombinierten Signale der Masse-Ladung-Verhältnisse 151 bis 154 ( $\text{Eu}^+$ ,  $\text{EuH}^+$ ) und 167 bis 170 ( $\text{EuO}^+$ ,  $\text{EuOH}^+$ ) der Messungen der Hotspots aus Abb. 4.1b (Totalionenbild in Graustufen, Signal von Europium in rot/gelb, Einzelbilder Abb. A.2 - A.5)

Es sind die in etwa gleich großen Peaks auf jeweils zwei Masse-Ladung-Verhältnissen zu sehen (Abb. 4.3). Aufgrund des etwa gleichen Vorkommens der stabilen Isotope ist dies für Europium typisch. In den vier Messungen ergibt sich

aus den Peaks auf den Masse-Ladung-Verhältnissen 151 und 153 ein gesamtes Isotopenverhältnis von 48,79 %  $^{151}\text{Eu}$  und 51,21 %  $^{153}\text{Eu}$ . Mit einer absoluten Unsicherheit von 1,06 %, die sich jeweils aus dem Untergrund auf dem Masse-Ladung-Verhältnis 150 berechnet, stimmt dies mit dem natürlichen Isotopenverhältnis von Europium überein.



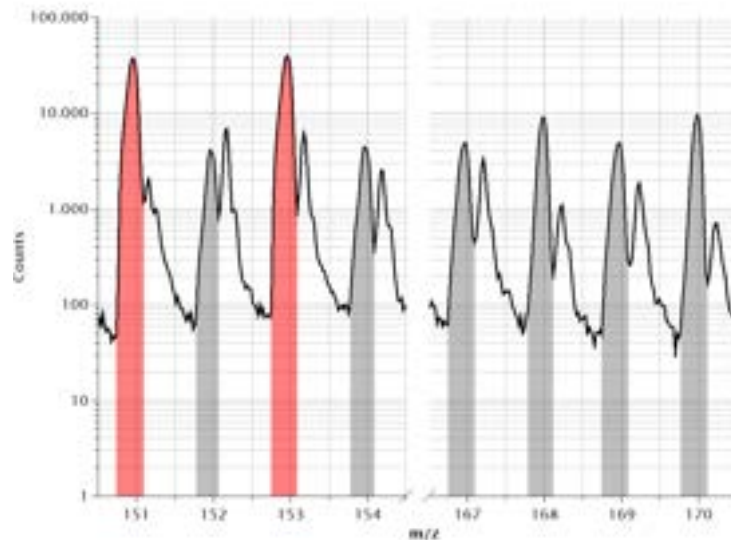
(a) Hotspot 1



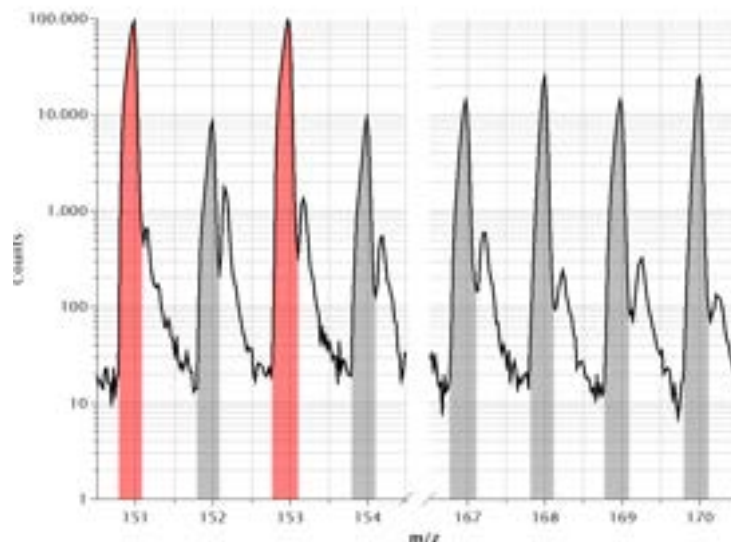
(b) Hotspot 2

Europium und den Europiumverbindungen sind in den Spektren immer die Peaks knapp vor dem nominellen Masse-Ladung-Verhältnis zuzuordnen. Dies ergibt sich aus den Atommassen der beiden Europiumisotope ( $^{151}\text{Eu}$ : 150,92 u

und  $^{153}\text{Eu}$ : 152,92 u). Die restlichen, in den Spektren nicht eingefärbten Peaks resultieren aus anderen Elementen oder aus Fragmenten und Molekülen des organischen Materials der Wurzel. Aufgrund dieses hohen Untergrunds war es auch notwendig die Konzentration von Europium beim Kontaminieren zu erhöhen, da eine Messung mit der ToF-SIMS, wegen der nicht guten Massenauflösung, ansonsten kaum möglich wäre.



(c) Hotspot 3



(d) Hotspot 4

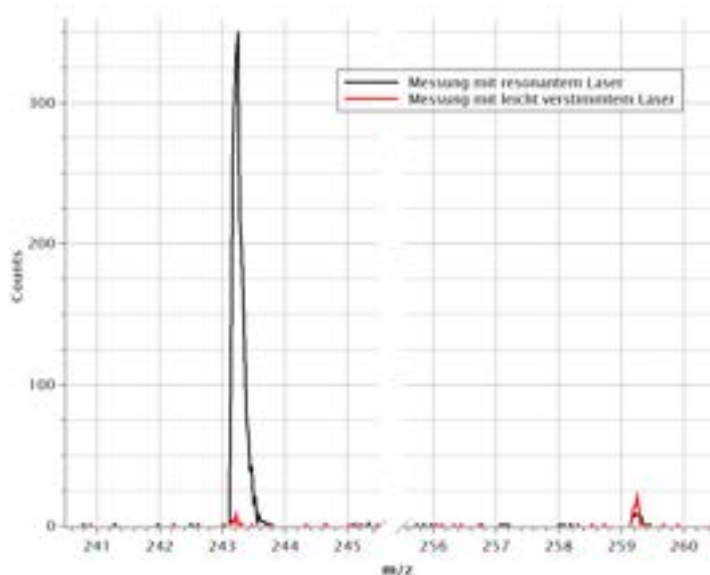
Abbildung 4.3: Spektren der ToF-SIMS Messungen der Hotspots (Peaks von  $^{151}\text{Eu}^+$  und  $^{153}\text{Eu}^+$  in rot, restliche Europium-Peaks in grau)

### 4.1.2 Pflanzen mit Americium und Europium (rL-SNMS)

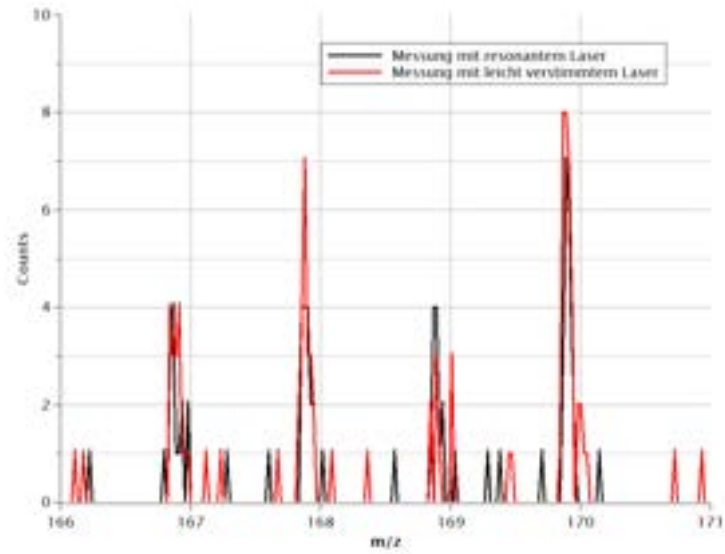
Im Vergleich zur ToF-SIMS sind bei Messungen mit der rL-SNMS so hohe Konzentrationen nicht notwendig, da isobare Interferenzen unterdrückt werden. Es werden zwei verschiedene Wurzelschnitte der Roggenpflanze gemessen, die mit Europium und Americium getracert wurde.

#### Messung an erstem Wurzelschnitt

Dabei kann Americium ( $m/z=243$ ) erfolgreich resonant ionisiert und gemessen werden (Abb. 4.4). Außerdem findet eindeutig eine nicht-resonante Ionisation von Americiumoxid ( $m/z=259$ ), Europiumoxid ( $m/z=167, 169$ ) und Europiumhydroxid ( $m/z=168, 170$ ) statt. Dies ist klar aus der Überlagerung der Spektren der resonanten und der nicht-resonanten Messung ersichtlich. Die Peaks von Europium sind entsprechend deutlich kleiner als die von Americium, weil das Lasersystem für die resonante Ionisation von Americium selektiv ist und Europium nur nicht-resonant ionisiert wird. Auf den Ionenbildern von den einzelnen Peaks ist erkennbar, dass die Americiumionen und die Europiumionen an denselben Orten gemessen werden (Abb. 4.5). Das stärkste Signal kommt von einem Hotspot am Rand der Wurzel, wobei Europium etwas mehr über die ganze Wurzel verteilt vorliegen könnte und nicht so stark konzentriert scheint. Diese Messung liefert dennoch ein starkes Indiz für ein sehr ähnliches Verhalten von Americium und Europium in Pflanzen. Die Countrate von Americium liegt in dieser Messung bei  $1,596 \frac{\text{cts}}{\text{s}}$ .

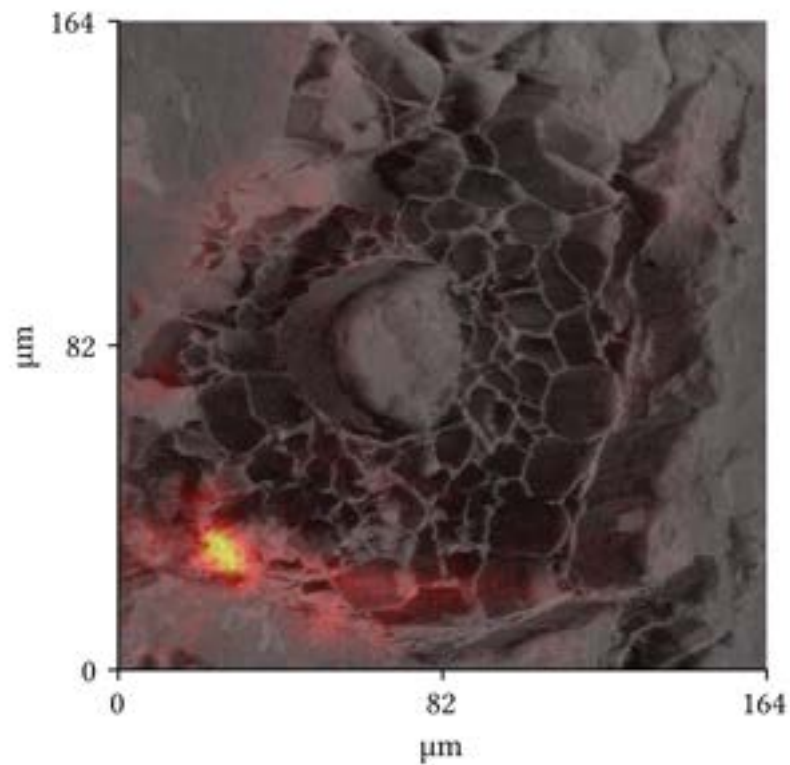


(a) Americium

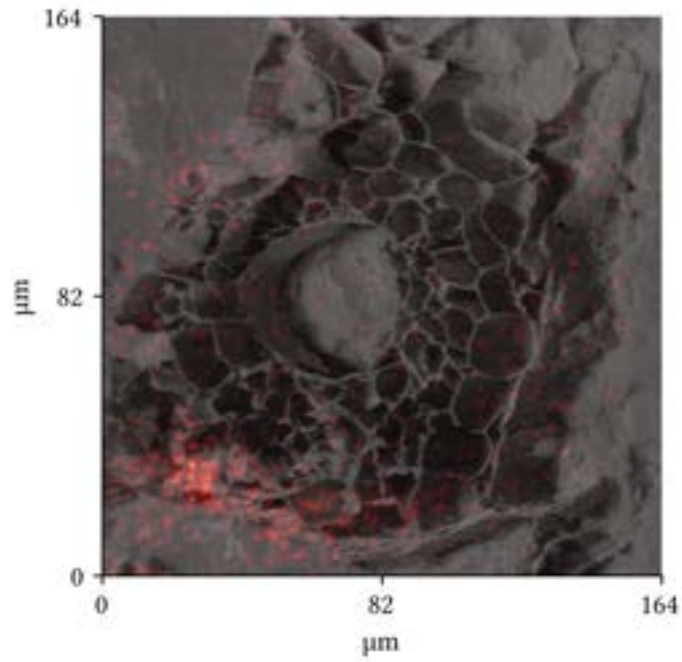


(b) Europium

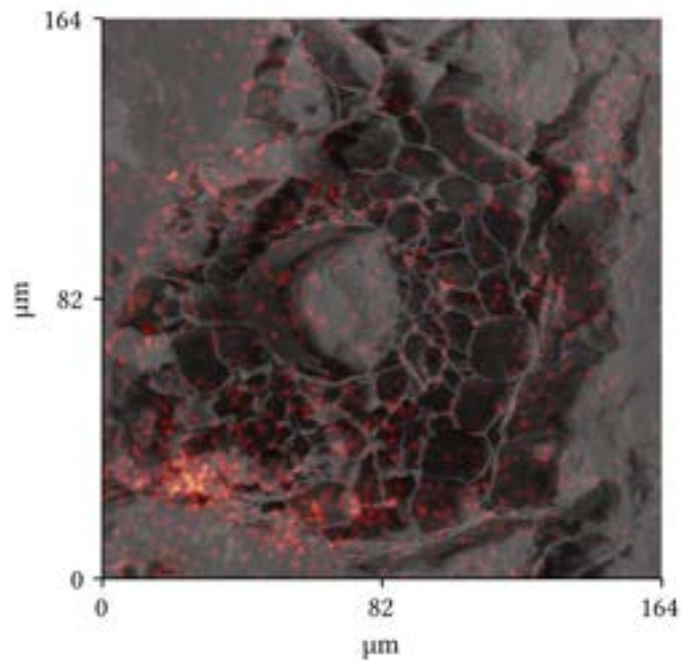
Abbildung 4.4: Spektren der ersten rL-SNMS Messung eines Wurzelschnitts einer Winterroggenpflanze (vgl. Abb. 4.5), Vergleich der Messung mit resonantem Lasersystem und Messung mit verstimmtem Lasersystem

