Analytik von ^{210}Pb in Umweltproben

Diplomarbeit

durchgeführt am

Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie

Universität Hannover

von

Cristina Figl

Mai 2000

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Aufgabenstellung **1**

1 Natürliche Radioaktive Stoffe in der Umwelt **3**

1.1 Vorkommen 6

1.2 Ausbreitung 7

1.3 Gleichgewichte und Ungleichgewichte 14

2 γ-spektrometrische Messung von ^{210}Pb in Umweltproben **20**

2.1 Halbleiterdetektoren 21

2.2 Auswertung von γ-Spektren 28

2.3 Aktivitätsbestimmung von ^{210}Pb und anderen Radionukliden in Fischproben 33

2.3.1 Probenvorbereitung 35

2.3.2 Probengeometrie 37

2.3.3 Zählausbeute 41

2.3.4 Ergebnisse und Diskussion 46

2.3.5 Dosimetrie 54

2.4 Aktivitätsbestimmung von ^{210}Pb in Bodenproben 56

2.4.1 Probenvorbereitung 57

2.4.2 Probengeometrie 57

2.4.3 Zählausbeute 58

2.4.4 Qualitätssicherung 59

2.4.5 Ergebnisse und Diskussion 63

3 Anlage zur Überwachung der Radioaktivität in Luft und Niederschlag 67

3.1 Ortsdosisleistung 67

3.2 Aerosolgetragene Aktivität 68

3.2.1 Meßstandort 68

3.2.2 Luftsammler 68

3.2.3 Filter 70

3.2.4 Luftdurchsatz und Nachweisgrenzen 70

3.3 Trockene und nasse Deposition von Radionukliden 72

Zusammenfassung und Ausblick 75

Anhang 76

A Differentialgleichung 76

B Charakteristische Grenzen bei Kernstrahlungsmessungen 79

B.1 Erkennungsgrenzen 81

B.2 Nachweisgrenzen 82

B.3 Vertrauensgrenzen 82

B.4 Beurteilung eines Meßergebnisses 84

B.5 Berechnung der charakteristischen Grenzen am Beispiel von zwei Fischproben 84

C Verwendete Geräte, Software und Standards 89

D Regeln, Vorschriften und Normen 90

E Benutzte Abkürzungen 91

Abbildungsverzeichnis 94

Tabellenverzeichnis 96

Literaturverzeichnis 97

Danksagung 104

Einleitung und Aufgabenstellung

Im Jahr 2000 wird in Deutschland eine neue Strahlenschutzverordnung in Kraft treten, in der voraussichtlich die Grenzwerte und Berechnungsgrundlagen von Strahlendosen durch künstliche Radioisotope neu festgelegt werden. Zudem soll dann erstmalig in der Bundesrepublik auch die Strahlenexposition durch natürliche Strahlungsquellen überwacht werden, wenn der Verdacht besteht, daß sie die entsprechenden Grenzwerte überschreiten könnte. Daher werden die für die Überwachung der Exposition zuständigen Institutionen, mehr und mehr natürliche Radionuklide nachweisen und quantifizieren müssen.

Überdurchschnittlich hohe Strahlenexpositionen durch natürliche Radioisotope können auftreten, wenn sich innerhalb einer der drei natürlich vorkommenden Zerfallsreihen durch unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften der Zerfallsprodukte ein Ungleichgewicht ausbildet, das zu Anreicherungen von bestimmten Nukliden führt. So können beispielsweise Akkumulationen natürlicher radioaktiver Kerne in Ablagerungen in Rohrleitungssystemen in der Erdöl- und Erdgasindustrie ein Ausmaß annehmen, das besondere Strahlenschutzmaßnahmen und die Endlagerung radioaktiver Abfallstoffe erfordert. Radioaktive Ungleichgewichte sind aber nicht nur für den Strahlenschutz von Bedeutung. Sie spielen auch bei der Datierung von Umweltprozessen eine große Rolle. Um das Zustandekommen von radioaktiven Ungleichgewichten zu verstehen, werden in Kapitel 1 das Vorkommen und die Ausbreitung von Zerfallsprodukten der Uran-Radium-Reihe sowie die Entstehung von Gleichgewichten und Ungleichgewichten innerhalb dieser Zerfallsreihe erläutert.

Zerfallsreihen werden in Untergruppen unterteilt, die von den sogenannten Leitnukliden angeführt werden, deren Halbwertzeiten verglichen mit denen ihrer Folgeprodukte lang sind. Innerhalb dieser Untergruppen kann sich deshalb ein Aktivitätsgleichgewicht ausbilden, auch wenn sich die gesamte Zerfallsreihe nicht im Gleichgewicht befindet.

Ein Leitnuklid der Uran-Radium-Reihe ist das Isotop ^{210}Pb. Eine Bestimmung der Aktivität von ^{210}Pb ermöglicht daher eine Abschätzung der Gesamtdosis, die von ^{210}Pb und seinen Zerfallsprodukten ^{210}Bi und ^{210}Po verursacht wird, wenn innerhalb dieser Untergruppe ein Gleichgewicht vorliegt. Ebenso eignet sich ^{210}Pb unter bestimmten Voraussetzungen zur Datierung von Umweltmaterialien. Im Rahmen dieser Diplomarbeit soll am Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie ein Meßverfahren für die γ-spektrometrische Bestimmung der ^{210}Pb-Aktivität in Umweltproben mittels Halbleiterdetektoren etabliert werden. ^{210}Pb ist ein β-Strahler mit einer γ-Linie bei 46,5 keV. Seine Folgeprodukte sind der β-Strahler ^{210}Bi und ^{210}Po, das über α-Zerfall zum stabilen ^{206}Pb zerfällt. Anreicherungen von ^{210}Pb in der Nahrungskette, verursacht z.B. durch hohen Fischkonsum von Fisch aus warmen, nährstoffarmen Gewässern, können daher zu relativ hohen Strahlenexpositionen führen. So verursacht bei Südseebewohnern der Verzehr von Fisch und dem darin enthaltenem ^{210}Pb und ^{210}Po den größten Teil der natürlichen Strahlenexposition.

Als Beispiel für Umweltproben sollen Fisch- und Bodenproben benutzt werden, die verschiedene Anforderungen an das Meßsystem stellen. Es sollen die spezifischen ^{210}Pb-Aktivitäten gemessen und die zugehörigen charakteristischen Grenzen (Erkennungs-, Nachweis- und Vertrauensgrenzen) berechnet werden, um die generelle Verwendbarkeit und Übertragung auf andere Probenmaterialien der benutzten Nachweismethode festzustellen. Im Vergleich zu künstlichen Radionukliden sind natürliche Radionuklide als Hintergrund immer in der Umgebung des Detektors vorhanden, was bei ihrer quantitativen Messung beachtet werden muß und Einfluß auf die charakteristischen Grenzen hat. Für den Nachweis der niederenergetischen γ-Linie des ^{210}Pb muß die Probengeometrie optimiert und die Selbstabsorption in der Probe berücksichtigt werden. Dies und die benutzte Methode der γ-Spektrometrie mit Halbleiterdetektoren sowie die Auswertung der Spektren wird in Kapitel 2 dargestellt.

Außerdem soll eine Station zur Überwachung der Umweltradioaktivität in Luft und Niederschlaggeplant und eine mögliche technische Realisierung erarbeitet werden. Sie soll in Zukunft vom Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie betrieben werden, Hierfür soll anhand der durchschnittlichen Konzentrationen von Radionukliden in Luft und Niederschlag festgestellt werden, welche Nachweisgrenzen dabei erreicht werden sollen und welche Nuklide folglich gemessen werden können. Dies ist Inhalt von Kapitel 3.

Kapitel 1

Natürliche Radioaktive Stoffe in der Umwelt

Radioaktive Stoffe werden je nach ihrer Entstehung unterteilt in natürliche und künstliche. Dabei bezeichnet man als künstlich diejenigen Radionuklide, die nur durch zivilisatorische Einflüsse des Menschen in nennenswertem Maße erzeugt werden. Natürliche Radionuklide sind entsprechend auch ohne den Einfluß des Menschen in der Umwelt vorhanden.

Es gibt etwa 80 natürliche Radionuklide, die in der Natur in meßbaren Konzentrationen vorkommen [1]. Sie werden, je nach Ursprung, einer von vier Gruppen zugeordnet:

- **Primordiale Radionuklide**
  Primordiale Radionuklide, z.B. ^{40}K, ^{238}U, ^{235}U und ^{232}Th, stammen aus der Nukleosynthese vor Entstehung des Sonnensystems und werden nicht mehr nachgebildet, sind aber aufgrund ihrer langen Halbwertzeiten noch nicht vollständig zerfallen. ^{238}U, ^{235}U und ^{232}Th sind im Boden vorhanden, wobei ihre Konzentration von der geologischen Formation abhängt, jedoch werden Werte von wenigen ppm selten überschritten [2]. Uran befindet sich auch in großen Mengen im Meerwasser in Lösung mit einer durchschnittlichen Konzentration von 3,3 μg l^{-1}.

- **Radionuklide der natürlichen Zerfallsreihen**
  Es gibt vier natürliche Zerfallsreihen, ausgehend von den vier primordialen Radionukliden ^{238}U, ^{235}U, ^{237}Np und ^{232}Th, die 45 der natürlichen Radionuklide enthalten. Eine Zerfallsreihe besteht jeweils aus einer bestimmten Abfolge von α- und

β-Zerfällen, bei denen sich die Massenzahl um vier, bzw. nicht ändert. Die Neptuniumreihe (ausgehend von ^{237}Np) endet mit dem stabilen ^{209}Bi, die drei anderen bei stabilen Blei-Isotopen. Die Radionuklide der Neptuniumreihe sind allerdings schon zerfallen, weil die Halbwertzeitdes ^{237}Np, dem langlebigsten Nuklid der Neptuniumreihe, mit $2,1 \cdot 10^6$ Jahren gegenüber dem Alter des Sonnensystems ($4,5 \cdot 10^9$ Jahre) gering ist.

- **Kosmogene Radionuklide**
  Kosmogene Radionuklide werden in der hohen Atmosphäre von der kosmischen Strahlung durch Kernreaktionen produziert und gelangen durch Sedimentation in die unteren Luftschichten, von wo sie in die Biosphäre übergehen können (z.B. ^{3}H, ^{7}Be, ^{14}C oder ^{22}Na).

- **Nukleogene Radionuklide**
  An Orten, an denen ein Neutronenfluß vorhanden ist, können Kernreaktionen stattfinden, deren Produkte Radionuklide sind. So wird zum Beispiel ^{237}Np in Uranlagerstätten noch in geringem Maße durch die Reaktion ^{238}U (n,2n) ^{237}U $\xrightarrow{\beta}$ ^{237}Np nachgebildet.

Im folgenden wird die Uran-Radium-Reihe, die Zerfallsreihe des ^{238}U, betrachtet (Abbildung 1.1), in deren Verlauf das ^{210}Pb gebildet wird. Die natürlichen Zerfallreihen werden in Untergruppen unterteilt, die von den sogenannten Leitnukliden angeführt werden, deren Halbwertzeiten verglichen mit denen ihrer Folgeprodukte lang sind. In der Uran-Radium-Reihe sind dies: ^{234}U, ^{230}Th, ^{226}Ra, ^{222}Rn und ^{210}Pb.

Über einen α- und zwei β-Zerfälle entstehen aus dem Ausgangsnuklid ^{238}U zunächst zwei kurzlebige Isotope von Thorium und Palladium und daraus ein weiteres Uranisotop, ^{234}U, mit einer Halbwertzeit von $2{,}4 \cdot 10^5$ Jahren. Weitere α-Zerfälle liefern anschließend ^{230}Th ($7{,}5 \cdot 10^4$ Jahre), ^{226}Ra ($1{,}6 \cdot 10^3$ Jahre) und das Edelgas ^{222}Rn (3,82 Tage). Seine Zerfallsprodukte (Polonium-, Wismuth- und Bleiisotope) bis hin zum ^{214}Po sind kurzlebig (Halbwertzeiten weniger 30 Minuten). Das anschließende Isotop ^{210}Pb hat eine Halbwertzeit von 22,3 Jahren und ist das letzte Leitnuklid der Reihe. Über β-Zerfall entsteht ^{210}Bi (5,0 Tage), ebenfalls ein β-Strahler, und daraus der α-Strahler ^{210}Po ($1{,}4 \cdot 10^2$ Tage), bevor das stabile ^{206}Pb erreicht wird.