(a)  $m/z=243$ ,  $^{243}\text{Am}^+$





(b)  $m/z=259, {}^{243}\text{AmO}^+$



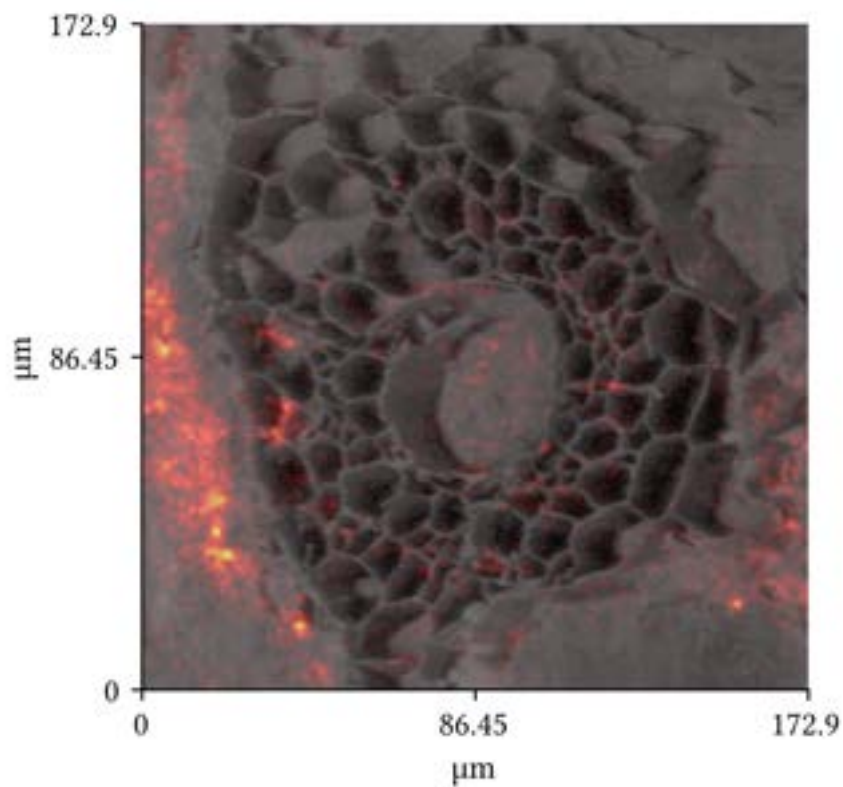
(c)  $m/z=167,168,169,170; {}^{151}\text{EuO}^+, {}^{151}\text{EuOH}^+, {}^{153}\text{EuO}^+, {}^{153}\text{EuOH}^+$

Abbildung 4.5: Überlagerung des Totalionenbilds mit den Ionenbildern von (a)  ${}^{243}\text{Am}^+$ , (b)  ${}^{243}\text{AmO}^+$  und (c) dem kombinierten Bild der Masse-Ladung-Verhältnisse von 167 bis 170 (Totalionenbild in Graustufen, Signal von Americium bzw. Europium in rot/gelb, Einzelbilder Abb. A.6)

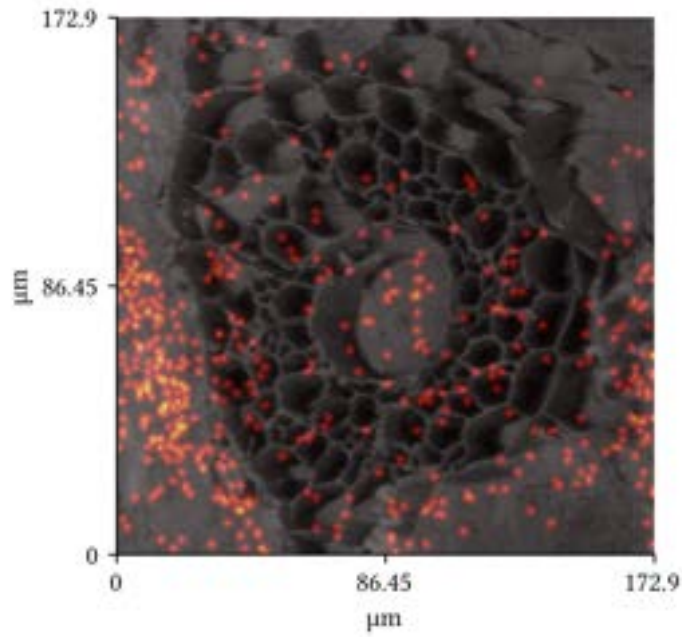


**Messungen an zweitem Wurzelschnitt**

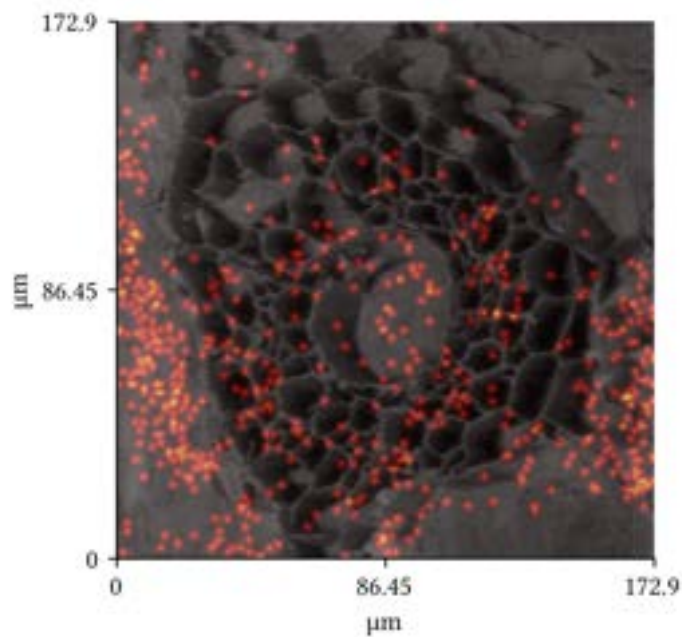
Zur Verifizierung der Ergebnisse und für weiterführende Messungen wird ein weiterer Wurzelschnitt untersucht (Abb. 4.6). Hierbei ist die große Menge an Americium und Europium auffällig, die außerhalb der Wurzel zu finden ist. Dies ist entweder auf Reste der Kontaminationslösung, die durch das Abspülen nicht entfernt wurden oder aber auf ein Beschädigen der Wurzel und anschließendes Verschmieren beim Gefrier- und Schneideprozess zurückzuführen. Auch eine Adsorption der beiden Metalle an der Wurzelhaut erscheint möglich. Im Ionensignal von Americium ist ein Hotspot in der Wurzel sichtbar, Europium scheint jedoch etwas mehr über die gesamte Wurzel verteilt zu sein. Es ist hier nicht klar ersichtlich, ob Americium und Europium an den gleichen Stellen in der Wurzel eingelagert werden. Die Counttrate von Americium ist mit  $1,554 \frac{\text{cts}}{\text{s}}$  ähnlich wie bei der ersten Messung.



(a)  $m/z=243$ ,  $^{243}\text{Am}^+$

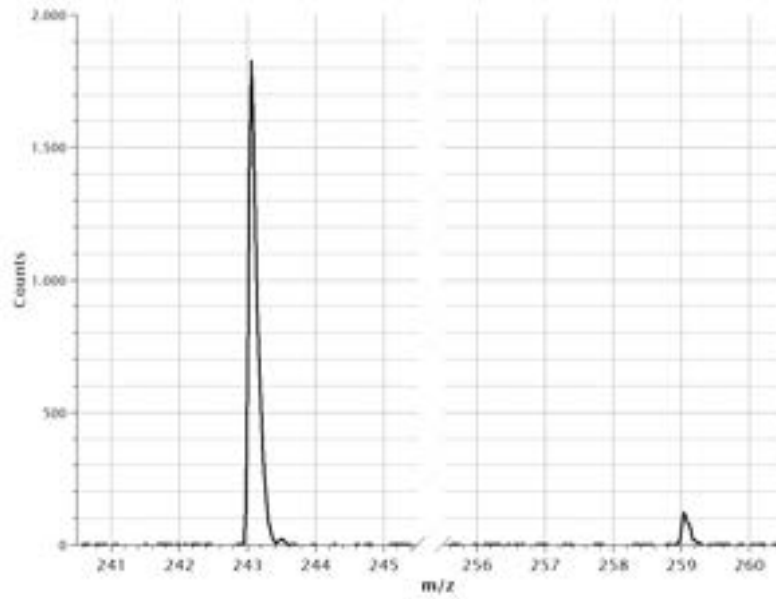


(b)  $m/z=259$ ,  $^{243}\text{AmO}^+$

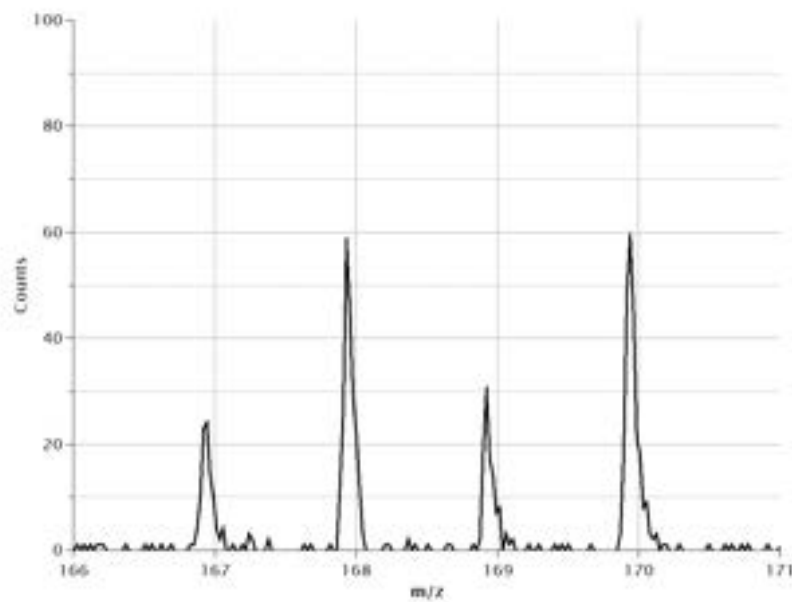


(c)  $m/z=167,168,169,170$ ;  $^{151}\text{EuO}^+$ ,  $^{151}\text{EuOH}^+$ ,  $^{153}\text{EuO}^+$ ,  $^{153}\text{EuOH}^+$

Abbildung 4.6: Überlagerung des Totalionenbilds mit den Ionenbildern von (a)  $^{243}\text{Am}^+$ , (b)  $^{243}\text{AmO}^+$  und (c) dem kombinierten Bild der Masse-Ladung-Verhältnisse von 167 bis 170 (Totalionenbild in Graustufen, Signal von Americium bzw. Europium in rot/gelb, Einzelbilder Abb. A.7), Messung an einem zweiten Wurzelschnitt einer Roggenpflanze



(a) Americium

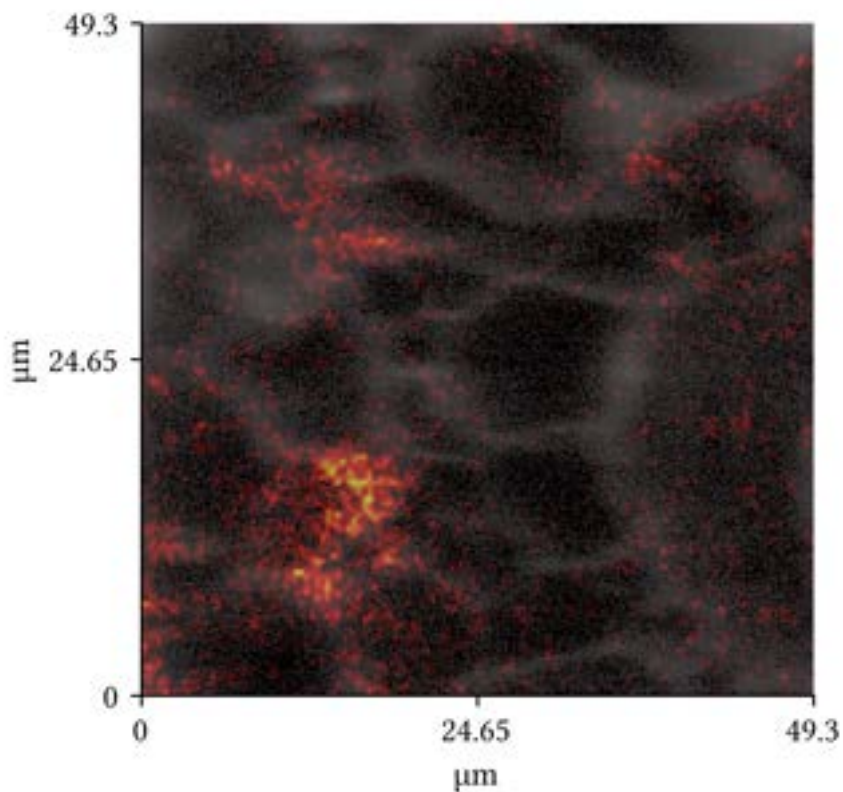


(b) Europium

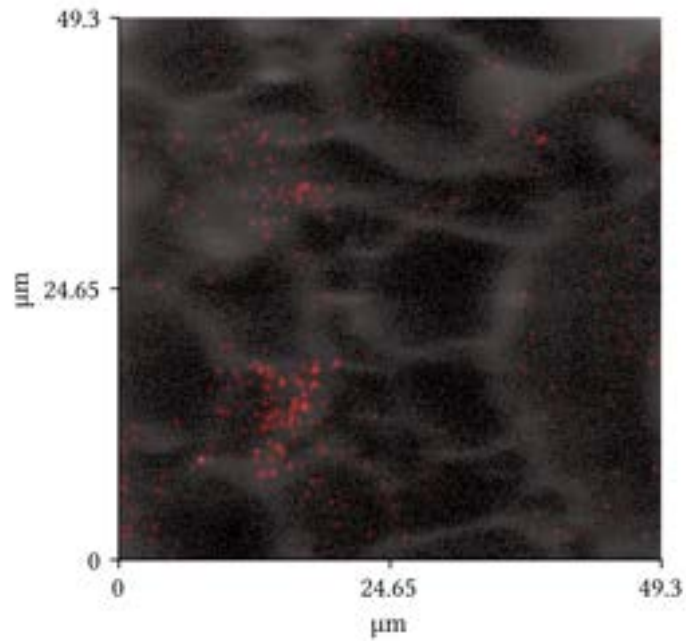
Abbildung 4.7: Spektren der rL-SNMS Messung am zweiten Wurzelschnitt (vgl. Abb. 4.6), hier keine Messung mit verstimmtm Lasersystem

### Messung mit kleinerem Messbereich

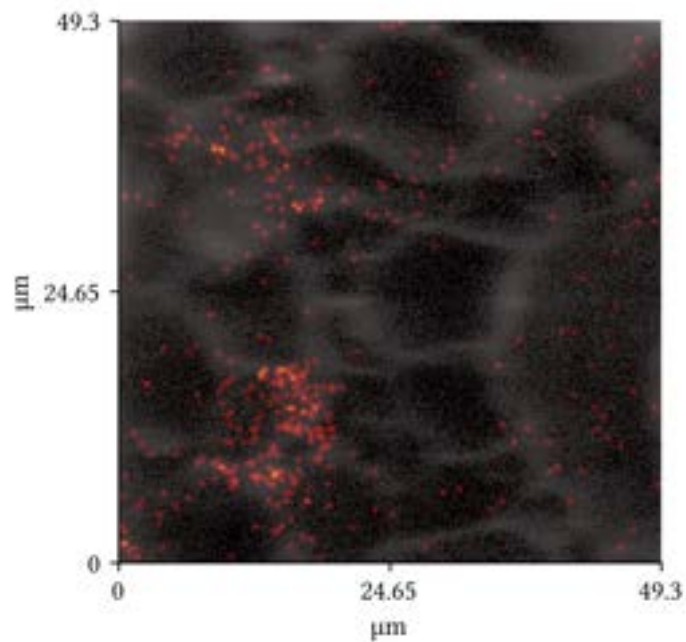
Zur genaueren Untersuchung wird das Messfenster verkleinert, dabei wird sich auf den im Americiumsignal (Abb. 4.6a) erkennbaren Hotspot fokussiert. Hier ist sehr gut zu sehen, dass Americium und Europium in der Roggenwurzel an den gleichen Stellen eingelagert werden. Es ist außerdem erkennbar, dass diese Einlagerung vor allem in den Zellwänden und nur in minimalen Mengen innerhalb der Zelle stattfindet (Abb. 4.8). Zusammen mit der vorherigen Messung lässt sich sagen, dass sich Americium und Europium in Wurzeln der Winterroggenpflanze in den Zellwänden von Parenchymzellen akkumulieren, die radial eher weiter außen gelegen sind. Dies ist ein Indiz dafür, dass die beiden Elemente vor allem apoplastisch transportiert werden. Es handelt sich hierbei um die erstmalige orts aufgelöste Messung von Americium in Pflanzenschnitten mit einer so hohen Auflösung.



(a)  $m/z=243$ ,  $^{243}\text{Am}^+$

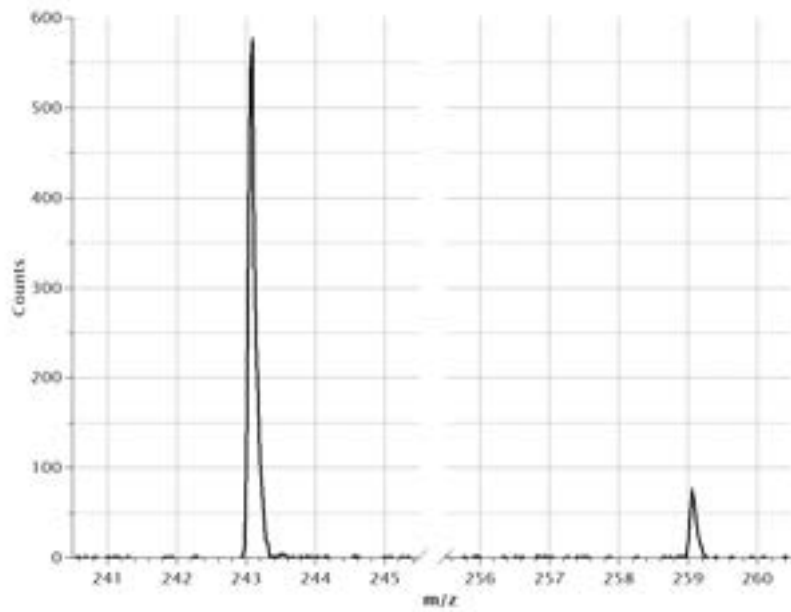


(b)  $m/z=259, {}^{243}\text{AmO}^+$

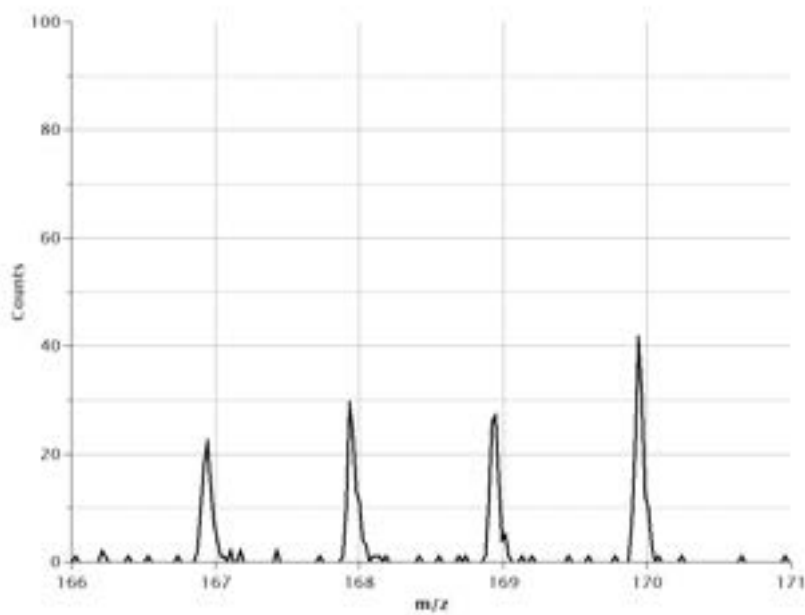


(c)  $m/z=167,168,169,170; {}^{151}\text{EuO}^+, {}^{151}\text{EuOH}^+, {}^{153}\text{EuO}^+, {}^{153}\text{EuOH}^+$

Abbildung 4.8: Überlagerung des Totalionenbilds mit den Ionenbildern von (a)  ${}^{243}\text{Am}^+$ , (b)  ${}^{243}\text{AmO}^+$  und (c) dem kombinierten Bild der Masse-Ladung-Verhältnisse von 167 bis 170 (Totalionenbild in Graustufen, Signal von Americium bzw. Europium in rot/gelb, Einzelbilder Abb. A.8), Messung des Hotspots im Ionensignal von  ${}^{243}\text{Am}^+$  in der vorherigen Messung (Abb. 4.6) mit kleinerem Messbereich



(a) Americium



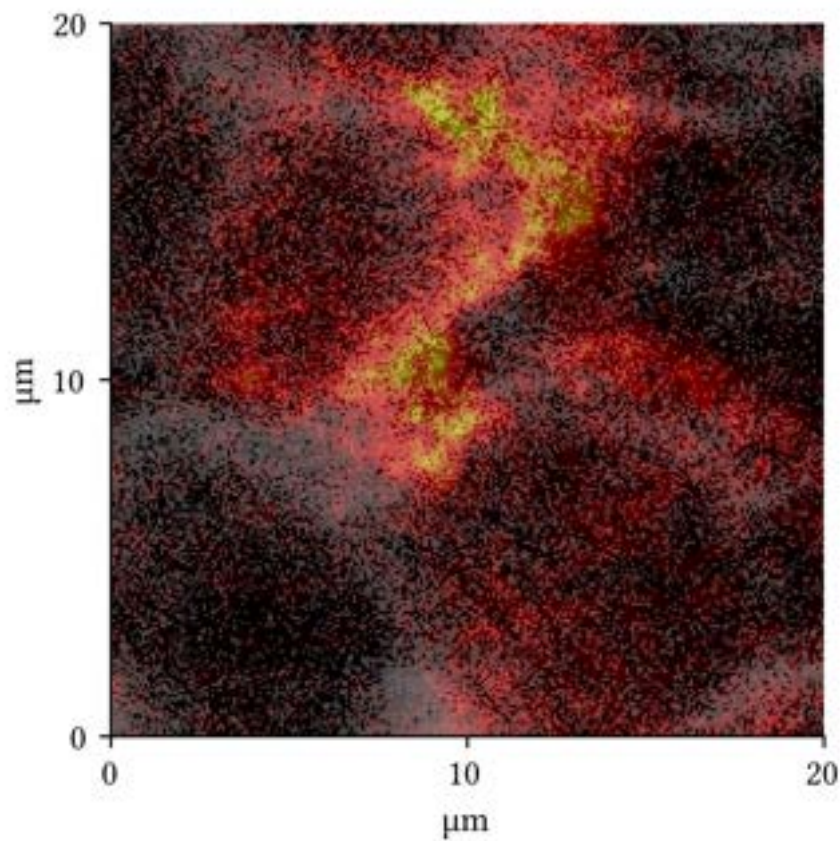
(b) Europium

Abbildung 4.9: Spektren der rL-SNMS Messung mit kleinerem Messbereich ( $49,3\mu\text{m} \times 49,3\mu\text{m}$ , vgl. Abb. 4.8)

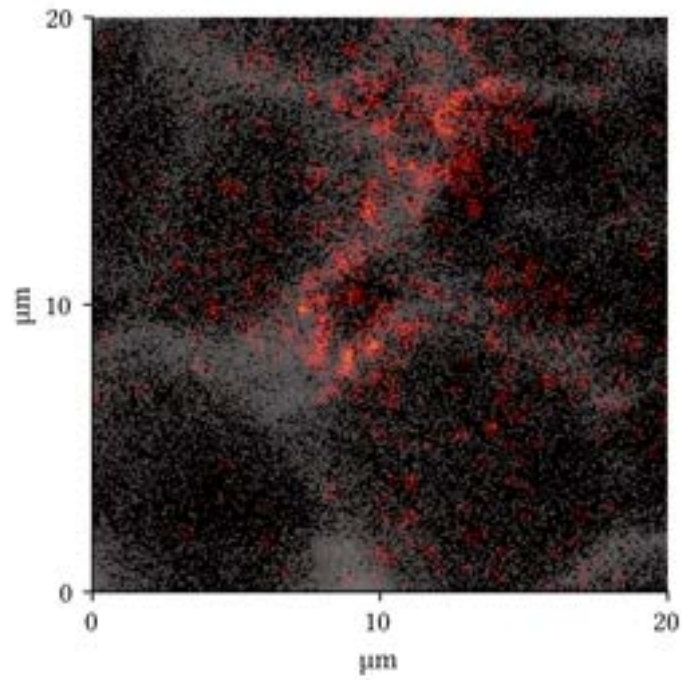


**Messung mit kleinstem Messbereich**

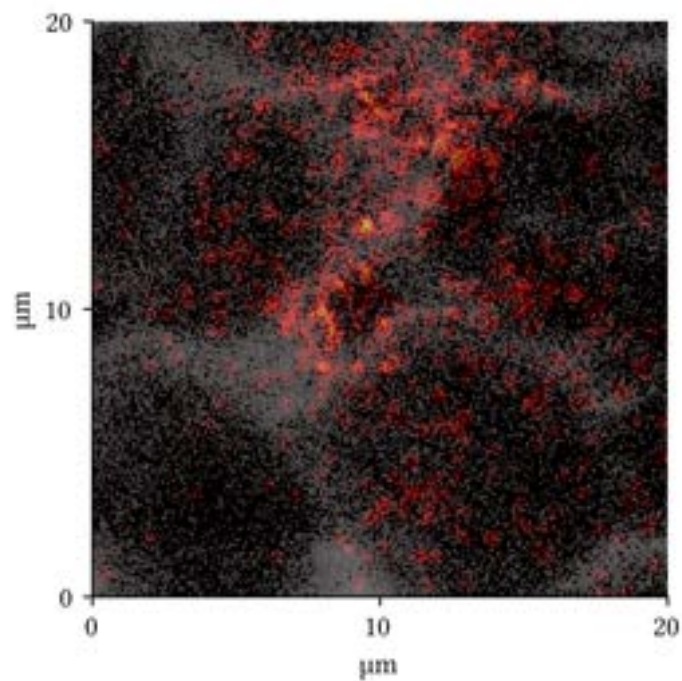
Daraufhin wird für eine letzte Messung der Messbereich nochmals verkleinert, auf eine Kantenlänge von  $20\ \mu\text{m}$  (Abb. 4.10). Auch hier ist wieder sehr klar erkennbar, dass Americium und Europium an denselben Orten in den Zellwänden eingelagert werden. Auf den Spektren der drei rL-SNMS Messungen am zweiten Wurzelschnitt (Abb. 4.7, 4.9, 4.11) sind die Peaks von Americium bei  $m/z = 243$ , von Americiumoxid bei  $m/z = 259$  und von den Europiumoxiden und -hydroxiden bei den Masse-Ladung-Verhältnissen 167 bis 170 zu sehen. Dabei fällt vor allem auf, dass die Peaks der Europiumoxide und -hydroxide deutliche Unterschiede zwischen den Messungen zeigen. Die dritte Messung mit dem kleinsten Messbereich zeigt dabei die stärkste Abweichung. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die dritte Messung zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführt wurde und sich damit die Einstellungen des Primäonenstrahls leicht von denen der ersten beiden Messungen auf diesem Wurzelschnitt unterscheiden können.