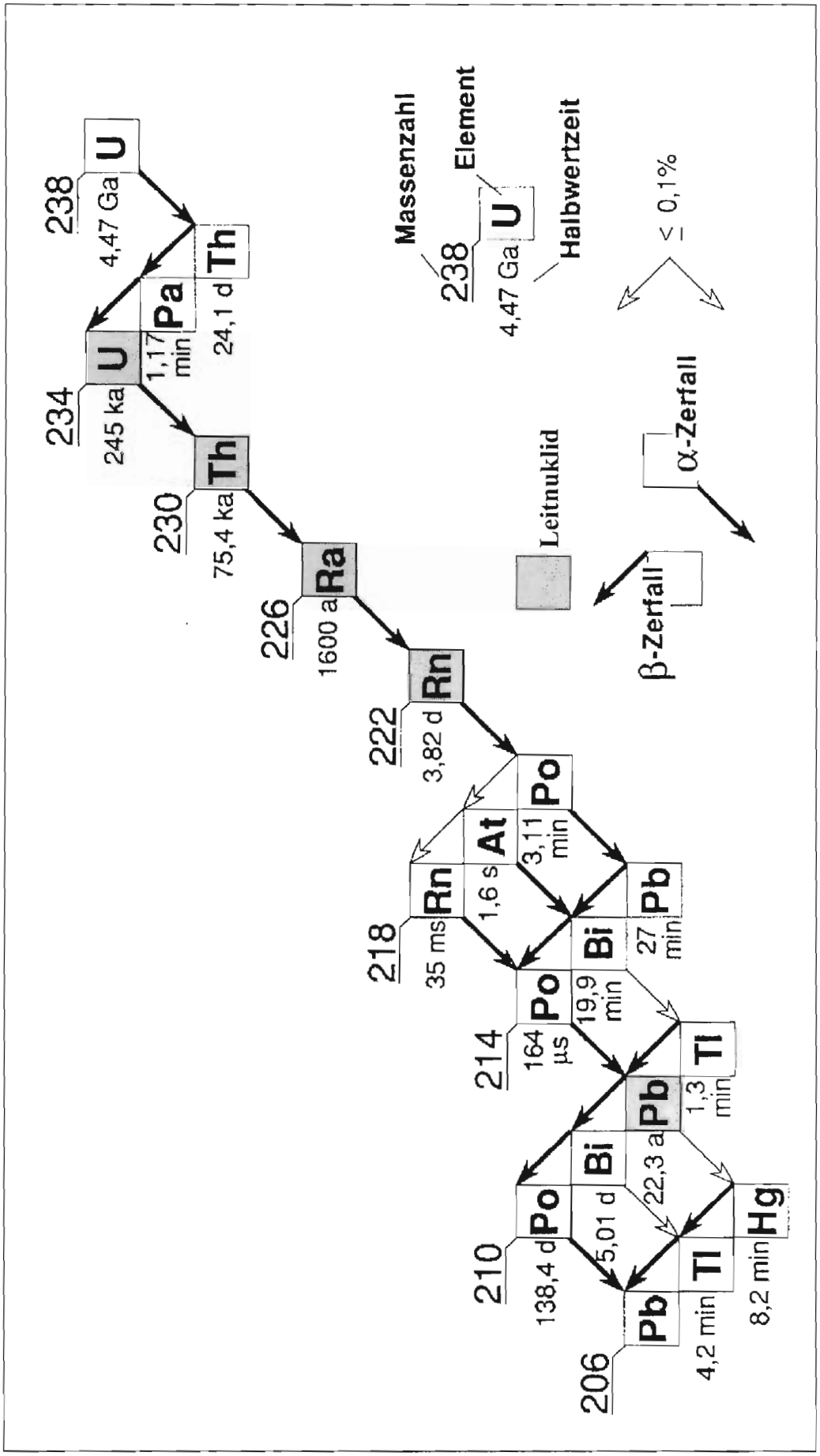


Abbildung 1.1: Zerfallsreihe des ^{238}U (nach [3])

1.1 Vorkommen

Die natürliche vorkommenden Isotope von Uran sind ^{238}U (99,27 %), ^{235}U (0,72 %) und ^{234}U (0,006 %) [4]. Das Isotopenverhältnis von ^{238}U zu ^{235}U ist mit 137,5 ± 0,5 in der Erdkruste konstant [5]. Der bislang einzige bekannte Fall einer größeren Abweichung liegt in Gabun in West Afrika. Dort betrug vor etwa 10^9 Jahren der ^{235}U-Gehalt ungefähr 3 % des ^{238}U-Gehalts. Diese Anreicherung reichte aus, um eine Kettenreaktion in Gang zu setzten, die zu einem Abbrand von ^{235}U führte, so daß dort heute der ^{235}U-Anteil erheblich niedriger ist als normal [1].

Uran tritt in der Natur vorwiegend in den Oxidationsstufen +4 und +6 auf. In reduzierendem Milieu liegt Uran als U^{+IV} vor, das eine sehr geringe Löslichkeit besitzt. Ist das Milieu oxidierend, so ist U^{+VI} die stabile Form, die in wässrigen Lösungen Uranyl-Komplexe mit einer sehr hohen Löslichkeit bildet [2].

Uran ist in großen Mengen in den Ozeanen gelöst. Die mittlere Uran-Konzentration im Meer beträgt 3,3 μg l^{-1} [6], was einer Aktivitätskonzentration von etwa 40 mBq l^{-1} entspricht[1]. Wird das gesamte Wasservolumen der Ozeane ($1{,}37 \cdot 10^{21}$l) betrachtet, so ergibt sich eine Gesamtmasse von $4{,}5 \cdot 10^{15}$g Uran, das in Meerwasser gelöst ist. Die Urankonzentration befindet sich vermutlich zumindest in den letzten 2-5 Millionen Jahren in einem stationären Zustand [5]. Im Meerwasser liegt Uran hauptsächlich homogen gelöst als Uranylkarbonatkomplex vor, der sich an Kationen der Alkali- und Erdalkalimetalle im Meerwasser bindet und so in Lösung bleibt. Die lokale Urankonzentration ist linear abhängig vom Salzgehalt des Wassers [6].

Allgemein ist Uran ein Bestandteil der Erdrinde, von Sedimenten, Böden und Gesteinen. Hierbei soll mit Böden zermahlenes Gestein gemeint sein und mit Sedimenten deponierter Boden aus der Atmosphäre auf die Erdoberfläche oder aus dem Meer auf den Meeresgrund. Aufgrund seines großen Ionenradius ist Uran geochemisch inkompatibel und daher in den wichtigsten gesteinsbildenden Mineralen nur in Konzentrationen von wenigen ppm (entsprechend bei Uran in Gestein einige zehn Becquerel pro Kilogramm) vorhanden. In silikatreichen Gesteinen (z.B. Graniten) können aber auch höhere Konzentrationen bis hin zu 130 ppm (1600 Bq kg^{-1}) auftreten, weil sich hier das Uran entlang von Rissen und Korngrenzen anreichern kann [2, 7].

[1] Becquerel (Bq) ist die SI-Einheit der Aktivität (1 Bq=1 Kernumwandlung pro Sekunde)

1.2 Ausbreitung

Innerhalb einer Zerfallsreihe kann sich ein Gleichgewicht ausbilden, wenn das betrachtete Kompartiment über Zeiträume abgeschlossen ist, die verglichen mit den Halbwertzeiten der betrachteten Nuklide lang sind. Kompartiment ist hierbei ein mehr oder weniger abstrakter Begriff, der für einen Bereich (z.B. Boden, Meerwasser, Luft oder auch Kuhmilch) steht, der sich in seinen Eigenschaften von angrenzenden Bereichen unterscheidet. Je nach Zweck wird die Aufteilung eines Systems in Kompartimente mehr oder weniger detailliert vorgenommen.

Von einem Gleichgewicht wird dann gesprochen, wenn die Aktivitätsverhältnisse der Zerfallsprodukte zum Ausgangsnuklid zeitlich konstant sind. Voraussetzung dafür ist neben der Abgeschlossenheit des Kompartiments ein Ausgangsnuklid, dessen Halbwertzeit länger ist als die Halbwertzeiten seiner Folgeprodukte, was für die Untergruppen der Zerfallsreihen mit den Leitnukliden als Ausgangsnukliden gegeben ist. Dies wird im nächsten Abschnitt eingehender erläutert. Ist das Kompartiment jedoch nicht abgeschlossen, kann sich ein Ungleichgewicht ausbilden. Um die Entstehung eines Ungleichgewichts zu verstehen, muß man deshalb die Mechanismen betrachten, mit denen sich Nuklide über Kompartimentsgrenzen hinweg ausbreiten.

Ein Maß für die Ausbreitung eines Elements aus einem Kompartiment auf anderen Pfaden als dem radioaktiven Zerfall ist seine Austragsrate, die angibt, welche Menge des Nuklids pro Zeiteinheit aus dem Kompartiment entfernt wird. Statt dessen wird jedoch auch häufig seine durchschnittliche Verweildauer angegeben, die sich als Quotient aus der Menge des Nuklides und seiner Austragsrate berechnet, wenn im Kompartiment ein stationärer Zustand bezüglich der Nuklidkonzentration erreicht ist. Ihr Kehrwert ist die Austragswahrscheinlichkeit. Durch Vergleich von der Austragswahrscheinlichkeit mit der Zerfallkonstanten des Isotops kann abgeschätzt werden, ob der Austragspfad gegenüber dem radioaktiven Zerfall dominiert.

Aus Gesteinen, Böden und Sedimenten können sich die Zerfallsprodukte der Uran-Radium Reihe mit Hilfe von zwei Mechanismen ausbreiten: Zum einen durch Mobilisierungsprozesse im Verlauf der Kernumwandlungen der Zerfallsreihe, die einen Übergang in den Porenraum, den Raum zwischen den kristallinen Strukturen, ermöglichen, von wo die Zerfallsprodukte durch Wasser ausgewaschen und wegtransportiert werden können, zum anderen durch Emanation des Edelgases ^{222}Rn zunächst in den Porenraum, dann in die

Atmosphäre. Die Austragsrate mittels dieser Prozesse ist größer in Sedimenten und Böden mit kleiner Körnung, weil die Schnittfläche Porenraum/Kristallgitter größer ist.

In Gesteinen oder Böden ist ^{238}U als U^{+IV} in das Kristallgitter eingebunden. Die α- und β-Zerfälle, die im Verlauf der Zerfallsreihe auftreten, können die Gitterstruktur um das ^{238}U -Atom schädigen. Die entstandenen Zerfallsprodukte sind außerdem durch den Rückstoß, den der Atomkern beim α-Zerfall erfährt, durch die daraus erfolgende Translokation um 10 - 20 nm [8] oftmals nicht mehr so fest in das Gitter eingebunden. In einigen Fällen kann dieser Rückstoß direkt zu einer Auslösung aus dem Gitter und einem Übergang in das umgebende Medium (meist Luft oder Wasser) führen. Dadurch ist es möglich, daß die Zerfallsprodukte in den Porenraum diffundieren und durch korrodierendes Wasser aus dem Gestein wegtransportiert werden. Zusätzlich kann im Verlauf der Zerfälle der Oxidationszustand von Uran durch Verlust von Elektronen oder durch Änderung der Energieniveaus durch eine Verschiebung im Gitter von plus vier auf plus sechs angehoben werden [2]. U^{+VI} ist stärker löslich als sein Vorgänger U^{+IV} [5], was eine Diffusion in umgebendes Wasser unterstützt.

Im Verlauf des Zerfalls der Uran-Radium Reihe entsteht ^{222}Rn, dem eine besondere Bedeutung zukommt, weil es als Edelgas in den Luftpfad übergehen kann und somit ein Transport, auch seiner Zerfallsprodukte, über weite Strecken in der Atmosphäre möglich wird. In Gesteinen, Sedimenten und Böden kann ^{222}Rn nach seiner Produktion aus ^{226}Ra durch Emanation vom Kristallgitter in den Porenraum übergehen. Nach diffusiver oder advektiver Migration durch den Porenraum kann es schließlich zur Exhalation in die Atmosphäre kommen. Durch Luftströmungen ist ein Transport der Atome möglich, deren Folgeprodukte sich an Aerosole anlagern und durch trockene oder nasse Deposition wieder dem Boden oder Wasser zugeführt werden.

Der Anteil der entstandenen ^{222}Rn Atome, die tatsächlich in den Porenraum freigesetzt werden, ist abhängig von der Matrix, in der sie sich befinden und schwankt daher sehr. Man kann jedoch näherungsweise sagen, daß Freisetzungsraten in Gesteinen kleiner als 15% sind, in Böden aber oft 30 - 40% erreichen, bedingt durch ihre durch Verwitterungsprozesse vergrösserte innere Oberfläche. Ebenso ist die Beweglichkeit der ^{222}Rn-Atome im Porenraum von vielerlei Faktoren abhängig, so daß eine präzise Beschreibung nicht möglich ist. Ein relativ gutes Maß für die Beweglichkeit ist jedoch die Diffusionsweite, die ausschließlich die diffusive Migration als Transportmechanismus beachtet. Sie gibt die Entfernung von der Radon-Quelle an, in der die ^{222}Rn-Konzentration auf den Bruchteil 1/e abgesunken ist. In Wasser liegt sie bei etwa 2,2 cm und kann in Sand und Kies

bis zu 2 Meter erreichen. In Luft beträgt sie 2,2 m. Ein sehr viel effektiverer Transportprozess ist die Advektion, bei der ^{222}Rn von Trägermedien (Wasser oder Gase) über weite Strecken transportiert wird. Dadurch werden Transportwege von einigen 10 Metern möglich. In porösen Böden und Gesteinen wird jedoch durch Migration (Diffusion und Advektion) eine Strecke von 3 bis 4 m selten überschritten [9]. Daher kommt es nur in den oberen Bodenschichten zu einer Verarmung der Folgeprodukte von ^{222}Rn.

Der durschnittliche Fluß von ^{222}Rn aus der Kontinentalfläche beträgt 42 Atome pro cm^2 und Minute [6]. Das entspricht $1{,}5 \cdot 10^{-2}$Bq m^{-2}s^{-1}. Die Konzentration in bodennaher Luft ist bei gegebener Emanationsrate abhängig von der Stärke der Durchmischung der Luft und ist bei Inversionswetterlagen, bei denen nur ein geringer vertikaler Luftaustausch stattfindet, höher. Typisch sind Luftkonzentrationen von ^{222}Rn in Bodennähe von 0,9 mBq m^{-3} bis 74 mBq m^{-3} [10].

Eine weitere Quelle für ^{222}Rn in der Atmosphäre ist die Emanation von ^{222}Rn aus Wasservorkommen. Dabei wird ^{222}Rn zwar in den Ozeanen durch Zerfall von ^{226}Ra in nicht unbeträchtlichen Mengen gebildet (etwa eine Größenordnung mehr als vom Festland in die Atmosphäre eingetragen wird [11]), trotzdem stammen nur 2% des in die Atmosphäre gelangenden ^{222}Rn aus Meerwasser, was vergleichsweise wenig ist, da die Fläche der Ozeane etwa 2,4 mal so groß ist wie die der Kontinente [12]. Der Grund dafür liegt in der recht kurzen Diffunsionsweite von ^{222}Rn in Wasser.

Die kurzlebigen Folgeprodukte des ^{222}Rn mit Halbwertzeiten von maximal 27 Minuten sind Isotope der Schwermetalle Blei, Wismut und Polonium. Innerhalb von Sekundenbruchteilen bilden diese zumeist positiv geladenen Zerfallsprodukte Verbände mit anderen Molekülen (Cluster) mit Durchmessern von 0,5 - 5 nm (Abbildung 1.2). Sie werden unter Anwesenheit von Wasserdampf recht schnell neutralisiert und sind dann extrem beweglich. Nach 10 - 100 Sekunden haben sich jedoch die Hälfte dieser Cluster bereits an Aerosolteilchen, Partikel mit Durchmessern von einigen Moleküldurchmessern bis zu einigen hundert Mikrometern, angelagert. Durch Rückstoß bei einem weiteren α-Zerfall werden zwar 50 - 70% der angelagerten Zerfallsprodukte wieder desorbiert, trotzdem ist der größte Teil der Zerfallsprodukte an Aerosolteilchen gebunden, weil die Zeit, die bis zu einer erneuten Anlagerung vergeht, verglichen mit der mittleren Verweildauer in der Atmosphäre (20 bis 30 Tage [14]) kurz ist. Hierbei tragen Aerosolteilchen mit einem Durchmesser von 100 -1000 nm den größten Teil der Aktivität. Die Ausbreitung erfolgt dann über turbulente Durchmischung der Atmosphäre und und endet mit der Deposition der Aerosolteilchen auf Land oder Wasser [13].

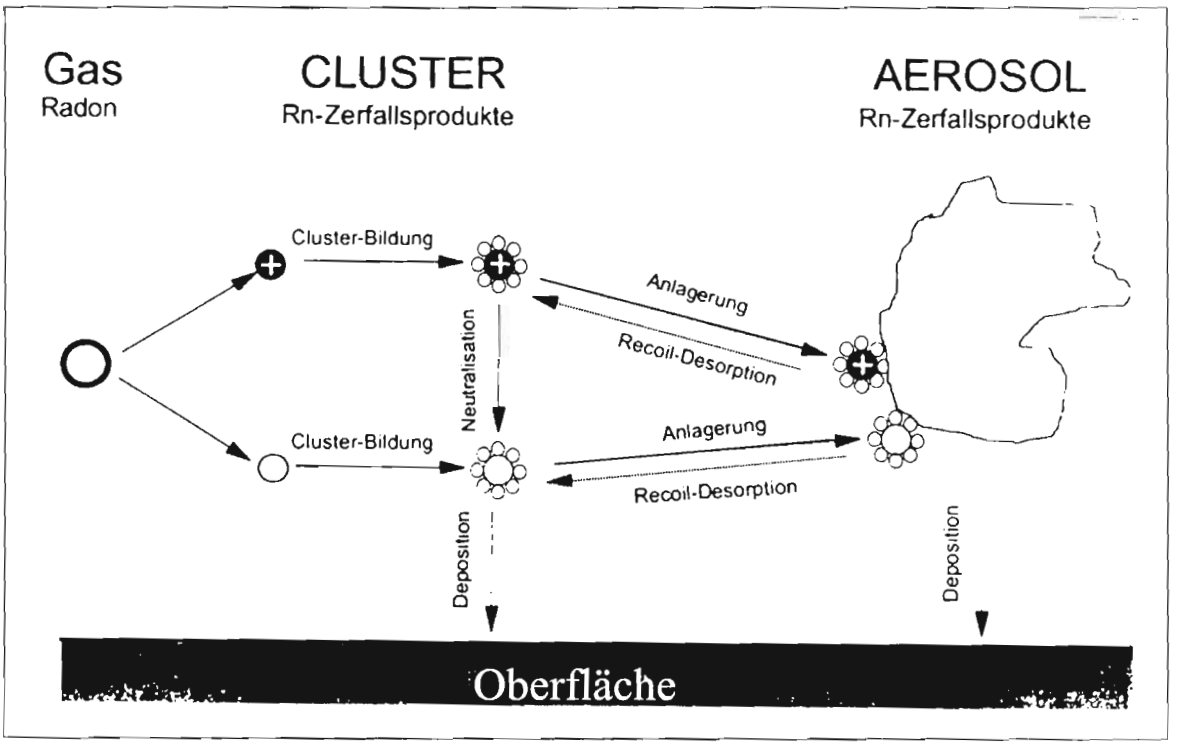


Abbildung 1.2: Verhalten der Radonzerfallprodukte in der Luft [13]

In marinen Systemen (Wasser, Sedimente, gelöste Partikel) lassen sich die Zerfallsprodukte der Uran-Radium Reihe in zwei Gruppen unterteilen: diejenigen, die sich im Wasser lösen und jene, die ausfallen und sich an Partikel binden, die dann über Sedimentation oder biologische Prozesse aus dem Wasser entfernt werden. Zur ersten Gruppe gehören Uran, Radium und Radon. Vertreter der zweiten Gruppe sind die Thoriumisotope, Blei und Polonium. Diese unterschiedlichen chemischen Eigenschaften bewirken, daß sich in marinen Systemen radioaktive Ungleichgewichte ausbilden.

Es gibt vier Pfade, auf denen die Zerfallsprodukte der Uran-Radium Reihe ins Meer gelangen [11]:

- *in situ*-Produktion durch Zerfall von in Meerwasser gelöstem Uran, Radium und Radon.
- Zufuhr durch Flüsse, die im Wasser gelöstes Uran und Radium und auch partikelgetragene Nuklide dieser Zerfallsreihe führen
- Produktion durch langlebigere Ausgangsnuklide in Sedimenten und Eintrag ins um-

gebende Wasser entweder durch Rückstoß während der Produktion oder durch Diffusion

- Eintrag durch Deposition aus der Atmosphäre (nur für ^{210}Pb als erstes langlebigeres Folgeprodukt von ^{222}Rn von Bedeutung)

Austragung erfolgt auf folgenden Wegen:

- *in situ*-Zerfall des Nuklids im Meer
- Adsorption an sedimentierende Partikel oder Ausfallen durch Redoxreaktionen mit Elementen wie Eisen oder Mangan
- Biologischer Austrag, indem Nuklide durch die Nahrungskette in Organismen gelangen oder sich in Teilen von marinen Organismen an- bzw. einlagern.
- Emanation von ^{222}Rn aus oberflächennahem Wasser in die Atmosphäre

Diese möglichen Ein- und Austragspfade sind schematisch in Abbildung 1.3 dargestellt. Es werden nun einige dieser Nuklide und ihre Ein- und Austragsraten detaillierter betrachtet.

Eintrag von ^{238}**U** erfolgt in erster Linie durch Flüsse, die Uran aus Gesteinen, Böden und Sedimenten ausgewaschen haben. Die hierbei zugrunde liegenden Mechanismen wurden im vorangehenden Abschnitt erläutert. Der jährliche Eintrag auf diesem Wege beträgt etwa 10^{10} g. Mit dem (konstanten) Gesamturangehalt in den Ozeanen von 4,5 $\cdot 10^{15}$ g ergibt sich eine mittlere Verweildauer von Uran im Ozean von 4,5$\cdot 10^5$ Jahren [11]. Uran wird vor allem durch Reduktion von U^{+IV} (löslich) zu U^{+VI} (weniger löslich) aus dem Meerwasser ausgetragen. Anschließend erfolgt eine Sedimentation in das Meeressediment. Der Austrag auf diesem Wege liegt in der Größenordnung des Eintrags durch die Flüsse von 10^{10}g a^{-1} [15]. Der Zerfall von ^{238}U zu ^{234}Th verringert aufgrund der langen Halbwertzeit von ^{238}U den Urangehalt im Ozean nur um etwa 7,0$\cdot 10^5$ g a^{-1}, ist also zu vernachlässigen.

Durch die geringe Löslichkeit von **Thorium** besitzen seine Isotope Aufenthaltszeiten in Wasser von einigen 10 bis zu 100 Jahren, was verglichen mit der Halbwertzeitvon ^{230}Th (einige tausend Jahre) kurz ist und so zu einer fast vollständigen (99,98%) Entfernung von ^{230}Th aus dem Meerwasser ins Meeressediment führt [15].

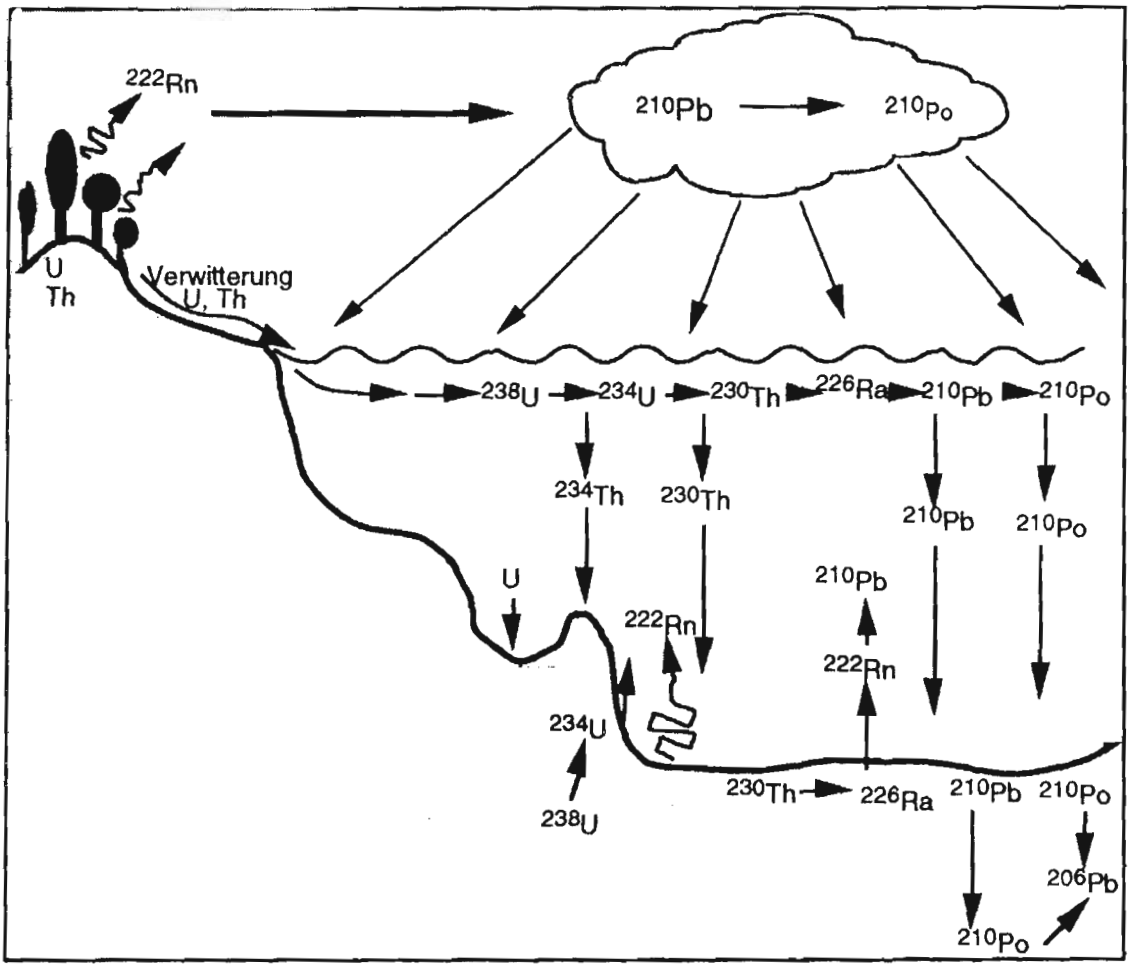


Abbildung 1.3: Ein- und Austrag natürlicher Radionuklide imOzean [6]