(a)  $m/z=243$ ,  $^{243}\text{Am}^+$



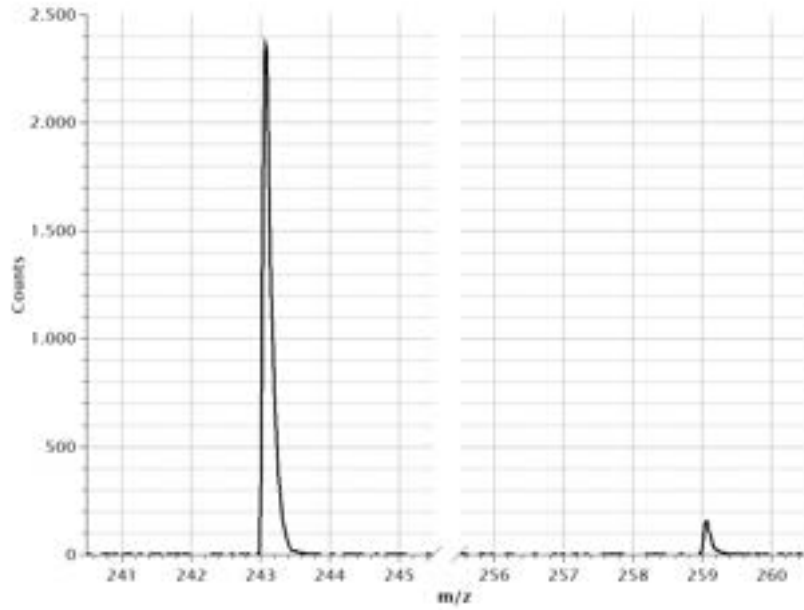
(b)  $m/z=259$ ,  $^{243}\text{AmO}^+$



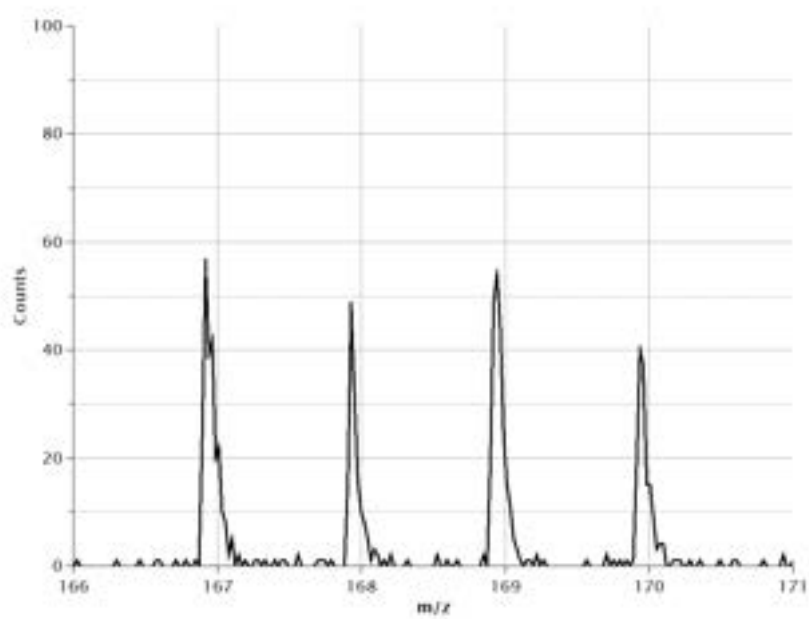
(c)  $m/z=167,168,169,170$ ;  $^{151}\text{EuO}^+$ ,  $^{151}\text{EuOH}^+$ ,  $^{153}\text{EuO}^+$ ,  $^{153}\text{EuOH}^+$

Abbildung 4.10: Überlagerung des Totalionenbilds mit den Ionenbildern von (a)  $^{243}\text{Am}^+$ , (b)  $^{243}\text{AmO}^+$  und (c) dem kombinierten Bild der Masse-Ladung-Verhältnisse von 167 bis 170 (Totalionenbild in Graustufen, Signal von Americium bzw. Europium in rot/gelb, Einzelbilder Abb. A.9), Messung der Winterroggenwurzel mit kleinstem Messbereich ( $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ )





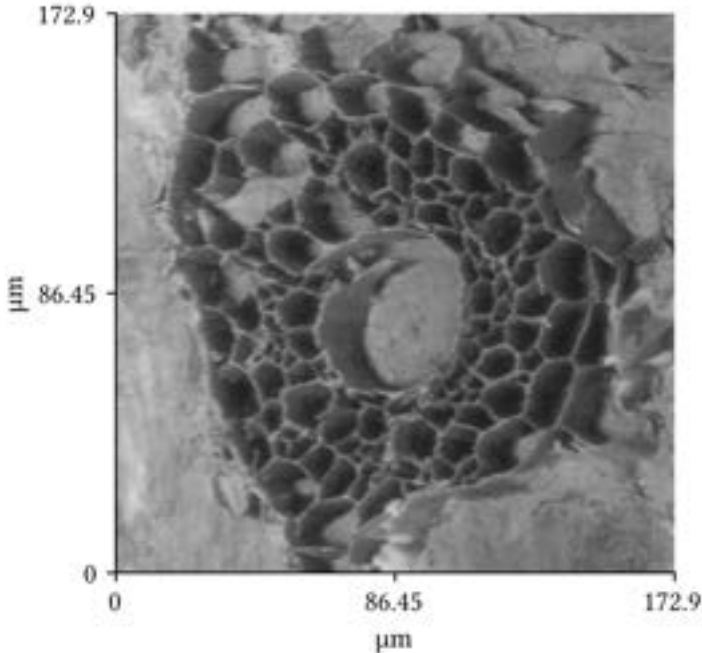
(a) Americium



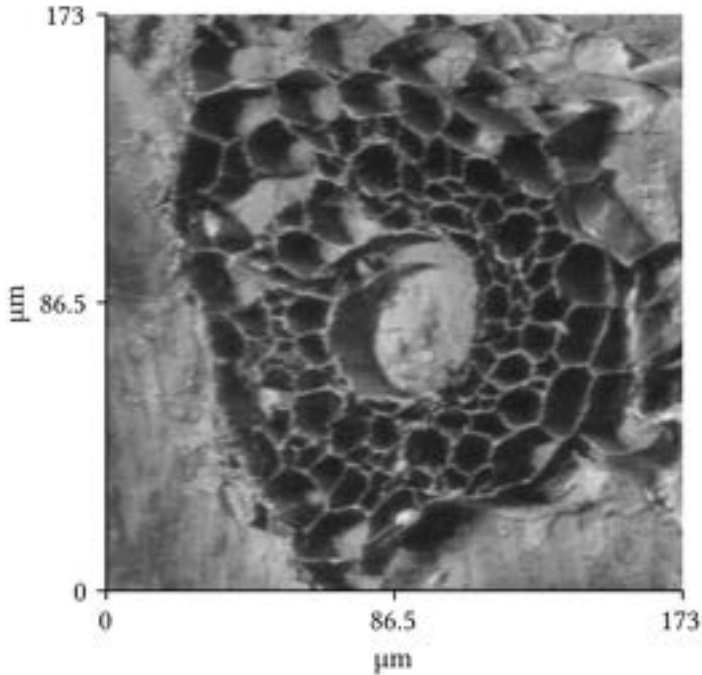
(b) Europium

Abbildung 4.11: Spektren der rL-SNMS Messung mit kleinstem Messfenster ( $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ , vgl. Abb. 4.10)

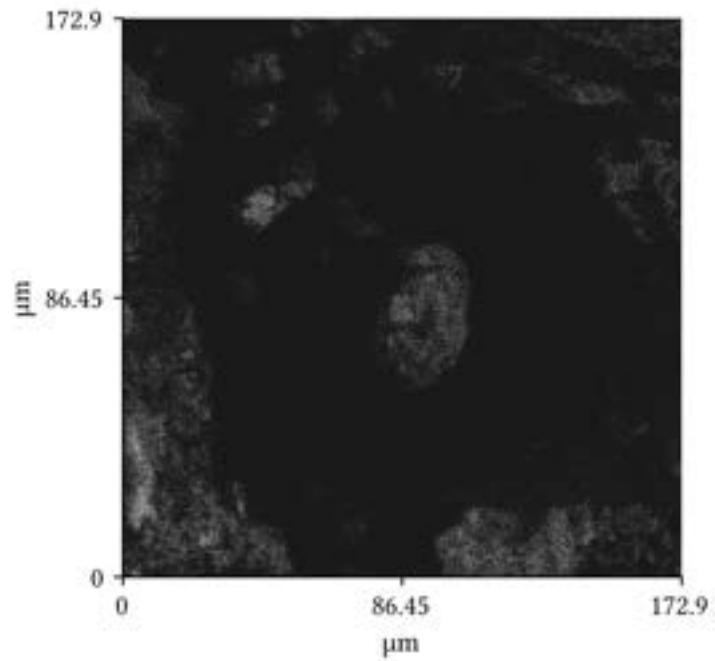
**Vergleich der Zellstruktur nach den Messungen**



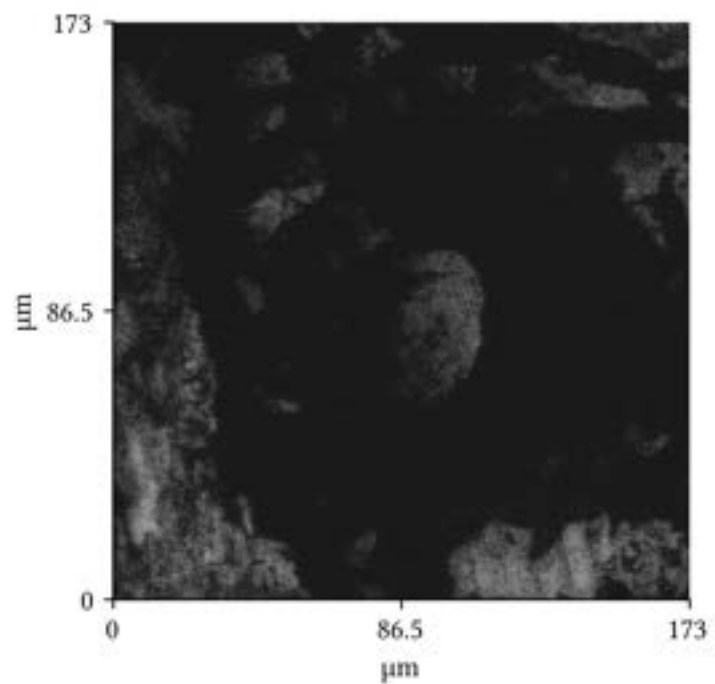
(a) Totalionenbild vor Messungen



(b) Totalionenbild nach Messungen



(c) Ionenbild von Al<sup>+</sup> vor Messungen



(d) Ionenbild von Al<sup>+</sup> nach Messungen

Abbildung 4.12: Vergleich der Wurzelstruktur im (a/b) Totalionenbild und (c/d) Aluminiumsignal vor den drei Messungen auf dem zweiten Wurzelschnitt und danach, Totalionenbilder und Signal von Aluminium (Trägermaterial) in Graustufen

Nach dieser Messung wird noch eine ToF-SIMS Messung des gesamten Wurzelschnitts durchgeführt (Abb. 4.12). Dabei sind leichte Unterschiede zum Totalionenbild der ersten Messung auf diesem Wurzelschnitt zu sehen. Es ist erkennbar, dass die Messungen zu leichten Veränderungen in der Zellstruktur geführt haben. Auch ist auffallend, dass der Aluminiumträger an Stellen sichtbar ist, an denen zuvor kein Aluminium gemessen werden konnte. Dennoch ist die Messmethode der statischen SIMS als nahezu zerstörungsfrei zu bezeichnen, da nach einigen Stunden Messzeit eben nur diese kleinen Strukturveränderungen auftreten, der Wurzelschnitt in seiner Gesamtheit aber nicht zerstört wird. Eine komplette Zerstörung des Wurzelschnitts würde weitere Messungen auf demselben Schnitt, so wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, verhindern. Außerdem können laufende Messungen dadurch beeinträchtigt werden, dass Teile der Wurzel deutlich stärker beschädigt werden als andere. Das kann zu unbrauchbaren Ergebnissen führen, da eine Vergleichbarkeit der Messung auf der gesamten Wurzelfläche nicht mehr gegeben ist.

### **Einordnung und Vergleich der Ergebnisse**

Das Verhalten von Americium und Europium in den hier durchgeführten Experimenten lässt sich mit Beobachtungen aus anderen Arbeiten vergleichen. Es wurden bereits verschiedenste Experimente zur Aufnahme der Metalle durchgeführt, die ähnliche Erkenntnisse hervorgebracht haben.

So haben *Pimpl et al.* [41] bei der Untersuchung der Actinidaufnahme in verschiedenen Pflanzen gezeigt, dass Americium mehr im Spross von Gras und Getreide und weniger im essbaren Anteil einlagert wird. *Popplewell et al.* [42] zeigten, dass sich 95 % des aufgenommenen Americiums in Kartoffeln, die in mit radioaktivem Abfall kontaminiertem Schlamm aus der irischen See gewachsen sind, in der Schale befindet. Auch in der vorliegenden Arbeit ist eine geringe Mobilität von Americium und Europium im Winterroggen aufgefallen. Außerdem ist eine Aufnahme vor allem in den radial äußeren Regionen der Wurzel zu erkennen. Nach *Sokolik et al.* [43], die Rispengräser in der Nähe Tschernobyls untersuchten, ist Americium dennoch eine höhere biologische Verfügbarkeit und eine höhere Mobilität innerhalb der Pflanze zuzusprechen als Plutonium. Der Grund dafür sei, dass Plutonium häufiger in immobilisierter Form im Boden auftritt. Außerdem ist ein Unterschied, dass Americium am stabilsten in Oxidationsstufe +III und Plutonium am stabilsten in Oxidationsstufe +IV vorkommt und damit sehr immobil ist. Durch Veränderung der Oxidationsstufe

zu +V oder +VI kann Plutonium aber auch mobil vorliegen.

*Kelley et al.* [44] haben erwiesen, dass die Aufnahme des Lanthanids in Wasserhyazinthen fast ausschließlich durch Adsorption an der Wurzel geschieht. Eine Adsorption von Europium und Americium an der Wurzel von Winterroggen würde das hohe Ionensignal von außerhalb des Schnitts erklären.

Auch die Akkumulation in den Zellwänden der Winterroggenwurzel ist mit Ergebnissen in der Literatur vergleichbar. Bei der Betrachtung der Radionuklidverteilung in verschiedenen Süßwasserpflanzen haben *Zotina et al.* [45] neunmal mehr  $^{241}\text{Am}$  in den Strukturkomponenten als im gelösten Anteil der Zelle gemessen. Grund dafür sei eine stärkere Bindung von Americium an Sauerstoff als an Stickstoff und Schwefel. Das Americium-Ion ist eine harte Säure und reagiert nach dem HSAB-Konzept eher mit einer harten Base, wie dem Oxid-Ion. Stickstoff und Schwefel bilden weniger harte Basen und reagieren entsprechend weniger mit Americium. Dies führt zu einem geringen Anteil von Americium im gelösten Anteil der Zelle, da sich die Nitrate und Sulfate gut lösen, während dies bei den Oxiden nicht der Fall ist [46]. Nach *Gao et al.* [47] wird Europium in Zellen von Gurke, Weizen und Garten-Fuchsschwanz an gleichen Orten wie Calcium akkumuliert, während *Fellows et al.* [48] in Haferwurzelzellen zusätzlich eine Akkumulation zusammen mit Kalium und Phosphor festgestellt haben. Auch wurde dort eine höhere Einlagerung in der Wurzel als in den Blättern gemessen. *Palmer et al.* [49] dokumentieren bei der Messung der Lumineszenz von Europium in Tabakpflanzen, dass sich dieses in lebenden, gesunden Zellen nur in den Zellwänden einlagert und nur bei toten oder sterbenden Zellen im Cytosol messbar ist.

In einer früheren Bachelorarbeit [50], in der die Verteilung von Europium in Winterroggenzellen untersucht wurde, wurde das meiste Europium in den Zellwänden gefunden. Auch wurde mehr Europium in der Wurzel als im Blatt gemessen, womit die Ergebnisse sehr ähnlich zu den hier herausgestellten sind.

Im Vergleich mit anderen chemischen Elementen verhalten sich Americium und Europium in Pflanzen ähnlich wie Uran und Plutonium, die ebenfalls Kationen sind, sodass diese eher im äußeren Bereich der Wurzel zu finden sind ([41, 42, 43]). Ein deutlich anderes Verhalten ist bei in anionischer Form auftretenden Elementen wie Technetium zu sehen, welches in der Pflanze sehr viel mobiler ist und mit der rL-SNMS auch im gelösten Anteil der Zelle gemessen werden konnte [30].

Die vorliegende Arbeit schließt an eine frühere Masterarbeit [51] an, in der die Verteilung von Europium in Wurzeln anderer Pflanzen mit der ToF-SIMS

untersucht wurde. Auch damals konnte Europium erfolgreich in den Wurzeln gemessen werden. Im Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit fällt auf, dass hier die Signale der elementaren Europiumionen zur Berechnung des Isotopenverhältnisses benutzt werden, während in der vorangegangenen Arbeit hierfür die Peaks der Europiumhydroxide zur Verwendung kamen, da diese dort deutlich größer als die der elementaren Europiumionen waren. Gefundene Häufungen in der Einlagerung von Europium lagen aber auch damals eher im äußeren Bereich der Wurzel. Die Ergebnisse sind daher vergleichbar. Auch werden in dieser Arbeit sowohl nicht-resonant ionisiertes Europium als auch resonant ionisiertes Americium mit der rL-SNMS in Pflanzenwurzeln gemessen, was in der früheren Arbeit als zukünftiges Ziel ausgegeben wurde. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind also deutlich besser geeignet, das Verhalten von Americium in Pflanzen zu untersuchen.

### 4.2 Gammaskpektrometrische Messung

Bei der gammaskpektrometrischen Messung von zwei Wurzelschnitten auf einem Aluminiumträger wird eine Aktivität von  $(28 \pm 3)$  Bq bestimmt. Dabei wird die Gammalinie von  $^{243}\text{Am}$  bei einer Energie von 74,66 keV ausgewertet (Abb. 4.13). Daraus folgt, dass in den zwei Wurzelschnitten eine Menge von  $(3,80 \pm 0,40)$  ng bzw.  $(9,4 \pm 0,9) \cdot 10^{12}$  Atomen  $^{243}\text{Am}$  vorhaben sind.



Abbildung 4.13: Spektrum der gammaskpektrometrischen Messung zweier Winterroggenwurzelschnitte, die mit Americium und Europium kontaminiert wurden

Bei Messungen mit der rL-SNMS wird jedoch immer nur ein Wurzelschnitt gemessen und im statischen Limit werden nur etwa 2 nm der  $10 \mu\text{m}$  Schnittdicke abgetragen. Es ist also davon auszugehen, dass dabei weniger als  $10^9$  Atome  $^{243}\text{Am}$  gemessen werden. Bei den vorliegenden rL-SNMS Messungen wird Americium aber mit einem *Signal-to-Noise-Ratio* (SNR) von ungefähr 110 detektiert (vgl. Abb. 4.4a). Bei vorsichtiger Annahme eines linearen Verlaufs ließe sich die Americiumkonzentration, die zum Kontaminieren verwendet wurde, noch deutlich verringern und könnte mit der rL-SNMS dennoch messbar sein. Eine

Verringerung der Konzentration von Americium in der Kontaminationslösung auf 0,1 mM (also 200 kBq  $^{243}\text{Am}$ ) scheint daher zukünftig möglich zu sein. Im Vergleich mit der ICP-MS ist die hier vorliegende Messmethode also deutlich sensitiver bei so kleinem Messvolumen. Die Nachweisgrenze für  $^{243}\text{Am}$  liegt bei einem notwendigen Probenvolumen von 1 ml in der ICP-MS bei  $0,0370 \frac{\text{ng}}{\text{g}}$  [37], was einer Atomanzahl von etwa  $10^{11}$  entspricht. Mit der rL-SNMS ist es nach obiger Rechnung potenziell möglich  $10^7$  Atome nachzuweisen, also liegt die Nachweisgrenze deutlich niedriger als bei der ICP-MS. Das liegt aber auch daran, dass für Messungen mit der rL-SNMS ein deutlich kleineres Probenvolumen notwendig ist.





## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Bestimmung der lateralen Verteilung des Radionuklids  $^{243}\text{Am}$  in Wurzeln der Winterroggenpflanze mit der Messmethode der orts aufgelösten Massenspektrometrie. Zusätzlich sollte das Verhalten von Europium als stabiles chemisches Homolog von Americium in den Pflanzen untersucht werden. Hierfür wurden die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) und die Laserresonanz-Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (rL-SNMS) verwendet.

Die erstmalige orts aufgelöste Messung von Americium in Pflanzen mit der hier erreichten Auflösung war erfolgreich. Americium befindet sich konzentriert im äußeren Bereich der Wurzel, wobei es fast ausschließlich in den Zellwänden von Parenchymzellen zu finden ist. Europium wird an den gleichen Orten wie Americium gemessen, was auf ein sehr ähnliches Verhalten innerhalb der Pflanze hindeutet. Weiterhin sind die qualitativen Messungen der ToF-SIMS im Einklang mit Transferfaktoren, die in einer früheren Arbeit bestimmt wurden [40]. Der Transferfaktor beschreibt dabei quantitativ die Aufnahme eines Radionuklids in die Pflanze und wird als das Verhältnis der spezifischen Aktivitäten von Pflanze und Wachstumsmedium dargestellt. Außerdem ist die geringe Mobilität von Americium und Europium in organischem Gewebe bestätigt, da es konzentriert in Hotspots am Rand der Wurzel gemessen wird. Die ToF-SIMS und rL-SNMS bieten durch die hohe laterale Auflösung, aber vor allem wegen der annähernd zerstörungsfreien Messmethode, hervorragende Möglichkeiten bei der orts aufgelösten Messung von organischem Gewebe. Aufgrund der sehr hohen Sensitivität der rL-SNMS, durch die es möglich ist nur  $10^9$  Atome  $^{243}\text{Am}$  in Pflanzen nachzuweisen, eignet sich die Messmethode bei sehr kleinen Proben volumina zudem sehr gut in der Ultrapurenanalyse in Feststoffproben.

Eine geringere Aufnahme von Americium in Blätter des Winterroggen könnte auch eine geringe Aufnahme in die Frucht, also den essbaren Teil, der Pflanze bedeuten. Dies wäre insbesondere bezüglich der landwirtschaftlichen Nutzung der Böden in kontaminierten Gebieten relevant.

In zukünftigen Arbeiten bietet es sich vor allem an, herauszufinden, in welchen Verbindungen die untersuchten Elemente Americium und Europium in die Pflanze aufgenommen werden. Dies könnte zum einen durch Messungen mit der ToF-SIMS mit anderer Primärionenquelle umgesetzt werden, damit es zu einer sanfteren Ionisation kommt und mehr Moleküle messbar sind. Zum anderen könnte dies mit anderen Messmethoden wie der Orbitrap (mit DESI für Pflanzenschnitte) möglich sein. Außerdem könnte untersucht werden, ob es überhaupt möglich ist, bei den hier verwendeten Konzentrationen Americium und Europium mit der rL-SNMS in Blattschnitten von Winterroggen zu messen. Das dürfte jedoch deutlich schwieriger sein, da die dort eingelagerte Menge vermutlich sehr gering ist. In dem Zuge wäre auch der Versuch möglich, mit einem auf Europium abgestimmten Lasersystem zu arbeiten. Für weitere Vergleichswerte, vor allem bezüglich der lateralen Auflösung, ist eine Messung der Wurzelschnitte mit der LA-ICP-MS vorteilhaft. Auch weitere Messungen mit ToF-SIMS und rL-SNMS mit Pflanzenproben, die mit anderen Radionukliden kontaminiert wurden, sind vorstellbar.

# Literaturverzeichnis

- [1] Clemens Walther, Peter Brozynski und Sergiy Dubchak. „Tschernobyl - 30 Jahre danach“. In: *Physik Journal* 15 (3 2016), Seiten 31–37.
- [2] Georg Steinhauser, Alexander Brandl und Thomas E. Johnson. „Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents A review of the environmental impacts“. In: *Science of the Total Environment* 470-471 (2014), Seiten 800–817.
- [3] Nils Wiberg, Arnold Frederik Hollemann und Egon Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Auflage. de Gruyter, 2007. ISBN: 978-3-110-17770-1.
- [4] Wolfgang Runde und David A. Atwood. *Radionuclides in the Environment - Americium and Curium*. John Wiley & Sons Ltd, 2010, Seiten 315–338. ISBN: 978-0-470-71434-8.
- [5] Sven Hippler. „Strahlenexposition durch anthropogene Actinoide in der nördlichen Ukraine“. Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Dissertation, 2006.
- [6] Lester R. Morss, Norman M. Edelstein und Jean Fuger. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. 4. Auflage. Springer-Verlag, 2010. ISBN: 978-9-400-70210-3.
- [7] Robert J. Silva, Giovanni Bidoglio, Malcolm H. Rand, Piotr B. Robouch, Hans Wanner und Ignasi Puigdomenech. *Chemical thermodynamics of americium*. North-Holland, NEA OECD, 1995. ISBN: 978-0-44482-281-9.
- [8] Nucleonica GmbH (Lizenz der Europäischen Atomgemeinschaft). *Karlsruhe Nuclide Chart Online, KNCO++, Version 3.0.447.0001*. 17.11.2022.
- [9] Washington State Department of Health; Division of Environmental Health; Office of Radiation Protection. *Fact Sheet #23 Americium-241*. 2002.
- [10] Harry H. Binder. *Lexikon der chemischen Elemente*. S. Hirzel Verlag, 1999. ISBN: 3-777-60736-3.

- [11] Xiangke Wang, Jiaying Li und David A. Atwood. *Radionuclides in the Environment - Europium*. John Wiley & Sons Ltd, 2010, Seiten 233–246. ISBN: 978-0-470-71434-8.
- [12] Michael Binnewies, Maik Finze, Manfred Jäckel, Peer Schmidt, Helge Willner und Geoffrey Rayner-Canham. *Allgemeine und anorganische Chemie*. 3. Auflage. Springer-Verlag, 2016. ISBN: 978-3-66245-067-3.
- [13] Argonne National Laboratory. *Human Health Fact Sheet: Europium*. 2005.
- [14] International Atomic Energy Agency. *WIMS Library Update Project: Fission product yields*, <https://www-nds.iaea.org/wimsd/fpyield.htm>. 4.12.2022.
- [15] Karsten Nowotcka. „Untersuchungen zur Migration von Europium und Gadolinium in Kaolinit als Modellmineral für eine Endlagerstätte“. Universität des Saarlandes, Dissertation, 2007.
- [16] Ulrich Müller. *Anorganische Strukturchemie*. Vieweg+Teubner, 2008. ISBN: 978-3-83480-626-0.
- [17] Otto Wilhelm Thomé. *Flora von Deutschland, Österreich und der Schweiz*. 1885.
- [18] Ruprecht Düll und Herfried Kutzelnigg. *Taschenlexikon der Pflanzen Deutschlands und angrenzender Länder*. 7. Auflage. Quelle & Meyer Verlag, 2011, Seiten 713–714. ISBN: 978-3-494-01424-1.
- [19] Joachim W. Kadereit, Christian Körner, Benedikt Kost und Uwe Sonnwald. *Strasburger - Lehrbuch der Pflanzenwissenschaften*. 38. Auflage. Springer-Verlag, 2021. ISBN: 978-3-642-54434-7.
- [20] Thomas Miedaner. *Roggen: Vom Unkraut zur Volksnahrung*. DLG-Verlag, 1997. ISBN: 3-769-00540-6.
- [21] Ulrich Kück und Gabriele Wolff. *Botanisches Grundpraktikum*. 3. Auflage. Springer-Verlag, 2014. ISBN: 978-3-642-45448-6.
- [22] Peter Schopfer und Axel Brennicke. *Pflanzenphysiologie*. 7. Auflage. Springer-Verlag, 2010. ISBN: 978-3-662-49879-8.
- [23] Lincoln Taiz und Eduardo Zeiger. *Plant physiology*. 5. Auflage. Sinauer Assoc., 2010. ISBN: 978-0-87893-565-9.
- [24] Walter Eschrich. *Funktionelle Pflanzenanatomie*. Springer-Verlag, 1995. ISBN: 3-540-59131-1.
- [25] Germund Tyler. „Rare earth elements in soil and plant systems - A review“. In: *Plant and Soil* 267 (2004), Seiten 191–206.