Somit wird ^{226}**Ra**, das Zerfallsprodukt von ^{230}Th, im Meerwasser nicht *in situ* gebildet. Die durchschnittliche Eintragsrate von im Sediment aus ^{230}Th gebildetem ^{226}Ra liegt im Durchschnitt etwa bei $2{,}0 \cdot 10^{15}$Bq a^{-1}, was bei einer Ozeanfläche von $3{,}63 \cdot 10^{14} m^2$ [12, 16] einem Fluß von $1{,}7 \cdot 10^{-7}$Bq $m^{-2}s^{-1}$ entspricht. Der lokale Fluß hängt jedoch stark von der ^{230}Th-Konzentration in den oberen Sedimenten ab und kann über zwei Größenordnungen variieren. Langsam akkumulierende Sedimente, die deshalb einen hohen ^{230}Th-Gehalt nahe der Sedimentoberfläche haben, liefern die größten ^{226}Ra-Flüsse in das darüberliegende Wasser. Es findet außerdem ein Eintrag von ^{226}Ra durch Flüsse statt, der mit 2,2 -$5{,}6 \cdot 10^{14}$Bq a^{-1} abgeschätzt wird, und der somit 10 - 30 % des ^{226}Ra-Gehaltes im Meer aufrechterhält. Etwa 5% des im Sediment aus ^{230}Th produzierten ^{226}Ra geht ins Wasser über und ist damit Quelle für etwa 75 % des ^{226}Ra -Gehalts im Wasser [15]. Die ^{226}Ra-Aktivität nimmt mit zunehmender Entfernung vom Meeresboden ab, weil die

Halbwertzeit von ^{226}Ra mit 1600 Jahren [17] zu kurz ist, als daß ^{226}Ra durch die Wasserzirkulation in signifikanten Mengen von seinem Entstehungsort vertikal transportiert werden könnte. Deshalb ist die ^{226}Ra-Konzentration regional und in der Tiefenverteilung sehr verschieden. Sie schwankt dabei zwischen 1 und 4 mBq l^{-1} [6] und beträgt im Durchschnitt 3,3 mBq l^{-1} [15].

Die Hauptquelle von ^{222}**Rn** ist der Zerfall von im Wasser gelösten ^{226}Ra.

Eine wichtige Quelle für den Eintrag von ^{210}**Pb** ist die Atmosphäre. Allerdings wird ihre Bedeutung mit zunehmender Entfernung von Kontinenten geringer, da die vorherrschende Quelle von ^{222}Rn, aus dem das ^{210}Pb entsteht, für die Atmosphäre, wie bereits oben erwähnt, das Festland ist. In oberflächlichen und küstennahen Gewässern ist dies jedoch der Hauptpfad [11]. Eine weitere Quelle ist der Zerfall von im Wasser gelöstem ^{226}Ra. In oberflächen- und küstennahen Gewässern mit einer Tiefe bis zu 100 m trägt der ^{226}Ra-Zerfall im Wasser jedoch nur wenig bei, und ^{210}Pb ist gegenüber ^{226}Ra im Überschuß vorhanden. Im offenen Ozean dagegen (Wassersäule 4 - 6 km) kann dieser Pfad bis zu einem Faktor 20 höher sein als der atmosphärische [6]. Im Mittel beträgt der ^{210}Pb-Fluß aus der Atmosphäre 15 Atome pro Minute und Quadratzentimeter [5]. In Flüssen ist ^{210}Pb größtenteils an Partikel gebunden, die sich recht schnell am Grund absetzen und in den Sedimenten eine Verweildauer von mehr als 10^3 Jahren haben. Verglichen mit der Halbwertzeit von ^{210}Pb (22,3 a [17]) ist dies lang, und der Eintrag aus Flüssen kann somit vernachlässigt werden [11]. In offenen Ozeanen liegt ^{210}Pb zu über 90% in gelöster Form vor, in küstennahen und Binnengewässern jeodch zu mehr als 75% in partikulärer Form. Da Partikel viel schneller sedimentieren und somit aus dem Oberflächenwasser (bis zu 50 m Tiefe) entfernt werden, ist die Verweildauer von ^{210}Pb in Oberflächenwasser mit zunehmender Entfernung vom Festland höher (2,6 Jahre im Gegensatz zu 100 Tagen) [18]. Deshalb ist die ^{210}Pb-Konzentration im Oberflächenwasser in Küstennähe um den Faktor 3 - 4 niedriger als im offenen Ozean (1,3 - 4,4$\cdot 10^{-4}$Bq l^{-1}[11]). Insgesamt hat ^{210}Pb im Meerwasser eine Verweildauer von einem Monat in Festlandnähe und bis zu über 50 Jahren in der Tiefsee [5]. In Süßwasser ist der Sedimentationsprozess effektiver und man hat Verweildauern von nur etwa 10 Minuten ermittelt [5]. Durchschnittliche Konzentrationen von ^{210}Pb liegen im Meerwasser bei einigen mBq l^{-1}.

BEASLEY [19] untersuchte, ob ^{210}Pb auch durch zivilisatorische Einflüsse in nennenswertem Maße in die Umwelt gelangt oder gelangt ist. Untersucht wurde die Möglichkeit einer Produktion während Kernwaffentests über die Kernreaktionen ^{208}Pb (n,γ)(n,γ) ^{210}Pb an stabilem Blei in Bombenmaterial. Dies schien sich zu bestätigen, als 1962 und 1963,

in der Zeit der Kernwaffentests, ungewöhnlich hohe Werte für ^{210}Pb-Konzentration in der Luft der Troposphäre gemessen und ebenso in den Jahren 1958-59 und 1962-63 erhöhte Konzentrationen in Flechten und Geweihen festgestellt wurden. Im Gegensatz dazu hat man allerdings keine Erhöhung in der Stratosphäre oder in Gletschereis festgestellt. Messungen direkt in Testkratern zeigten schließlich, daß dort die ^{210}Pb-Konzentration nicht erhöht war, was der Fall hätte sein müssen, wäre ^{210}Pb bei Waffentests produziert worden. Somit ist es sehr unwahrscheinlich, daß ^{210}Pb auf diesem Wege in die Atmosphäre freigesetzt wurde, es ist also ein rein natürliches Radionuklid.

^{210}Pb verweilt in der Atmosphäre nicht lang genug, um ^{210}**Po** in großen Mengen zu produzieren, weshalb der atmosphärische Eintrag von ^{210}Po nur etwa 10% des ^{210}Pb-Eintrages beträgt. Somit ist die Hauptquelle von ^{210}Po im Meer der *in situ*-Zerfall von ^{210}Pb. Dort besitzt ^{210}Po eine viel höhere Affinität zu Partikeln als ^{210}Pb [6]. Tatsächlich wurde ^{210}Po überall ausschließlich in partikulärer Form gefunden [18]. Es wird deshalb schneller durch Sedimentation und biologische Prozesse aus dem Wasser ausgetragen und ist darum in geringeren Konzentrationen als ^{210}Pb im Meer vorhanden. In der Literatur werden Aktivitätsverhältnisse von ^{210}Po zu ^{210}Pb im Meer zwischen 0,2 und 1 angegeben [6, 20, 21]. In mariner Fauna ist dieses Aktivitätsverhältnis zumeist größer als eins, da der verstärkte Austrag von ^{210}Po durch biologische Prozesse dort eine Anreicherung bewirkt. Dies wird am Beispiel von Zooplankton im folgenden Abschnitt genauer erläutert.

1.3 Gleichgewichte und Ungleichgewichte

Betrachtet man eine große Anzahl N von radioaktiven Kernen, so gibt die Zerfallskonstante λ die Wahrscheinlichkeit für jeden einzelnen Kern an, in einer gegebenen Zeitspanne zu zerfallen [22]. Die Gesamtzahl der Kernumwandlungen pro Zeiteinheit nennt man Aktivität A des entsprechenden Stoffes. Sie ist gegeben durch das Zerfallsgesetz:

$$-\frac{dN}{dt} = N\lambda = A \quad . \tag{1.1}$$

Die integrale Form lautet:

$$N(t) = N(0) \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad . \tag{1.2}$$

Statt der Zerfallskonstante benutzt man auch oft die Halbwertzeit $T_{1/2}$, die die Zeitspanne angibt, in der die Hälfte der ursprünglich vorhandenen Kerne zerfallen ist:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad . \tag{1.3}$$

Betrachtet man innerhalb einer radioaktiven Zerfallsreihe einen Mutterkern (1), der in einen Tochterkern (2) zerfällt, der selbst wieder radioaktiv ist ($1 \xrightarrow{\lambda_1} 2 \xrightarrow{\lambda_2} 3$ mit λ_i: Zerfallskonstante des Kerns i), so spricht man von radioaktivem Gleichgewicht, wenn $N_1(t) \propto N_2(t)$ (N_i : Anzahl der Kerne i). Die Veränderung der Anzahl der Tochterkerne ist gegeben durch die Differentialgleichung:

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = \lambda_1 \cdot N_1 - \lambda_2 \cdot N_2 \quad . \tag{1.4}$$

Der erste Term beschreibt den Zuwachs der Tochterkerne durch den Zerfall der Mutterkerne, der zweite Term den Zerfall der Tochterkerne selbst. Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet:

$$N_2(t) = N_1(0) \frac{\lambda_1}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \left(e^{-\lambda_1 \cdot t} - e^{-\lambda_2 \cdot t} \right) + N_2(0) \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} \quad . \tag{1.5}$$

Sie ist ausführlich im Anhang A hergeleitet.

Bei vollständiger Abtrennung der Tochterkerne zum Zeitpunkt $t = 0$, die im weiteren angenommen werden soll, ist $N_2(0) = 0$, und der letzte Summand entfällt. Man unterscheidet dann drei Fälle, je nach Größe der Zerfallskonstanten der beiden Nuklide:

- **säkuläres Gleichgewicht** ($\lambda_1 \ll \lambda_2$):

  Für diesen Fall kann Gleichung 1.5 genähert werden:

$$\begin{aligned} N_2(t) &\approx \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_1(0) \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} \left(1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t} \right) \\ &\approx \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_1(t) \left(1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t} \right) \quad . \end{aligned}$$

  Für $t \gg (\lambda_2 - \lambda_1)^{-1}$ ergibt sich dann

$$N_2(t) = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_1(t) \tag{1.6}$$

und somit

$$A_2 = \lambda_2 \cdot N_2(t) = \lambda_1 \cdot N_1(t) = A_1 \quad , \tag{1.7}$$

die Aktivität der Mutter und der Tochter ist also gleich.

Man nutzt das säkuläre Gleichgewicht zum Beispiel, wenn man die Aktivität eines Mutternuklids bestimmen möchte, die Aktivität des Tochternuklids aber leichter zu messen ist. Man mißt nach Abwarten von einigen Halbwertzeiten der Tochter die Tochteraktivität und kann dann auf die Aktivität der Mutter schließen. Nach 10 Halbwertzeiten der Tochter beträgt die Tochteraktivität 99,9 % der Mutteraktivität. Ein anderer Anwendungsbereich ist die Produktion von kurzlebigen Nukliden, die aus einem Mutter-Tochter-Gemisch immer wieder abgetrennt werden können und gleichzeitig beständig von der langlebigen Mutter nachgeliefert werden.

- **transientes Gleichgewicht** ($\lambda_1 < \lambda_2$): Es gilt:

$$N_2(t) = \frac{\lambda_1}{(\lambda_2 - \lambda_1)} N_1(t) \left(1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)\cdot t}\right) \quad .$$

Dann folgt für $t \gg (\lambda_2 - \lambda_1)^{-1}$:

$$N_2(t) = \frac{\lambda_1}{(\lambda_2 - \lambda_1)} N_1(t) \qquad \text{und somit} \tag{1.8}$$

$$\frac{A_2(t)}{A_1(t)} = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}, \tag{1.9}$$

die Tochteraktivität übersteigt die Aktivität der Mutter und zwar um so mehr, je geringer die Differenz zwischen λ_1 und λ_2 ist.

- **kein Gleichgewicht** ($\lambda_1 > \lambda_2$):

$$\begin{aligned} N_2(t) &= \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_1(0) \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} \left(e^{-(\lambda_1 - \lambda_2)\cdot t} - 1\right) \\ &= \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \cdot N_1(0) \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} \left(1 - e^{-(\lambda_1 - \lambda_2)\cdot t}\right) \quad \text{und} \end{aligned}$$

$$\frac{N_1(t)}{N_2(t)} \neq const, \quad \text{und ebenfalls} \quad \frac{A_1(t)}{A_2(t)} \neq const \tag{1.10}$$

es stellt sich kein Gleichgewicht ein. Falls $\lambda_1 \gg \lambda_2$, ist nach kurzer Zeit die Mutter fast vollständig zerfallen und die Tochteraktivität klingt gemäß $A_2(t) = \lambda_2 N_1(0) e^{-\lambda_2 t}$ ab, gerade so, als wären bei $t = 0$ so viele Tochterkerne vorhanden gewesen wie Mutterkerne tatsächlich da waren.