- [26] Sabine Schmitz. *Der Experimentator: Zellkultur*. 4. Auflage. Springer-Verlag, 2020. ISBN: 978-3-662-58951-9.
- [27] John G. Day und Glyn N. Stacey. *Cryopreservation and freeze-drying protocols*. 2. Auflage. Humana Press, 2007. ISBN: 978-1-58829-377-0.
- [28] Barbara M. Reed. *Plant cryopreservation*. Springer, 2008. ISBN: 978-0-38772-275-7.
- [29] Sarah Fearn. *An Introduction to Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) and its Application to Materials Science*. Morgan & Claypool Publishers, 2015.
- [30] Linus Holtmann. „Bestimmung endlagerrelevanter Radionuklide in Pflanzenteilen mittels orts aufgelöster Massenspektrometrie“. Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Masterarbeit, 2021.
- [31] Quentin P. Vanbellinghen, Nicolas Elie, Michael J. Eller, Serge Della-Negra, David Touboul und Alain Brunelle. „Time-of-flight secondary ion mass spectrometry imaging of biological samples with delayed extraction for high mass and high spatial resolutions“. In: *Rapid Communication in Mass Spectrometry* 29 (2015), Seiten 1187–1195.
- [32] E. Niehuis, T. Heller, H. Feld und A. Bennighoven. „Design and performance of a reflectron based time-of-flight secondary ion mass spectrometer with electrodynamic primary ion mass separation“. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 5 (4 1987), Seiten 1243–1246.
- [33] Michael Franzmann. „Setup, Optimization and Characterization of the Resonant Laser-SNMS System for IRS Hannover“. Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Dissertation, 2018.
- [34] Boris M. Smirnov. *Physics of atoms and ions*. Springer, 2003. ISBN: 978-1-44193-051-4.
- [35] Tobias Weissenborn. „Extraktion, Charakterisierung und sequentielles Auslaugen von einzelnen Kernbrennstoffpartikeln aus der Chernobyl Exclusion Zone“. Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Masterarbeit, 2022.
- [36] Hans Bonka und Jürgen Narrog. „Gammasspektrometrie“. In: Böckler F., Dill B., Eisenbrand G., Faupel F., Fugmann B., Gamse T., Matissek R., Pohnert G., Rühling A., Schmidt S., Sprenger G., RÖMPP (Online), Stuttgart, Georg Thieme Verlag (2014).
- [37] Julia Stadler. „submitted for publication“. Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Dissertation, 2022.

- [38] Shuji Nishizawa, Akira Sakai, Yoshihiko Amano und Tsunetomo Matsuza-  
wa. „Cryopreservation of asparagus (*Asparagus officinalis* L.) embryoge-  
nic suspension cells and subsequent plant regeneration by vitrification“. In: *Plant Science* 91 (1993), Seiten 67–73.
- [39] Nina Kneip, Christoph E. Düllmann, Vadim Gadelshin, Reinhard Heinke,  
Christoph Mokry, Sebastian Raeder, Jörg Runke, Dominik Studer, Nor-  
bert Trautmann, Felix Weber und Klaus Wendt. „Highly selective two-  
step laser ionization schemes for the analysis of actinide mixtures“. In:  
*Hyperfine Interactions* 241 (45 2020).
- [40] Simon Pottgießer. „Untersuchung der Speziation und des Transferverhal-  
tens von Plutonium und Americium im System Boden-Pflanze zur Dosis-  
abschätzung beim Anbau von Nutzpflanzen“. Gottfried Wilhelm Leibniz  
Universität Hannover, Dissertation, 2021.
- [41] M. Pimpl und W. Schmidt. *Uptake of Plutonium, Americium, Curium, and*  
*Neptunium in Plants under Greenhouse Conditions*. 1984, Seiten 65–76.
- [42] D. S. Popplewell, G. J. Ham, T. E. Johnson, J. W. Stather und S. A. Sumner.  
„The Uptake of Plutonium-238, 239, 240, Americium-241, Strontium-90  
and Caesium-137 into Potatoes“. In: *The Science of the Total Environ-*  
*ment* 38 (1984), Seiten 173–181.
- [43] G. A. Sokolik, S. V. Ovsianikova, T. G. Ivanova und S. L. Leinova. „Soil-  
plant transfer of plutonium and americium in contaminated regions of  
Belarus after the Chernobyl catastrophe“. In: *Environment International*  
30 (7 2004), Seiten 939–947.
- [44] Colleen Kelley, Randall E. Mielke, Darryl Dimaquibo, Abigale J. Curtis und  
Jane G. Dewitt. „Adsorption of Eu(III) onto Roots of Water Hyacinth“. In:  
*Environmental Science & Technology* 33 (1999), Seiten 1439–1443.
- [45] Tatiana A. Zotina, Galina S. Kalacheva und Alexander Ya. Bolsunovsky.  
„Biochemical fractionation and cellular distribution of americium and  
plutonium in the biomass of freshwater macrophytes“. In: *Journal of Ra-*  
*dioanalytical and Nuclear Chemistry* 290 (2 2011), Seiten 447–451.
- [46] Evert Nieboer und David H. S. Richardson. „The replacement of the non-  
descript term ‘heavy metals’ by a biologically and chemically significant  
classification of metal ions“. In: *Environmental Pollution Series B* 1 (1  
1980), Seiten 3–26.

- [47] Yongsheng Gao, Fuli Zeng, An Yi, Shi Ping und Lanhua Jing. „Research of the Entry of Rare Earth Elements Eu(III) and La(III) into Plant Cell“. In: *Biological Trace Element Research* 91 (2003), Seiten 253–265.
- [48] Robert J. Fellows, Zheming Wang und Calvin C. Ainsworth. „Europium Uptake and Partitioning in Oat (*Avena sativa*) Roots as Studied by Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy and Confocal Microscopy Profiling Technique“. In: *Environmental Science and Technology* 37 (22 2003), Seiten 5247–5253.
- [49] Antony J. Palmer, Susan H. Ford, Stephen J. Butler, Timothy J. Hawkins, Patrick J. Hussey, Robert Pal, James W. Walton und David Parker. „Emissive europium complexes that stain the cell walls of healthy plant cells, pollen tubes and roots“. In: *Royal Society of Chemistry Advances* 4 (2014), Seiten 9356–9366.
- [50] Philip Gentner. „Die Aufnahme von Radionukliden in Pflanzen: Entwicklung von chromatographischen und massenspektrometrischen Methoden zur Analyse des Homologs Europium und dessen Wechselwirkung in *Secale cereale* L.“ Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Bachelorarbeit, 2021.
- [51] Annika Klose. „Ortsaufgelöste Analyse von Radionuklid-getracerten Wurzelschnitten mittels Massenspektrometrie“. Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Masterarbeit, 2020.





# A Anhang

Tabelle A.1: Konzentrationen der Inhaltsstoffe in High-Phosphate-Hoagland (HP) und Low-Phosphate-Hoagland (LP)

Inhaltsstoff	Konzentration [ $\mu\text{mol/L}$ ]	
	HP-Hoagland	LP-Hoagland
$\text{KNO}_3$	1000	1000
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	300	300
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	200	200
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	100	25
$\text{H}_3\text{BO}_3$	5	5
$\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	0,9	0,9
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0,03	0,03
$\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,05	0,05
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0,07	0,07
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	1,6	1,6

## Verwendete Rohdaten

- Gammaskpektrometrische Messung:  $(12886 \pm 114)$  Counts bei einer Messzeit von 2550 s
- Berechnung des SNR: 2309 Counts in resonanter Messung und 21 Counts in nicht-resonanter Messung

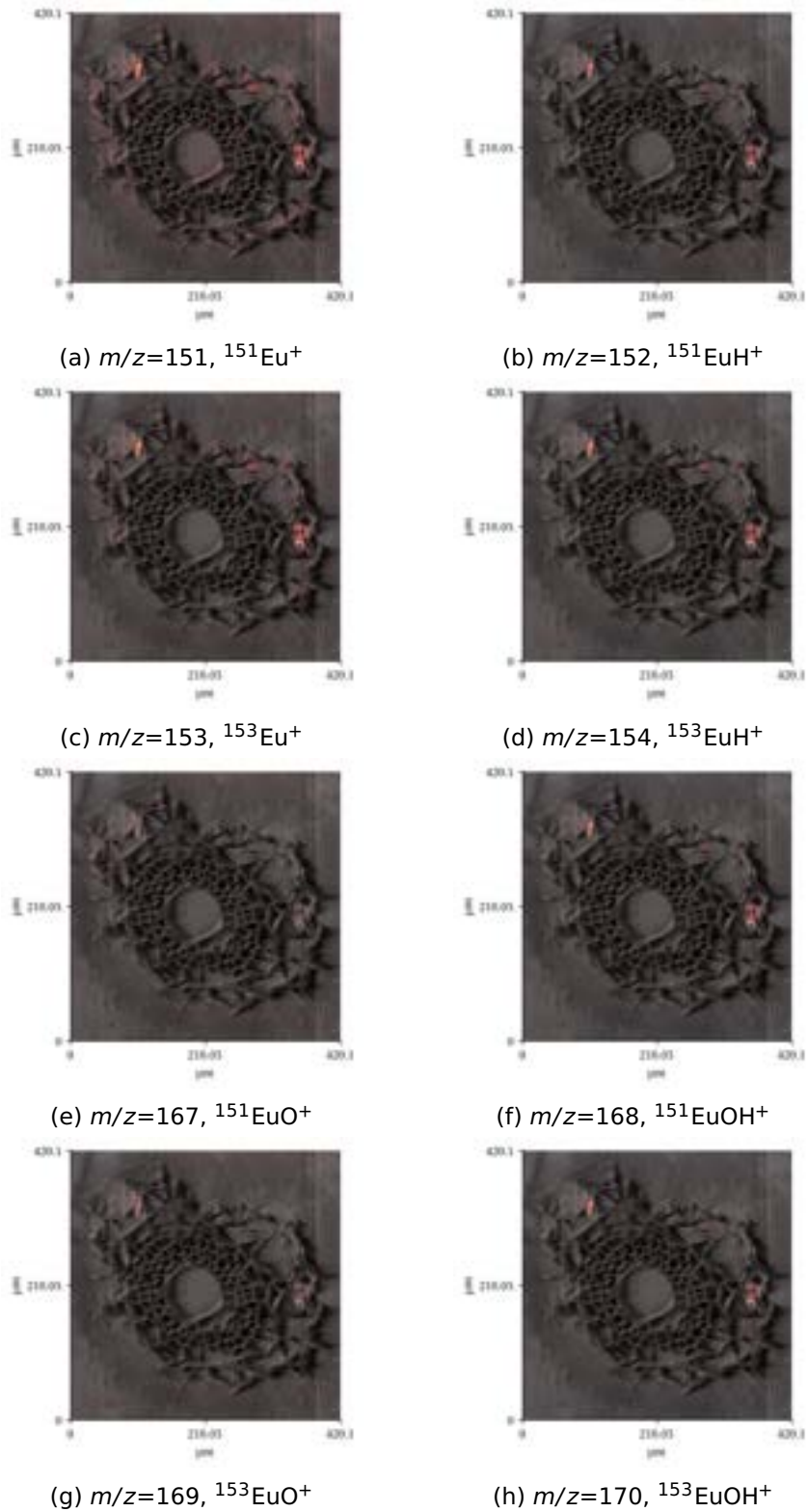


Abbildung A.1: ToF-SIMS Messung eines mit Europium getracerten Wurzelschnitts, einzelne Signale der Masse-Ladung-Verhältnisse (Totalionenbild in Graustufen, Signal von Europium in rot/gelb, vgl. Abb. 4.1b)

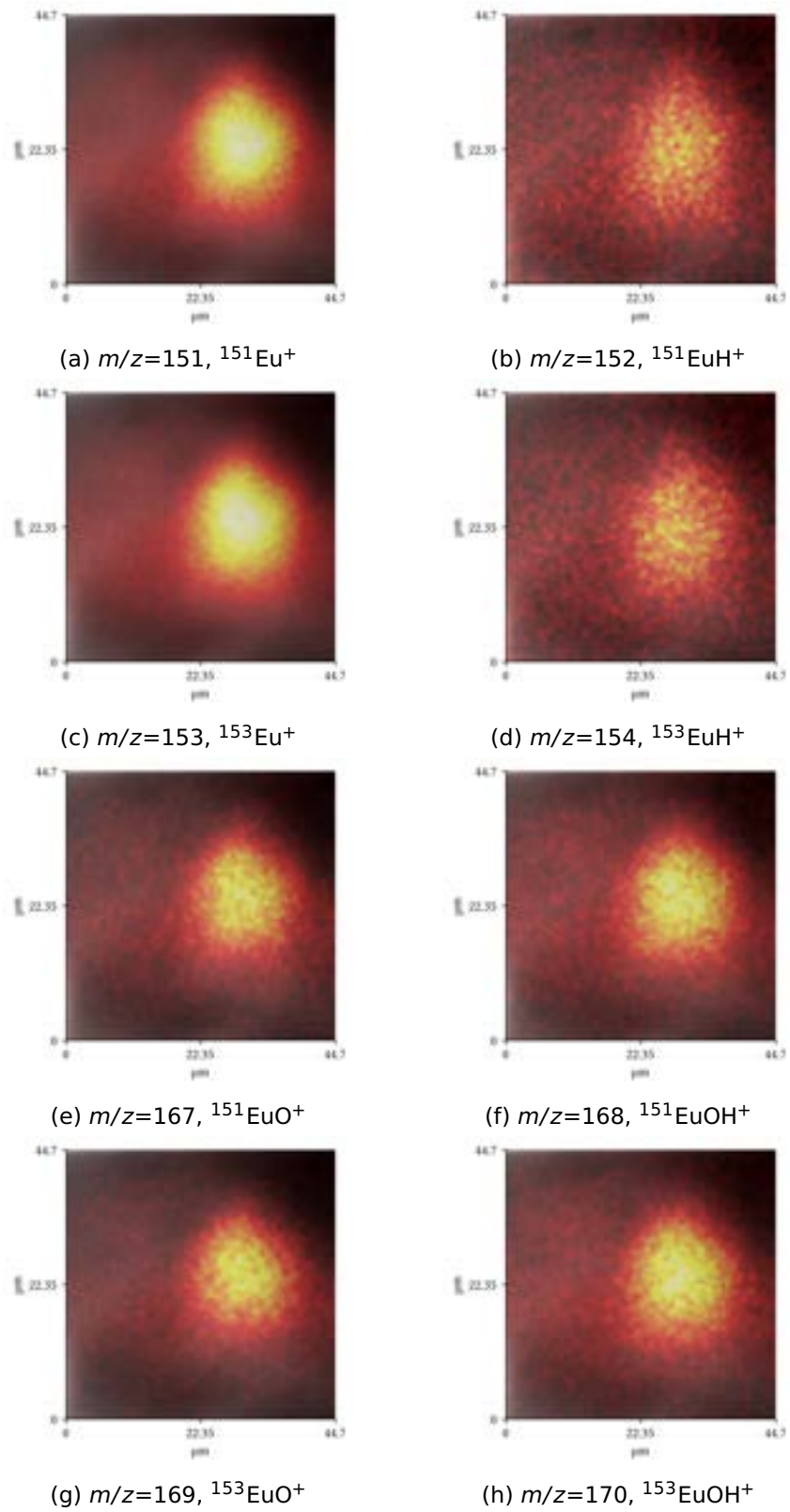


Abbildung A.2: ToF-SIMS Messung eines mit Europium getracerten Wurzelschnitts, einzelne Signale der Masse-Ladung-Verhältnisse bei Hotspot 1 (Totalionenbild in Graustufen, Signal von Europium in rot/gelb, vgl. Abb. 4.2a)