Wie schon im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, kann sich innerhalb einer Zerfallsreihe ein säkuläres Gleichgewicht ausbilden, wenn die Halbwertzeit des Mutternuklids sehr viel größer ist als die der Tochter und innerhalb von Zeiträumen, die lang gegenüber der Halbwertzeit der Tochter sind, keines der Nuklide aus dem betrachteten Kompartiment entfernt wird. Da dies oft nicht der Fall ist, bietet es sich an, Untergruppen der Zerfallsreihen zu betrachten, in denen sich ein Gleichgewicht einstellen kann. Die Leitnuklide dieser Gruppen der Uran-Radium Reihe sind, wie oben bereits angeführt: ^{234}U, ^{230}Th, ^{226}Ra, ^{222}Rn und ^{210}Pb. Innerhalb dieser Gruppen ist aufgrund der Halbwertzeiten der Nuklide ein säkuläres Gleichgewicht schneller erreicht als für die gesamte Reihe, so daß die Zeiträume, über die die Kompartimente abgeschlossen sein müssen, nicht so lang sind.

Die Ausbildung eines Gleichgewichts wird jedoch oft gestört, wenn aufgrund unterschiedlicher chemischer und physikalischer Eigenschaften ein Nuklid der Zerfallsreihe aus dem betrachteten Kompartiment entfernt wird. Solche Prozesse wurden schon im Abschnitt 1.2 untersucht und sollen hier noch einmal kurz dargestellt und ergänzt werden.

Im marinen Umfeld hat die unterschiedliche Löslichkeit von Uran und Thorium zur Folge, daß die ^{234}**Th**- und ^{230}**Th**-Aktivitäten im Meerwasser gegenüber der ^{238}**U**-und ^{234}**U**-Aktivität um den Faktor 10 bis 10 000 geringer sind [23].

Das Aktivitätsverhältnis von ^{238}**U** zu ^{234}**U** schwankt stark; in Wasser z.B. findet man bis zu 40 mal höhere Aktivitätskonzentrationen von ^{234}U als von ^{238}U [5]. Die in 1.2 besprochenen Prozesse, die bei Zerfall von ^{238}U in Sedimenten und Gesteinen ablaufen, führen zu einem Fluß von ^{234}U aus Sedimenten ins Wasser und bewirken so einen Aktivitätsmangel an ^{234}U gegenüber ^{238}U in Sedimenten und Gesteinen und einem ^{234}U-Überschuß gegenüber ^{238}U in Gewässern. Das mittlere Aktivitätsverhältnis in Meerwasser liegt bei etwa 1,2. Messungen in der Nord- und Ostsee belegen dies: Die Aktivität von ^{238}U beträgt dort 40-44 Bq l^{-1} an, die von ^{234}U 47 Bq l^{-1} [23].

Wenn ^{226}**Ra** im Wasser zu ^{222}**Rn** zerfällt, befinden sich diese beiden Nuklide im allgemeinen wegen der relativ kurzen Halbwertzeit von ^{222}Rn (3,83 Tage [17]) im Gleichgewicht. Ausnahmen gibt es in der Nähe von den beiden Schnittstellen Luft-Ozean und Ozean-Sediment. In oberflächennahen Schichten emaniert das ^{222}Rn in die Atmosphäre und führt damit zu einem Mangel gegenüber ^{226}Ra. In meeresbodennahen Schichten diffundiert ^{222}Rn, das im Sediment aus ^{226}Ra gebildet wurde, ins Wasser, was einen Überschuß gegenüber ^{226}Ra zur Folge hat. Die ^{222}Rn /^{226}Ra Aktivitätsverhältnisse in diesen

Schichten geben deshalb Aufschluß über den Gasaustausch mit der Atmosphäre (z.B. von CO_2) sowie über vertikale Austauschmechanismen am Meeresgrund.

^{210}**Pb** gelangt über Zerfall von ^{238}**U** und über Deposition aus der Atmosphäre in den Boden. Nach JACOBI [24] kann in tieferen Bodenschichten (tiefer als 50 cm) ein radioaktives Gleichgewicht zwischen den Zerfallsprodukten der Uran-Radium Reihe angenommen werden. Die mittlere spezifische Aktivität von ^{210}Pb beträgt dort etwa 30 Bq kg^{-1}($\approx$ 2 ppm). In den oberflächennahen Bodenschichten wird dieses Gleichgewicht jedoch gestört, weil ^{222}Rn exhaliert wird. Andererseits findet jedoch ein Eintrag von ^{210}Pb durch Deposition aus der Luft statt. Die ^{210}Pb - Falloutrate beträgt in mittleren Breiten der nördlichen Hemisphäre 100-200 Bqm^{-2}a^{-1}, was zu einer zusätzlichen spezifischen Aktivität von 5 - 20 Bq kg^{-1} führt. Insgesamt liegt die ^{210}Pb - Aktivität in der Deckschicht dann bei etwa 40 Bq kg^{-1} mit einem mittleren Aktivitätsverhältnis zu ^{226}Ra von 1,2-1,3.

Ungleichgewichte können zu Altersbestimmungen genutzt werden. So kann man mit der Annahme, daß der ^{210}Pb-Fluß aus der Atmosphäre an einem gegebenen Ort zeitunabhängig ist, die Sedimentationsrate in Seen und Küstenbereichen bestimmen, indem die ^{210}**Pb**- und die ^{226}**Ra**-Aktivität gemessen wird. Die ^{210}Pb-Aktivität (A_{210Pb}) wird als Summe angenommen aus der ^{210}Pb-Aktivität A_A, die aus der Atmosphäre zugeführt wurde und mit der Zeit gemäß dem Zerfallgesetz 1.1 abnimmt, und der Aktivität des ^{210}Pb, das als Zerfallsprodukt von ^{226}Ra mit diesem im säkulären Gleichgewicht steht (A_{Ra}). Aus der überschüssigen ^{210}Pb-Aktivität $A_e = A_{210Pb} - A_{Ra}$ kann dann gemäß

$$t_n = \lambda_{210} \ln \left(\frac{(A_e)_0}{(A_e)_n} \right) \tag{1.11}$$

auf die Altersdifferenz t_n zwischen den beiden Positionen im Bohrkern zurückgerechnet werden. Hierbei sind $(A_e)_0$ und $(A_e)_n$ die spezifische Aktivität des überschüssigen ^{210}Pb an den beiden untersuchten Positionen und λ_{210} die Zerfallskonstante von ^{210}Pb. Voraussetzung für diese Berechnungen ist, daß das ^{226}Ra, ^{210}Pb sowie alle Zerfallsprodukte dazwischen, insbesondere das ^{222}Rn, im Bohrkern nicht mobil sind. Aus der so bekannten Altersdifferenz kann dann die Sedimentationsrate bestimmt werden.

Die Eigenschaft von Zooplankton, partikelgetragene Radionuklide anzureichern, wurde als Biomonitor in Verbindung mit den Kernwaffentests in Französisch Polynesien auf dem Muroroa und Fangataufa Atoll genutzt. Dort wurden Konzentrationen von ^{210}**Po** in Zooplankton festgestellt, die um eine Größenordnung höher lagen als erwartet. Zooplankton

ist ein Oberbegriff für viele meist einzellige Lebewesen, die sich in den oberen Wasserschichten aufhalten, in denen noch genug Licht vorhanden ist, um Photosynthese zu gestatten. Sie ernähren sich von Phytoplankton und dienen wiederum anderen Meerestieren als Nahrung. Ihre Dichte im Wasser hängt von der lokalen Verfügbarkeit von Nährstoffen ab und ist dementsprechend in nährstoffarmen Gewässern geringer. Im untersuchten Gebiet lag die Biomasse des gesammelten Planktons mehr als zwei Größenordnungen unter dem globalen Durchschnitt.

Die ^{210}Po-Konzentration in Zooplankton C_Z wurde von JEFFREE [25] gemäß Gleichung (1.12) in Zusammenhang mit der Einfuhrrate R von ^{210}Po ins Meer, der Ausfuhrrate k, und dem Konzentrationsfaktor CF gebracht. Hierbei beinhaltet R einerseits den Zerfall von ^{210}Pb und andererseits den Eintrag auf anderen Pfaden, vor allem den atmosphärischen und kann als konstant angesehen werden, Die Ausfuhrrate k ist proportional zur Zooplanktondichte, die wiederum, wie oben erwähnt, von der Nährstoffkonzentration im Wasser abhängt.

$$C_Z(t) = CF \cdot \frac{R}{k}\left(1 - e^{-kt}\right) \tag{1.12}$$

Dabei wurde eine stationäre ^{210}Po-Konzentration im Wasser angenommen. Französisch Polynesien liegt in nährstoffarmen Gewässern, in denen wenig Biomasse vorhanden ist und die Zooplanktondichte daher viel geringer ist als normal. Damit ist die Ausfuhr von ^{210}Po durch biologische Aktivität niedriger als in nährstoffreichen Gewässern und die ^{210}Po-Konzentration dementsprechend höher. Da die Konzentration im Zooplankton proportional zur Konzentration im Wasser ist, kommt es auch im Zooplankton zu einer erhöhten ^{210}Po-Konzentration. Die Anreicherung von ^{210}Po in Zooplankton führt dann zu einer erhöhten Konzentration von ^{210}Po in Fischen, wie auf den Marshallinseln nachgewiesen wurde [26]. Dieser Akkumulationsmechanismus ist nicht nur beim ^{210}Po, sondern bei allen partikelgetragenen Nukliden zu beobachten, also auch beim ^{210}Pb. Da aber ^{210}Po ausschließlich an Teilchen gebunden vorliegt, wird es es im Vergleich zu ^{210}Pb stärker angereichert.

Kapitel 2

γ-spektrometrische Messung von ^{210}Pb und anderen Zerfallsprodukten der Uran-Radium Reihe in Umweltproben

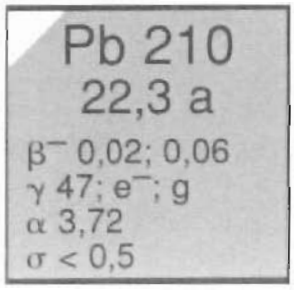


Abbildung 2.1: ^{210}Pb (Ausschnitt aus der Nuklidkarte [4])

Als einem Leitnuklid (siehe S. 4) kommt dem Isotop ^{210}Pb innerhalb der Uran-Radium Reihe eine besondere Rolle zu. Es ist ein ß-Strahler mit einer γ-Linie bei 46,5 keV und maximalen ß-Energien von 0,02 und 0,06 MeV (Abbildung 2.1). Der Nachweis von ^{210}Pb kann einerseits durch die Messung der ß- bzw. α-Aktivität der Töchter ^{210}Bi und ^{210}Po, andererseits direkt durch seine γ-Linie realisiert werden.

Mit der ersten (indirekten) Methode werden zwar niedrigere Nachweisgrenzen erzielt, allerdings ist dafür eine zeitaufwendige chemische Trennung und Aufbereitung der einzelnen Nuklide notwendig [27]. Bei der zweiten Methode, der γ-Detektion mittels Halbleiterdetektoren, wird eine solch intensive Probenvorbereitung nicht benötigt. Sie bietet

sich auch deshalb an, weil in der direkten Nachbarschaft der ^{210}Pb-Linie keine weiteren γ-Linien von Radionukliden liegen, die üblicherweise in Umweltproben vorkommen [28]. Die γ-Quanten von ^{212}Bi und ^{214}Pb mit ihren Energien bei 39,9 keV und 53,2 keV liegen energetisch denen von ^{210}Pb am nächsten [29]. Sie sind mit der Auflösung des benutzten Detektors von etwa 1 keV in diesem Energiebereich von der ^{210}Pb-Linie eindeutig zu unterscheiden, die sich somit problemlos identifizieren läßt.
Diese direkte Messung ist jedoch aus mehreren Gründen problematisch: Zum einen liegt die Energie der emittierten γ-Quanten mit 46,5 keV im niederenergetischen Bereich der γ-Strahlung, weshalb die Absorption in der Probe selbst nicht außer acht gelassen werden kann. Weiterhin müssen Peaks im unteren Bereich des Energiespektrums über einem hohen Untergrundrauschen detektiert werden, woraus hohe Nachweisgrenzen resultieren. Zum anderen hat diese Linie auch noch eine sehr geringe Emissionswahrscheinlichkeit[1] von 4,26% [27]. Daher ist bei dieser direkten Messung eine sehr sorgfältige Kalibrierung der Meßanordnung und eine Probengeometrie mit minimaler Selbstabsorption notwendig.

2.1 Halbleiterdetektoren

Der Nachweis von γ-strahlenden Nukliden erfolgt unter Ausnutzung der ionisierenden Wirkung dieser Strahlung. Erfolgt eine energieaufgelöste, zählende Messung, so kann das entsprechende Nuklid identifiziert und quantifiziert werden, da die Energien der γ-Quanten nuklidspezifisch sind. Dies wurde ausführlich von DEBERTIN [30] beschrieben.

Die Ionisation von Atomen durch γ-Quanten erfolgt durch verschiedene Arten der Wechselwirkung der Strahlung mit den Atomen, bei denen die Photonen ihre Energie komplett oder nur zum Teil auf ein Elektron übertragen. Die Wechselwirkungen, die hierbei eine Rolle spielen, sind Comptonstreuung (vor allem für Photonen mit einer Energie oberhalb 150 keV), Photoabsorption (bei niedrigeren Energien) und Paarerzeugung (oberhalb 1,5 MeV), siehe Abbildung 2.2.

Wechselwirkt ein Photon mit einem Atom mittels **Comptonstreuung**, so wird ein Elektron aus der Elektronenhülle freigesetzt (Comptonelektron) und das Photon gestreut

[1] Die Emissionswahrscheinlichkeit gibt den Bruchteil der Kernumwandlungen an, bei denen ein γ-Quant mit der entsprechenden Energie ausgesand wird.

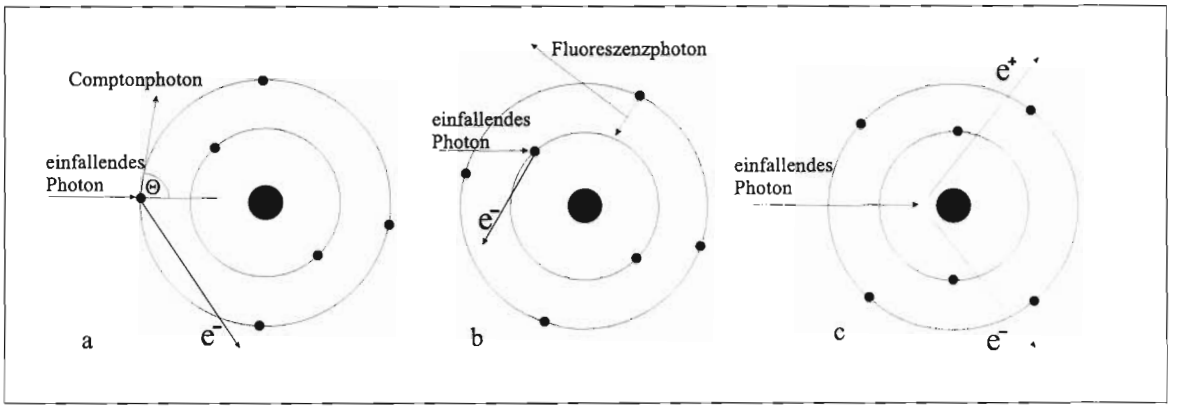


Abbildung 2.2: schematische Darstellung des Comptoneffekts (a), des Photoeffekts (b) und der Paarerzeugung (c) (nach [3])

(Comptonphoton). Je nach seinem Streuwinkel Θ beträgt die Energie E'des Comptonphotons

$$E' = \frac{E_\gamma}{1 + \frac{E_\gamma}{m_0 c^2}(1 - \cos\Theta)}. \tag{2.1}$$

Hierbei ist m_0c^2 die Ruheenergie eines Elektrons und E_γ die Energie des einfallenden Photons. Die Energie des Comptonelektrons E_e ist entsprechend

$$E_e = E_\gamma - E'. \tag{2.2}$$

Beim **Photoeffekt** wird das Photon vollständig von einem Atom absorbiert und gibt seine Energie dabei an ein Elektron ab, das aus der Elektronenhülle des Atoms freigesetzt wird. Daraufhin kann das angeregte Atom Röntgenstrahlung emittieren (Fluoreszenzphoton), die aus der Umordnung der Elektronenhülle herrühren.

Bei der **Paarerzeugung** werden durch das Photon ein Positron und ein Elektron erzeugt. Anschließend vereinigt sich das Positron bald mit einem anderen Elektron, seinem Antiteilchen, wobei zwei γ-Quanten mit einer Energie von jeweils 511 keV ausgesandt werden, was der Ruheenergie eines Elektrons entspricht.

Durch Ausnutzung diese Prozesse kann γ-Strahlung auf verschiedene Arten gemessen werden, z.B. mit einem Zählrohr, Szintillationszählern, Filmdosimetern oder Halbleiterdetektoren. Letztere ermöglichen dabei nicht nur eine zählende sondern zusätzlich eine

energieaufgelöste Messung, so daß die entsprechenden Nuklide anhand ihrer γ-Energien identifiziert werden können.

Halbleiterdetektoren bestehen zunächst aus einem Halbleiterkristall, z.B. Silizium oder Germanium. Die Elektronen befinden sich dort im Valenzband, können aber nach entsprechender Energiezufuhr die Energielücke in der Größenordnung von 1 eV zum Leitungsband überwinden, wo sie frei beweglich sind. Diese Anregungsenergie kann von einem γ-Quant geliefert werden, das mit den Elektronen des Kristalls in Wechselwirkung tritt. Ist der Energieübertrag mindestens so groß wie die Bandlücke, so wird ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband angehoben und kann mittels eines angelegten elektrischen Feldes (ca. 1000 V cm^{-1}) von Elektroden am Rande das Kristalls abgeleitet werden. Dieses möglichst konstante elektrische Feld wird durch eine Spannung zwischen zwei leitenden Flächen außen am Kristall erzeugt, die durch das praktisch nicht leitende Halbleitermaterial getrennt sind. Das primäre Elektron erzeugt, wenn seine Energie dazu ausreicht, in einem Kaskaden-Prozess durch Stoßprozesse weitere Elektronen-Loch-Paare, deren Anzahl proportional zu der Energie ist, die das Photon auf das primäre Elektron übertragen hat. Dabei beträgt die Energie, die zur Bildung eines Elektron-Loch-Paares benötigt wird, etwa 3 eV. Sie ist höher als die Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband, weil bei der Produktion eines Elektron-Loch-Paares Teile der Energie in Gitterschwingungen umgesetzt werden. Die Verteilung der Energie auf verschiedene Anregungsmoden des Kristallgitters hat eine Gaußverteilung der Anzahl der produzierten Elektron-Loch-Paare bei gleicher Phontonenergie zur Folge.

Ein idealer Halbleiter leitet bei Anlegen einer Spannung nicht. In einem realen Halbleiter sind jedoch Verunreinigungen vorhanden, die als Akzeptor oder Donor Löcher bzw. freie Elektronen in den Kristall bringen. Je nachdem ob es sich bei diesen freien Ladungsträgern im Reinstgermanium um positive Löcher oder negative Elektronen handelt, spricht man von p-Typ bzw. n-Typ Materialien. Bei Anlegen der Spannung entsteht deshalb ein Untergrundstrom, der das Messen der Signale, die durch γ-Quanten verursacht werden, erschwert. Diesen Untergrundstrom kann man jedoch reduzieren, indem entweder das Halbleitermaterial besonders rein (HPGe, Reinstgermaniumdetektoren) oder speziell dotiert ist (Ge(Li), Lithium-gedriftetes p-Germanium). Zusätzlich wird der Halbleiterkristall im Vakuum betrieben, um Verunreinigungen von außen zu vermeiden. Die zu detektierenden Photonen müssen daher bevor sie zum Kristall gelangen erst ein Fenster passieren, das je nach Material (meist Beryllium oder Aluminium) und Fensterdicke (5-500 μm) bereits niederenergetische Photonen absorbiert.

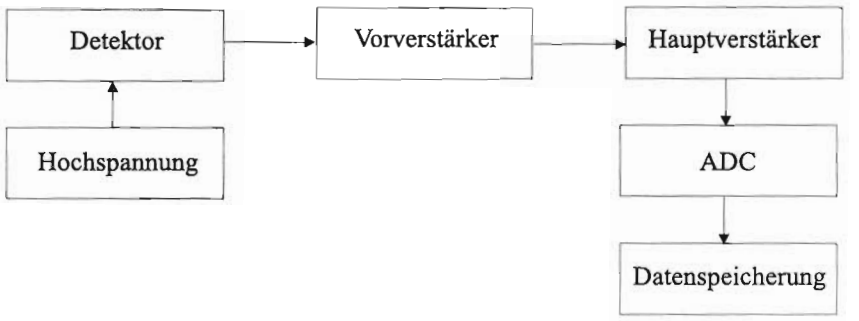


Abbildung 2.3: Schema der Elektronik eines Halbleiterdetektors

Einen weiteren Beitrag zum Untergrundstrom liefert die thermische Anregung von Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband des Kristalls. Die daraus resultierende Eigenleitung läßt sich vermindern, indem der Detektor gekühlt wird. Wie hoch die Betriebstemperatur sein darf, hängt von der Reinheit des Kristalls ab, aber in der Regel ist flüssiger Stickstoff (Siedepunkt: 77 K) als Kühlmittel ausreichend.

Die sich an den Kristall anschließende Elektronik ist schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt. Direkt hinter dem Halbleiterkristall befindet sich ein Vorverstärker. Um sein elektronisches Rauschen zu reduzieren, wird er meist mitgekühlt. Er erzeugt einen Spannungspuls, dessen Amplitude proportional zur Anzahl der im Kristall erzeugten Ladung ist. Gibt ein Photon seine gesamte Energie an die Atome im Kristallgitter ab, so ist die Amplitude proportional zu dieser Energie.

Dieser Spannungspuls wird dann vom sich anschließenden Hauptverstärker weiterverarbeitet, dessen Ausgangsamplitude in der Größenordnung von 10 V liegt. Seine Verstärkung muß linear und zeitlich stabil sein und möglichst wenig Eigenrauschen besitzen. Das Rauschen des Hauptverstärkers ist jedoch gegenüber dem des Kristalls und des Vorverstärkers im allgemeinen zu vernachlässigen. Das Signal des Hauptverstärkers wird dann mit einem Analog-Digital-Wandler (ADC) digitalisiert. Er analysiert die Pulshöhe und ordnet sie einem von meist 4096 Kanälen zu, dessen Inhalt um eins erhöht wird. Dabei bestimmt die vorhergehende Verstärkung, welchem Kanal eine bestimmte Energie zugeordnet wird. Möchte man einen möglichst großen Energiebereich aufnehmen, sollte man eine kleine Verstärkung wählen, interessiert man sich nur für einen kleinen Ausschnitt, kann die Verstärkung höher sein.

Während der ADC einen Impuls vom Hauptverstärker digitalisiert, können keine weiteren Pulse verarbeitet werden („Totzeit“) und der ADC schaltet auf „busy“. Daher ist der

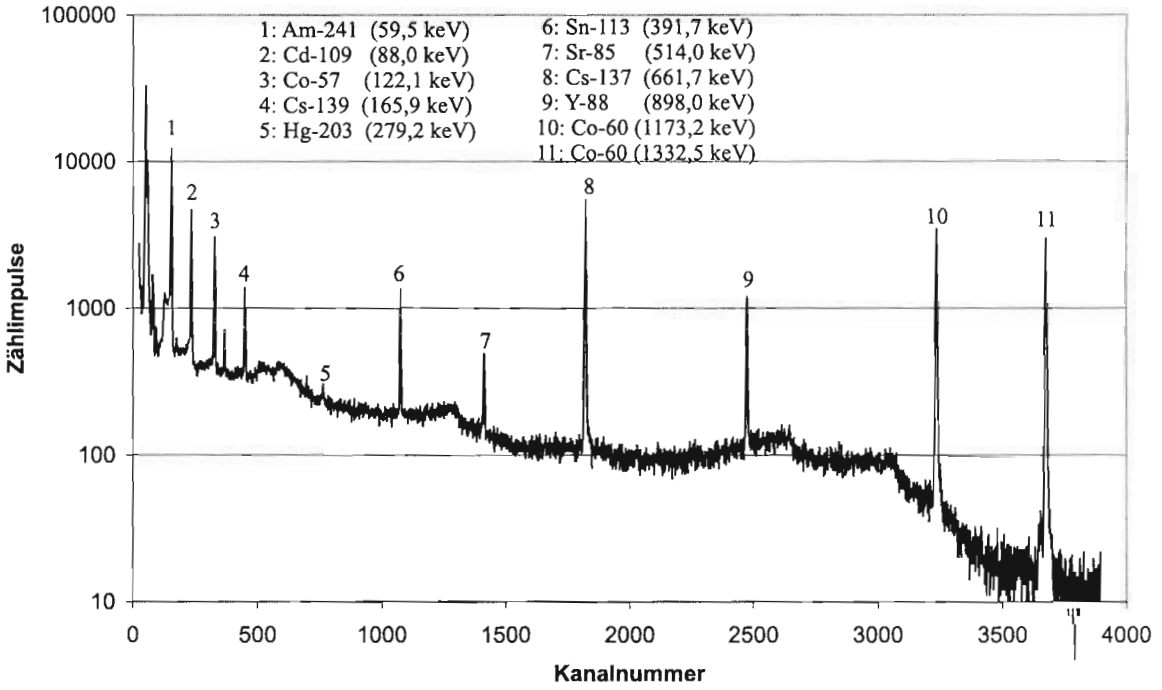


Abbildung 2.4: Für die Kanal-Energie Zuordnung benutztes Spektrum (Aktivitätsnormal QCY48 der Firma AEA Technology)

ADC mit einer hochfrequenten Uhr (im MHz-Bereich) ausgestattet, deren Impulse nur gezählt werden, wenn der ADC nicht mit der Verarbeitung von Pulsen beschäftigt ist. Die Totzeit berechnet sich dann aus der Differenz der Gesamtmeßzeit („Realtime") und der so gemessenen („Lifetime"). Bei Umweltproben ist die Totzeit im Allgemeinen kurz verglichen mit der Gesamtmeßzeit (<1%). Nimmt jedoch bei höheren Aktivitäten die Totzeit signifikant zu (>10%), so verfälscht dieses die Messung, und es muß eine andere Meßanordnung benutzt werden, bei der die Zählausbeute (siehe S. 37) geringer ist.