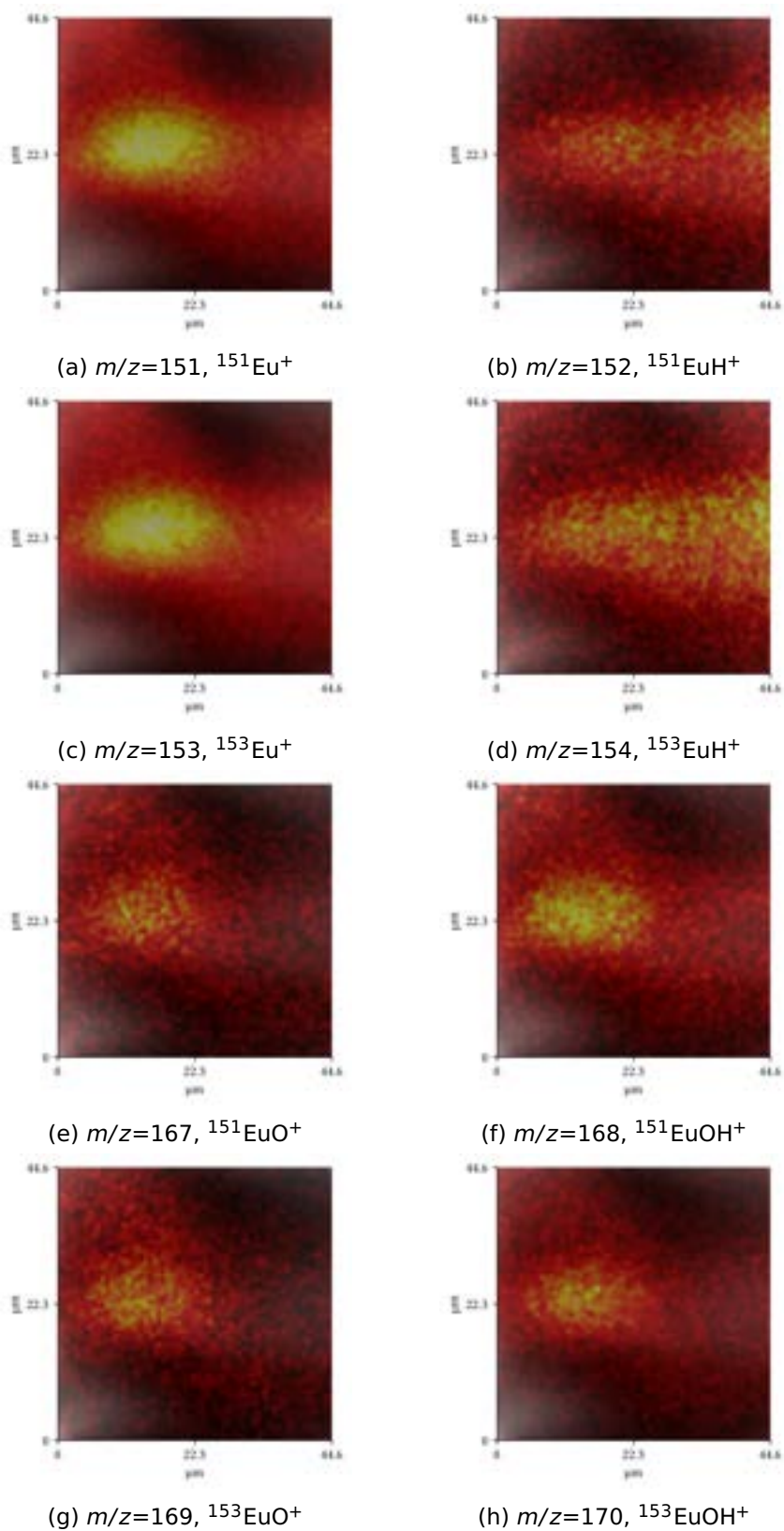


Abbildung A.3: ToF-SIMS Messung eines mit Europium getracerten Wurzelschnitts, einzelne Signale der Masse-Ladung-Verhältnisse bei Hotspot 2 (Totalionenbild in Graustufen, Signal von Europium in rot/gelb, vgl. Abb. 4.2b)

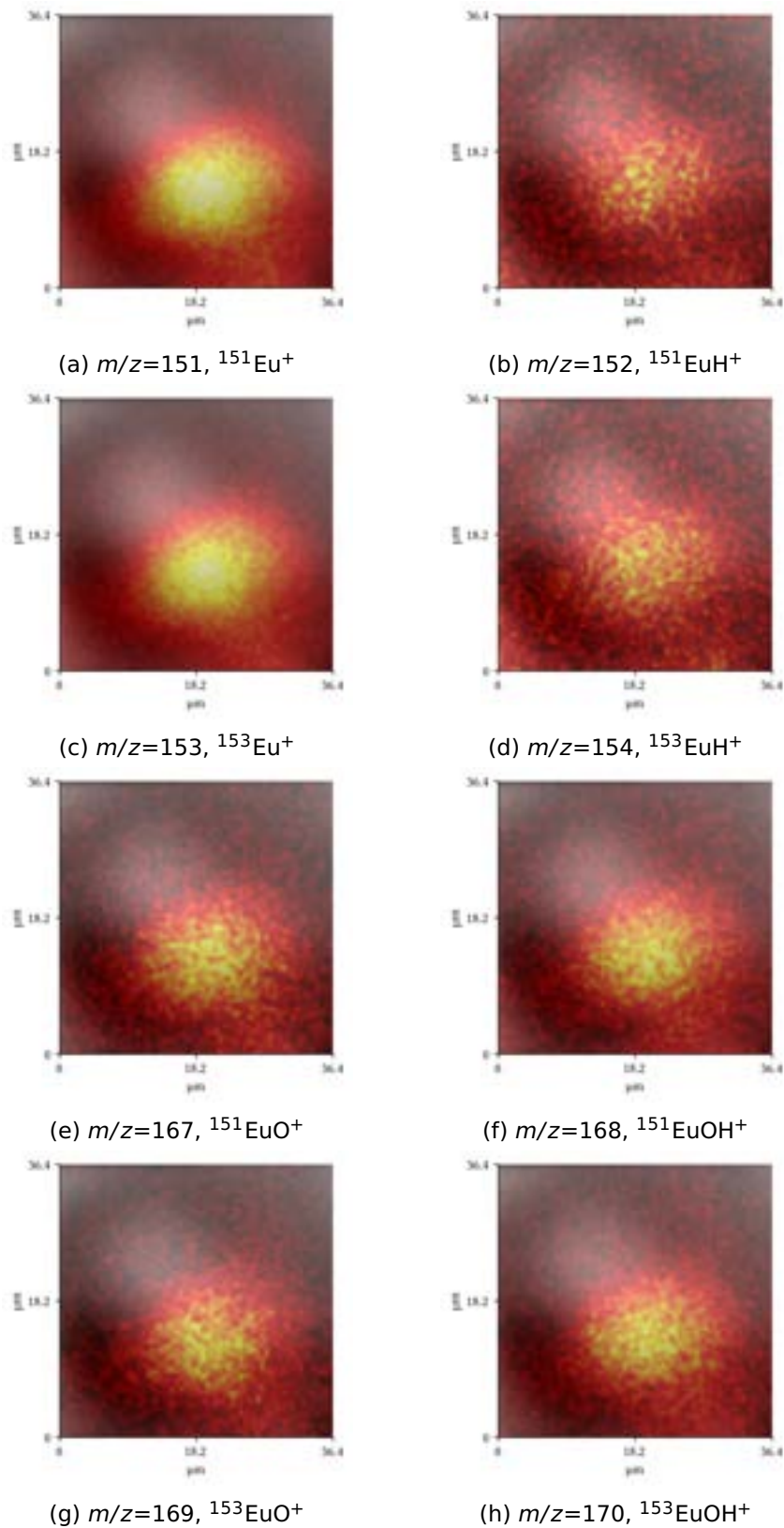


Abbildung A.4: ToF-SIMS Messung eines mit Europium getracerten Wurzelschnitts, einzelne Signale der Masse-Ladung-Verhältnisse bei Hotspot 3 (Totalionenbild in Graustufen, Signal von Europium in rot/gelb, vgl. Abb. 4.2c)

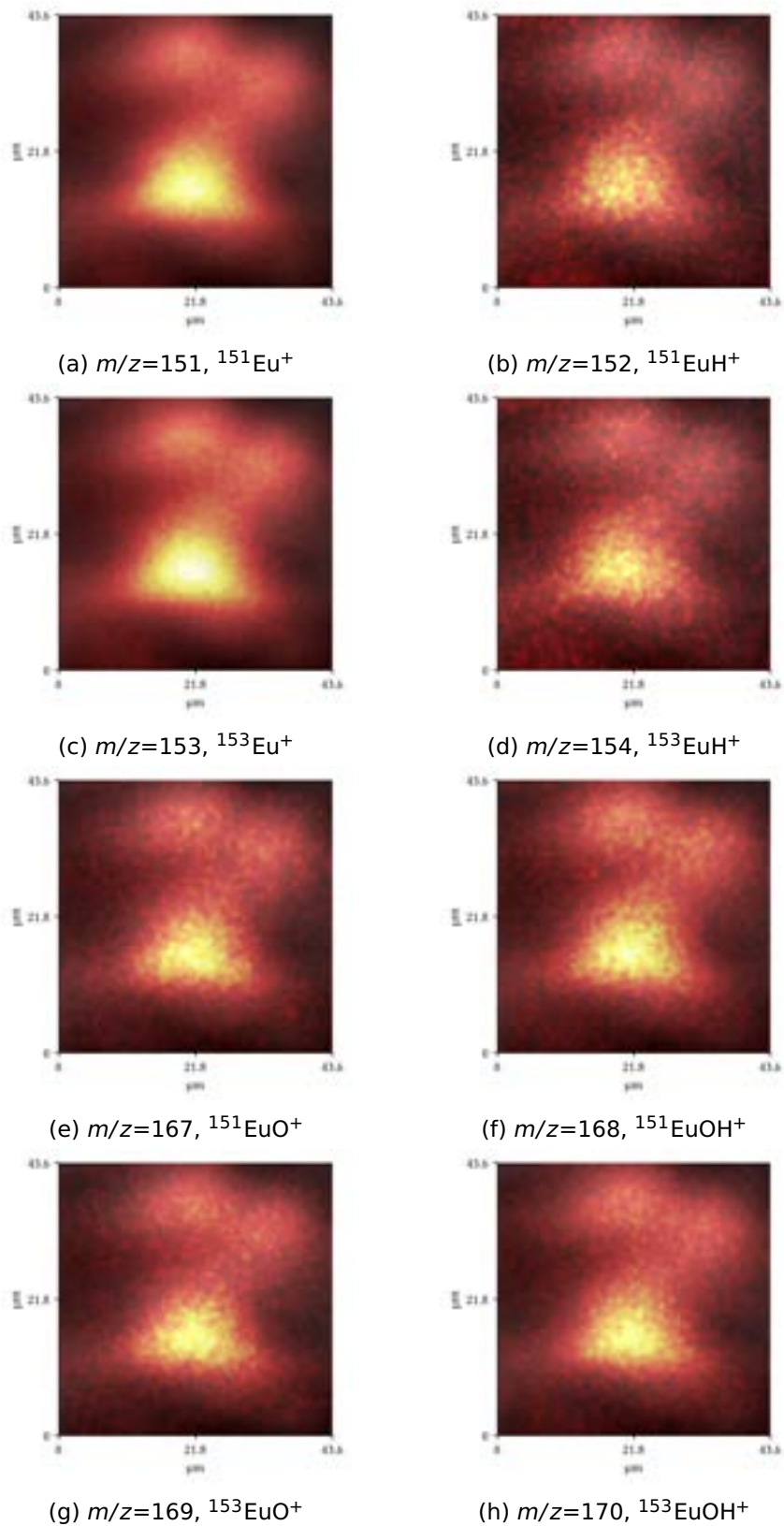
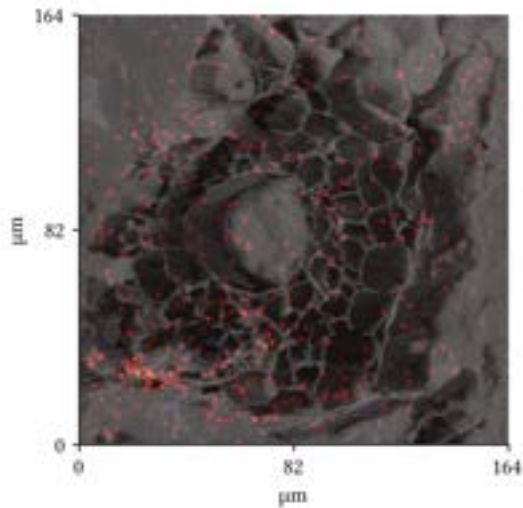
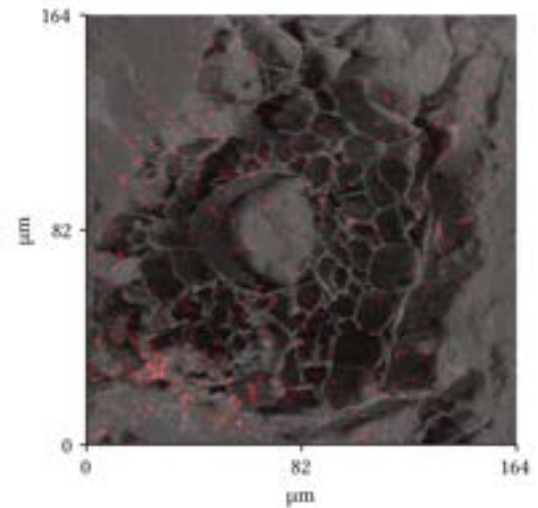


Abbildung A.5: ToF-SIMS Messung eines mit Europium getracerten Wurzelschnitts, einzelne Signale der Masse-Ladung-Verhältnisse bei Hotspot 4 (Totalionenbild in Graustufen, Signal von Europium in rot/gelb, vgl. Abb. 4.2d)