Die Pulshöhenverteilung, die der ADC liefert, bildet dann das sogenannte Spektrum, das von entsprechender Software ausgewertet wird. Dabei handelt es sich meist um ein Spektrum aus 2^{12} oder 2^{13} (4096 bzw. 8192) Kanälen, denen jeweils ein bestimmtes Energieintervall zugeordnet werden kann. Diese Kalibrierung geschieht mit Hilfe von Aktivitätsnormalen, deren Nuklidzusammensetzungen und damit auch die Energien der emittierten Photonen bekannt sind. Durch Identifizierung der entsprechenden Linien und ihrer Kanalnummer kann dann vom Auswertungsprogramm eine Kanal-Energie-Zuordnung vorgenommen werden [31]. Das für diese Energiekalibrierung benutzte Spektrum mit der Identifizierung der verschiedenen Linien des Aktivitätsnormals ist in Abbildung 2.4 zu sehen.

Der für diese Messungen verwendete Detektor ist ein koaxialer Reinstgermanium Halbleiterdetektor der Firma EG&G Ortec GmbH vom Typ GMX-30200-P (das P bedeutet, daß es sich um ein p-Typ-Material handelt). Er hat ein 0,5 mm dickes Berylliumfenster, das Photonen mit Energien von 50 keV zu 98,6% transmittiert [30]. Der Kristall mißt 59,9 mm im Durchmesser, ist 53,3 mm lang und der Abstand zwischen Fenster und Kristall beträgt 4 mm. Der Detektor ist rotationssymmetrisch um die eingezeichnete Detektorachse (Abbildung 2.5). Die Halbwertsbreite eines Peaks bei 1,33 MeV (γ-Linie des ^{60}Co) beträgt 1,88 keV. Sie ist ein Maß für die Auflösung des Detektors, also dafür, wie dicht zwei Peaks nebeneinander liegen dürfen, um noch als zwei verschiedene erkannt zu werden. Bei dieser Energie liegt das Verhältnis von Zehntelwertsbreite zu Halbwertsbreite bei 1,85. Die Peakform ist also annähernd gaußförmig, da einer reinen Gaußverteilung ein Verhältnis von 1,82 entspricht. Ein Peak bei 5,0 keV (γ-Linie des ^{55}Fe) hat eine Halbwertsbreite von 0,792 eV. Das Peak-to-Compton Verhältnis beträgt 51. Es berechnet sich aus der maximalen Amplitude eines Peaks bei 1332 keV (^{60}Co) und der mittleren Höhe seiner Comptonverteilung zwischen 1040 und 1096 keV. Für größere Kristalle oder solche mit einer besseren Auflösung ist es höher, weil weniger der Comptonphotonen entkommen bzw. der Peak schmaler aber dafür höher ist. Verglichen mit einem 3"x3" NaI(Tl) Detektor beträgt für diese Energie die relative Ansprechwahrscheinlichkeit 31,4%. Diese Angabe hat historische Gründe, da NaI(Tl)-Detektoren lange Zeit als Maß für eine gute Zählausbeute galten, wenn es auch mittlerweile Halbleiterdetektoren mit weit besseren Zählausbeuten gibt. Außerdem läßt sich bei ihnen die Zählausbeute exakt berechnen, die

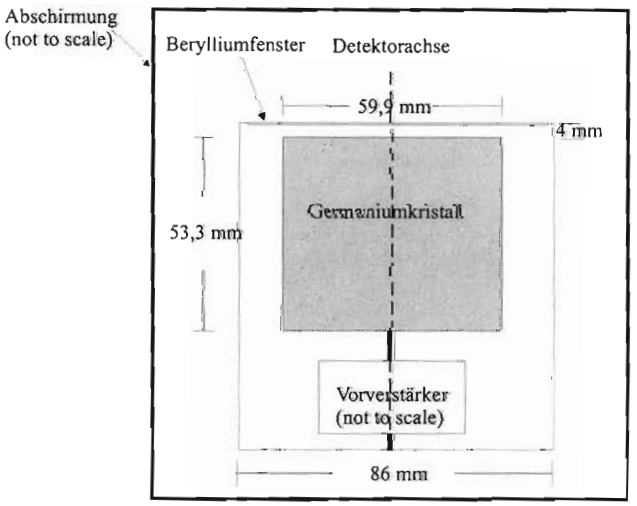


Abbildung 2.5: Geometrie des benutzten Halbleiterdetektors

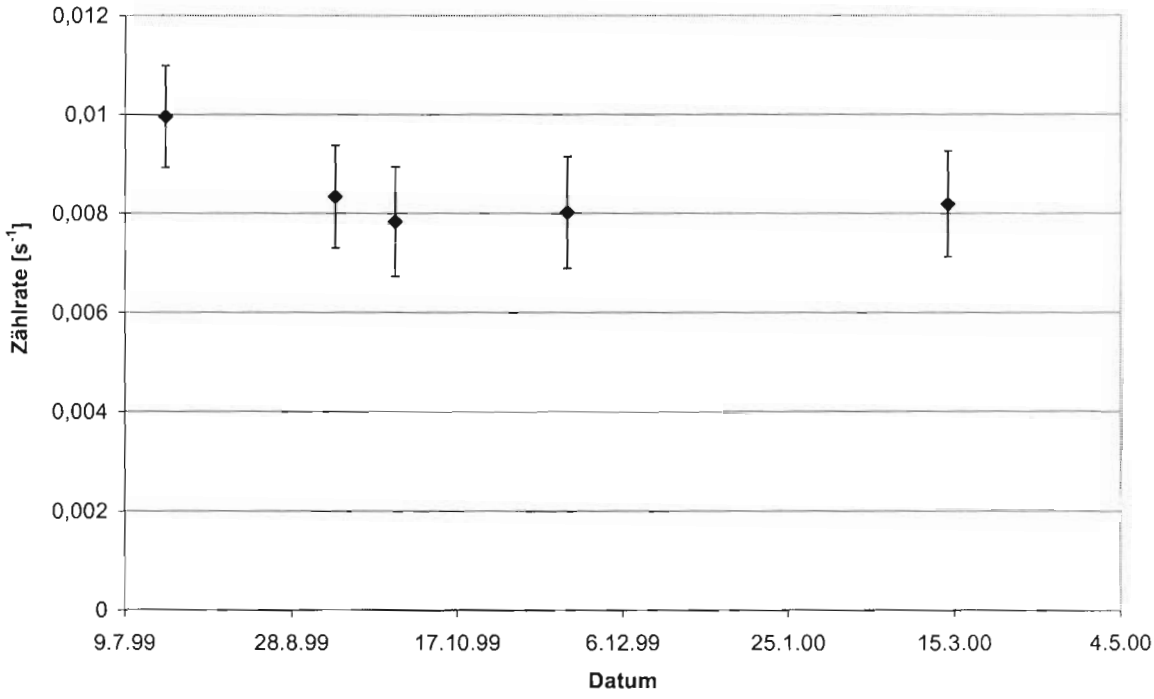


Abbildung 2.6: Zeitlicher Verlauf der Nullzählrate bei 45,6 keV

bei Halbleiterdetektoren bislang noch experimentell festgestellt werden muß. Aufgrund ihrer schlechteren Energieauflösung, eignen sie sich jedoch für viele energieaufgelösten Messungen schlechter als Halbleiterdetektoren [30, 32].

Die Abschirmung gegen γ-Strahlung aus der Umgebung des Detektors besteht aus zwei Schichten von jeweils 5 cm dicken Bleiziegeln, die innen mit 1 cm Elektrolytkupfer ausgekleidet wurden, um den Untergrund, der durch Rückstreuung verursacht wird, und den Nulleffekt durch radioaktive Bleiisotope in den Bleiziegeln zu reduzieren. In Abbildung 2.6 ist zu sehen, wie sich die ^{210}Pb-Nullzählrate nach dem 21.7.1999 durch den Einbau der Kupferverkleidung um 20% verringerte und danach innerhalb der Vertrauensgrenzen (95% Vertrauensniveau; zu charakteristischen Grenzen: siehe Anhang B) konstant blieb. Ein großer Teil der ^{210}Pb-Nulleffektzählrate wird vermutlich durch Spuren von ^{210}Pb im Lötzinn des Vorverstärkers verursacht. Dieser befindet sich innerhalb der Abschirmung, so daß dieser Anteil von der Kupferverkleidung unbeeinträchtigt bleibt und nicht abzuschirmen ist.

2.2 Auswertung von γ-Spektren

Die Zählimpulse von Peaks in γ-Spektren können in drei Gruppen unterteilt werden: denjenigen des eigentlichen Peak, in dem Photonen, einerseits aus der Probe (**Probenpeak**), andererseits aus der Umgebung (**Nullpeak**), gezählt werden, die ihre gesamte Energie im Kristall abgegeben haben (*full energy peak*) und in einen **Untergrund**, der von höherenergetischen Photonen verursacht wird, die nur einen Teil ihrer Energie im Kristall abgeben und deren Zählimpulse deshalb niedrigeren Energien zugeordnet werden. Für Aktivitätsbestimmungen muß aus dem aufgenommenen Spektrum die Fläche des *full energy peaks* bei der dem Nuklid entsprechenden Energie berechnet werden. Dazu muß von der Gesamtfläche der Nulleffekt und der Untergrund abgezogen werden. Der Nulleffekt kann relativ einfach bestimmt werden, indem man ein Spektrum ohne eine Probe aufnimmt und von den Probenpeaks die Nullpeaks abzieht. Der Untergrund jedoch hängt von der Nuklidzusammensetzung der Probe ab und kann nicht separat gemessen werden.
Im Folgenden werden die Prozesse betrachtet, die zum Aufbau des Untergrundes führen.

Beim Comptoneffekt bleibt zumindest die Energie, die auf das Comptonelektron übertragen wurde, im Kristall, denn ein Elektron hat eine kurze Reichweite, so daß ein Energietransport aus dem empfindlichen Volumen des Kristalls durch ein Elektron extrem selten ist. Die Energie des Comptonelektrons beträgt nach Gleichungen (2.1) und (2.2) maximal

$$E_{max} = E_\gamma - \frac{E_\gamma}{1 + 2\frac{E_\gamma}{m_0 c^2}}. \tag{2.3}$$

Das Comptonphoton jedoch kann aus dem Kristall entkommen, ohne weitere Energie abzugeben. Der Zählimpuls des Photons wird dann der Energie des Comptonelektrons zugeordnet, die zwischen 0 und E_{max} liegt. Dadurch kommt der Comptonuntergrund zustande, der sich von Null bis zur Comptonkante E_{max} unterhalb des eigentlichen Peaks aufbaut.
Das Comptonphoton kann aber natürlich auch noch mit weiteren Atomen in Wechselwirkung treten, wodurch dann eine Energie des Zählimpulses gemessen wird, die bis an die Energie des ursprünglichen Photons heranreichen kann.
Findet Comptonstreuung im Abschirmungsmaterial statt, so können Photonen, die in Rückrichtung gestreut werden, mit dem Kristall wechselwirken. Daraus ergibt sich ein Peak (*backscatter distribution*), der etwa bei der Energie liegt, die der Energiedifferenz zwischen full energy peak und Comptonkante entspricht.