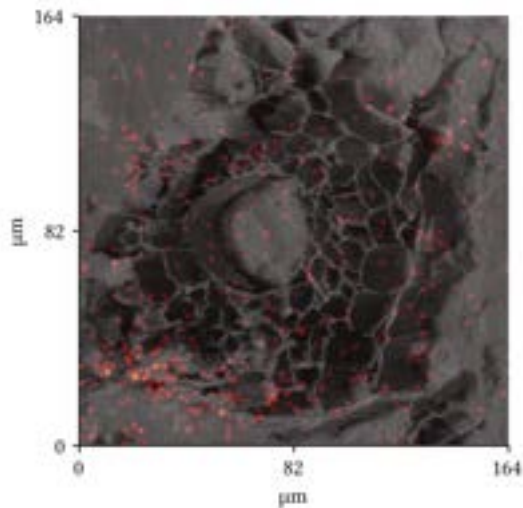




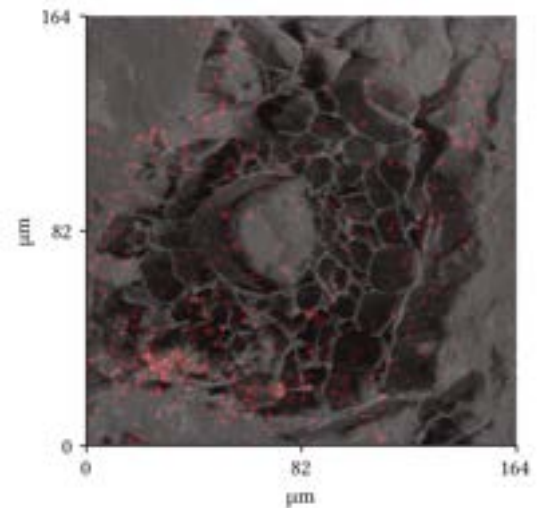
(a)  $m/z=167, {}^{151}\text{EuO}^+$



(b)  $m/z=168, {}^{151}\text{EuOH}^+$

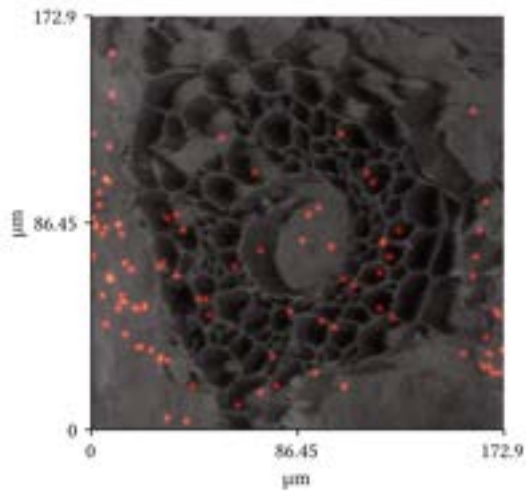


(c)  $m/z=169, {}^{153}\text{EuO}^+$

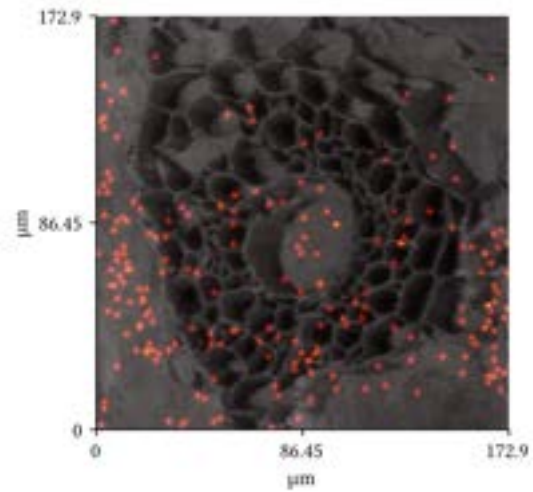


(d)  $m/z=170, {}^{153}\text{EuOH}^+$

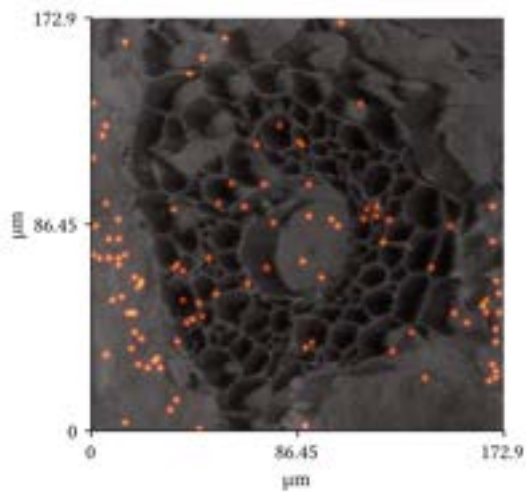
Abbildung A.6: rL-SNMS Messung eines mit Europium und Americium kontaminierten Wurzelschnitts, einzelne Signale der Masse-Ladung-Verhältnisse 167 bis 170 (Totalionenbild in Graustufen, Signal von Europium in rot/gelb, vgl. Abb. 4.5c)



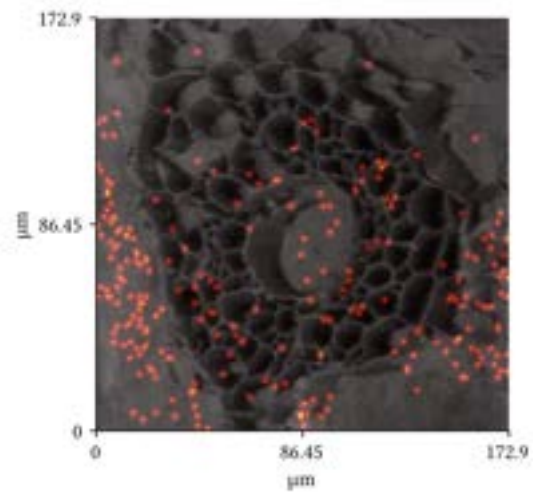
(a)  $m/z=167$ ,  $^{151}\text{EuO}^+$



(b)  $m/z=168$ ,  $^{151}\text{EuOH}^+$



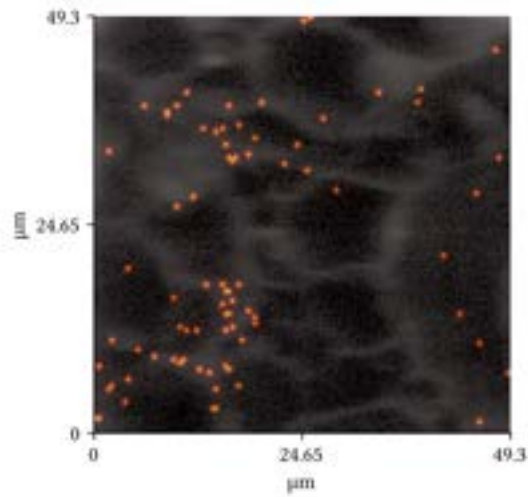
(c)  $m/z=169$ ,  $^{153}\text{EuO}^+$



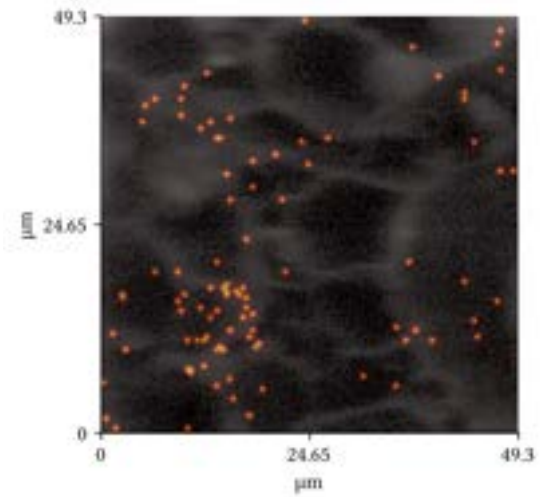
(d)  $m/z=170$ ,  $^{153}\text{EuOH}^+$

Abbildung A.7: rL-SNMS Messung eines zweiten mit Europium und Americium kontaminierten Wurzelschnitts, einzelne Signale der Masse-Ladung-Verhältnisse 167 bis 170 (Totalionenbild in Graustufen, Signal von Europium in rot/gelb, vgl. Abb. 4.6c)

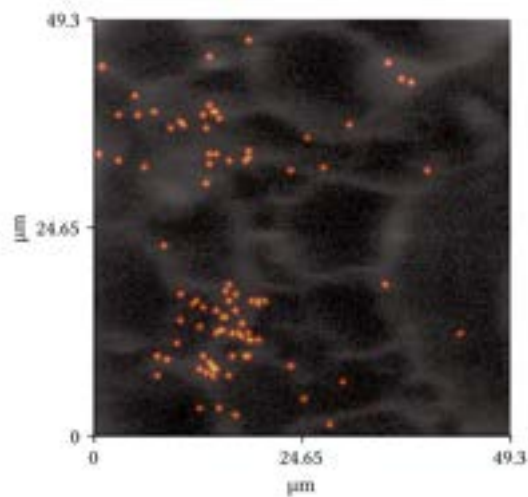




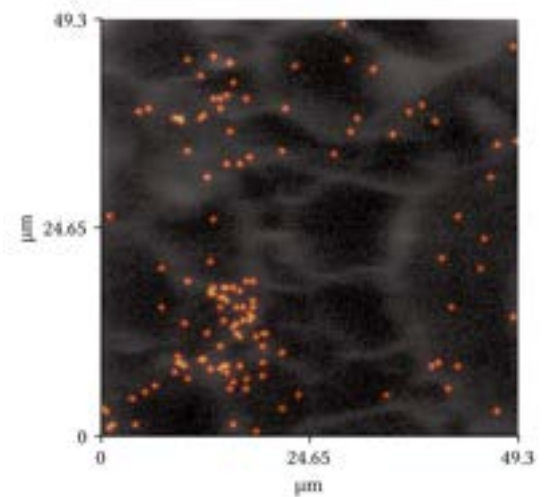
(a)  $m/z=167$ ,  $^{151}\text{EuO}^+$



(b)  $m/z=168$ ,  $^{151}\text{EuOH}^+$

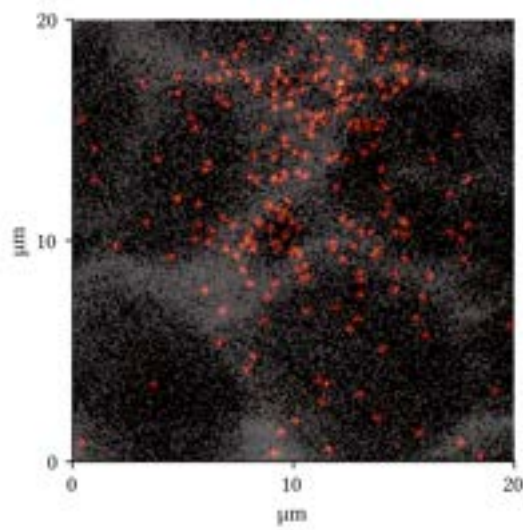


(c)  $m/z=169$ ,  $^{153}\text{EuO}^+$

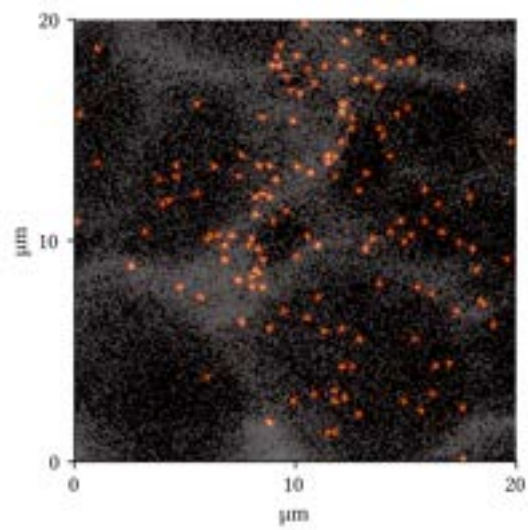


(d)  $m/z=170$ ,  $^{153}\text{EuOH}^+$

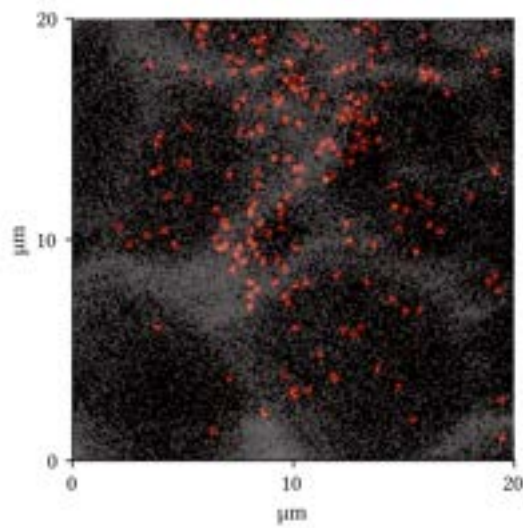
Abbildung A.8: Weitere rL-SNMS Messung eines zweiten mit Europium und Americium kontaminierten Wurzelschnitts mit kleinerem Messbereich, einzelne Signale der Masse-Ladung-Verhältnisse 167 bis 170 (Totalionenbild in Graustufen, Signal von Europium in rot/gelb, vgl. Abb. 4.8c)



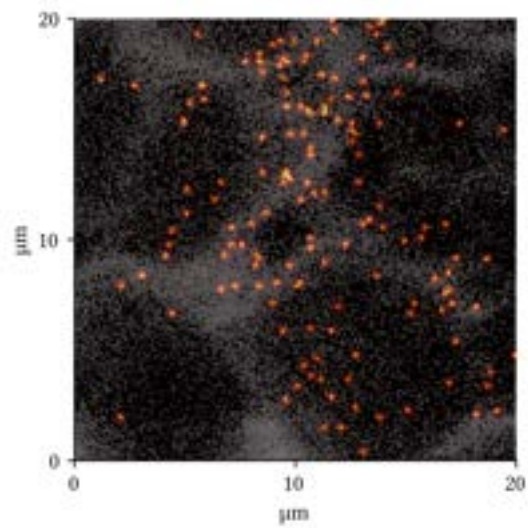
(a)  $m/z=167$ ,  $^{151}\text{EuO}^+$



(b)  $m/z=168$ ,  $^{151}\text{EuOH}^+$



(c)  $m/z=169$ ,  $^{153}\text{EuO}^+$



(d)  $m/z=170$ ,  $^{153}\text{EuOH}^+$

Abbildung A.9: Dritte rL-SNMS Messung des zweiten mit Europium und Americium kontaminierten Wurzelschnitts mit noch kleinerem Messbereich, einzelne Signale der Masse-Ladung-Verhältnisse 167 bis 170 (Totalionenbild in Graustufen, Signal von Europium in rot/gelb, vgl. Abb. 4.10c)