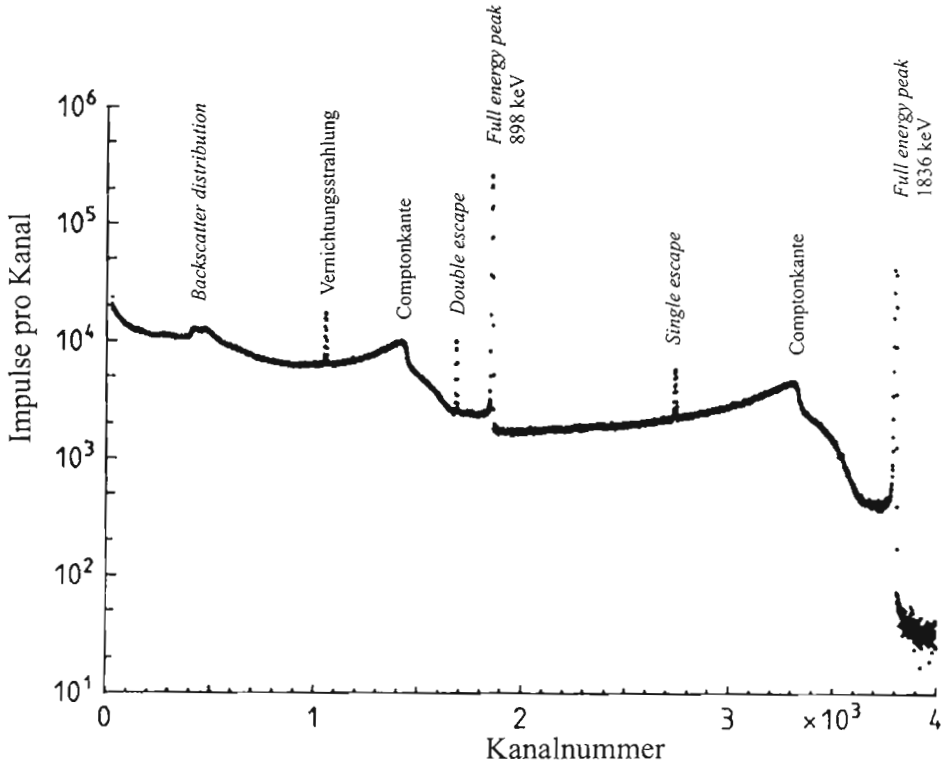
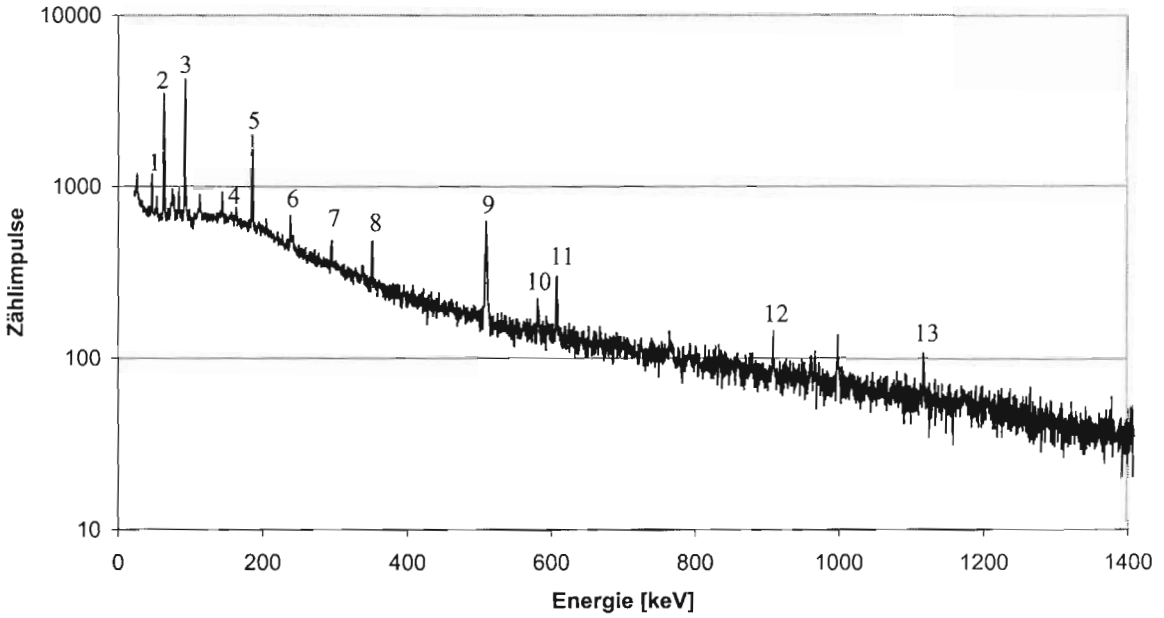


Abbildung 2.7: Spektrum einer ^{88}Y-Quelle (nach [30])

Wenn bei der Photoabsorption die vom angeregten Atom ausgesandten Röntgenstrahlen aus dem Kristall entkommen, trägt der Impuls zum sogenannten *X-Ray escape peak* bei, der sich um die Energie des emittierten Röntgenquants vom *full energy peak* unterscheidet.

Im Falle der Paarerzeugung läßt das entstandene Elektron seine Energie im Kristall, die Photonen mit einer Energie von 511 keV jedoch, die entstehen, wenn sich das erzeugte Positron mit einem Elektron vereinigt, können dem Kristall entkommen. Entkommt eines dieser Quanten, wird der Impuls einem Peak 511 keV unterhalb des *full energy peaks* zugerechnet, entkommen beide Quanten, entsprechend 1022 keV unterhalb. Man spricht auch vom *single escape* und *double escape* Peak.

In Abbildung 2.7 ist das Spektrum einer ^{88}Y Quelle zu sehen mit den zwei *full energy peaks* bei 898 und 1836 keV und einem typischen Untergrund im Energiebereich unterhalb der beiden Peaks durch Verluste bei Comptonstreuung mit der charakteristischen



1: Pb-210 (46,5 keV)
2: Th-234 (63,6 keV)
3: Th-234 (92,8 keV)
4: U-235 (143,8 keV)
5: Ra-226 (186,1 keV) und U-235 (185,7 keV)
6: Pb-214 (295,1 keV)
7: Pb-212 (238,6 keV)
8: Pb-214 (351,9 keV)
9: Vernichtungsstrahlung (511 keV)
10: Tl-208 (583,0 keV)
11: Bi-214 (609,3 keV)
12: Ac-228 (911,2 keV)
13: Bi-214 (1120,3 keV)

Abbildung 2.8: Nulleffekt-Spektrum vom 28.9.1999

Comptonkante, der *backscatter distribution* und dem *single* und *double escape* Peak der 1836 keV Photonen.

Abbildung 2.8 zeigt das Spektrum der Nulleffekt Messung nach einer Meßzeit von drei Tagen, das bei den vorliegenden Messungen für die Nulleffektkorrektur benutzt wurde. Den Peaks sind die entsprechenden Radionuklide zugeordnet. Der große Energiebereich wurde gewählt, um zu verdeutlichen, wie der Untergrund in einem γ-Spektrum zu niedrigeren Energien hin steil ansteigt (mehr als eine Größenordnung).

Das gemessene Spektrum wird von entsprechender Software ausgewertet. Dafür wurde bei den vorliegenden Spektren das Programm GAMMAW [33] benutzt. Ziel einer solchen Auswertung ist es, aus den *full energy peaks* die Energie und die Anzahl der detektierten Photonen zu bestimmen, woraus man auf die Nuklide und ihre Aktivitäten in der Probe schließen möchte. Die Energie wird aus der Kanalzahl ermittelt, bei der der *full energy peak* sein Maximum hat. Dazu wurde vorher eine Energiekalibrierung vorgenommen, indem Spektren von bekannten Nukliden ausgewertet werden und die Kanalnummern

ihrer Peakpositionen mit ihrer Energie verknüpft werden. In erster Näherung kann dabei eine lineare Beziehung zwischen Kanalzahl ch und Energie E angenommen werden ($E = a_1 + a_2 \cdot ch$). Je besser die Linearität der Verstärker ist, desto genauer ist diese Näherung. Mit GAMMAW ist eine Energiekalibrierung der Form $E = a_1 + a_2 \cdot ch + a_3 \cdot ch^2$ möglich, die eventuelle Nichtlinearitäten in der Verstärkung besser beschreibt. Um die Koeffizienten a_i zu bestimmen, werden bis zu 20 Peakpositionen mit den dazugehörigen Energien eingegeben. Nach der Methode der kleinsten quadratischen Abweichung berechnet GAMMAW dann die Koeffizienten. Für das Meßsystem, mit dem die vorliegenden Daten gewonnen wurden, lauten die Koeffizienten:

$$a_1 = 3,8080; \quad a_2 = 0,36000; \quad a_3 = 1,6270 * 10^{-7} \tag{2.4}$$

Die Abweichung von einer linearen Kanal-Energie-Beziehung ist relativ gering ($a_3 \ll a_2$), was zeigt, daß die Verstärker eine gute Linearität besitzen. Die Energie eines *full energy peaks* kann so auf etwa 0,5 keV genau bestimmt werden, was im allgemeinen hinreichend präzise ist, um die dazugehörigen Nuklide zu identifizieren.

Um die Fläche des *full energy peaks* zu berechnen, was der Anzahl der detektierten Photonen entspriche, teilt GAMMAW das Spektrum in verschiedene Bereiche, die einzeln analysiert werden. Ist ein Peak erkannt, wird sein Untergrund durch eine glatte Stufenfunktion dargestellt, die sich aus den Mittelwerten von Kanälen oberhalb und unterhalb des Peaks berechnet. Der *full energy peak* selbst besitzt idealerweise die Form einer Gaußkurve, wobei σ ihre Standardabweichung ist und x_0 die Position des Maximums:

$$G(x) = C \cdot e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}}. \tag{2.5}$$

Dieser ideale Fall ist jedoch nur eine gute Näherung, wenn der *full energy peak* im Vergleich zum Untergrund klein ist. Denn dann ist der niederenergetische Ausläufer des Peaks, der von der Gaußform abweicht, vom Untergrund nicht zu unterscheiden. Daher wird von GAMMAW der *full energy peak* auf der hochenergetischen Seite durch eine Gaußkurve beschrieben, auf der niederenergetischen Seite mit einer empirisch gewonnenen Tailing-Funktion fünfter Potenz der Form

$$N(x) = G(x) \cdot \left(1 - \kappa \cdot (x - x_0)^5\right). \tag{2.6}$$

Die Parameter werden nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate angepaßt. Deren Fläche wird dann nach Abzug des Untergrundes als *full energy peak* ausgegeben. Außerdem gibt GAMMAW die Fläche des subtrahierten Untergrundes an, die später für die Berechnung der charakteristischen Grenzen benötigt wird.

2.3 Aktivitätsbestimmung von ^{210}Pb und anderen Radionukliden in Fischproben

Gemeinsam mit seinen Zerfallsprodukten ^{210}Bi und ^{210}Po liefert ^{210}Pb im Durchschnitt einen Beitrag von 7% oder 0,12 mSv a^{-1} zur natürlichen Strahlenexposition des Menschen [24, 26]. Dieser Anteil kann jedoch für bestimmte Bevölkerungsgruppen sehr viel höher sein. So wurde z.B. in einer Studie der IAEA (Internationale Atomenergie Behörde), in der die Dosen für eine hypothetische Bevölkerung des Muroroa Atolls durch die dort durchgeführten Kernwaffenversuche abgeschätzt wurden, festgestellt, daß ^{210}Pb und ^{210}Po mit bis zu 3 mSv a^{-1} einen Beitrag von 83% zur natürlichen Strahlenexposition liefern würden, der abhängig von der spezifischen Aktivität in Fischfleisch ist, vor allem bedingt durch einen sehr hoch angesetzten Fischverzehr von 140 kg pro Jahr [34]. Um in solchen Fällen genaue Aussagen über die Strahlenexposition treffen zu können, muß man unter anderem die spezifische Aktivität von ^{210}Pb in Fischen bestimmen. Mit dem Ziel, ein Meßverfahren hierfür zu testen, wurden verschiedene Fischproben auf ihre ^{210}Pb-Aktivität untersucht und die entsprechenden charakteristischen Grenzen (siehe Anhang B) berechnet.

Das im Wasser vorhandene ^{210}Pb gelangt über die Nahrungskette in Fische [35, 36]. Blei wird dabei zu etwa 70% als Knochensucher an Stelle von Kalzium im Knochengerüst eingelagert [37]. Die biologische Halbwertzeit von ^{210}Pb im menschlichen Körper beträgt 5-20 Jahre (im Knochengewebe etwa 10 Jahre), was ausreicht, damit sich ein säkuläres Gleichgewicht zwischen ^{210}Pb und ^{210}Po, einem α-Strahler, einstellt [38, 39]. Literaturwerte für den ^{210}Pb-Gehalt in Fischen bewegen sich im Bereich von einigen zehn μBq kg^{-1} bis zu über 7 Bq kg^{-1} (s. Tabelle 2.1). Fische aus Meerwasser sollen dabei drei bis fünf mal so viel ^{210}Pb wie Süßwasserfische enthalten [40]. Mit dem in den folgenden Abschnitten beschriebenen Meßverfahren können Nachweisgrenzen bis zu 0,5 Bq kg^{-1} erreicht werden, was ausreichen sollte, um spezifische Aktivitäten von Fischen aus warmen, nährstoffarmen Gewässern nachzuweisen, in denen durchschnittliche ^{210}Pb-Konzentrationen von etwa 1 Bq kg^{-1}erwartet werden [34, 40].

Die Fischproben wurden, teils als ganze Fische, teils bereits filetiert, vom Fischhändler bezogen. Zusätzlich stellte die Bundesforschungsanstalt für Fischerei Fischaschen zur Verfügung. Angaben zu den verschiedenen Proben sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Fünf der Proben (20-24) ließen aufgrund ihrer Herkunft (Südsee) eine erhöhte ^{210}Pb-

Herkunft	Probenanteil	spez. Akt. [Bq kg^{-1}]		Quelle
		Schwankungsbreite	Mittelwert	
Marshall Inseln	Fischfleisch	0,1-7,0	1,0	[26]
USA	Fischfleisch		0,2	[26]
Japan	Fischfleisch		4,3	[26]
Indien	Fischfleisch	0,2-0,3	0,2	[35]
Atlantik vor Portugal	Fischfleisch	0,1-1,0	0,3	[38]
unterschiedlich	Fischfleisch	0,02-0,2	0,06	[40]
Mittelmeer	Gesamtfisch	0,7-7,8		[41]
Hong Kong	Fischfleisch		0,2	[42]
Frankreich	Miesmuschel	2,1-2,9		[43]

Tabelle 2.1: Vergleich von Literaturwerten zur spezifischen ^{210}Pb-Aktivitäten in Fischen

Konzentrationen erwarten (siehe Abschnitt 1.3, S. 19) und sollten in ihren Aktivitäten um 1 Bq kg^{-1} liegen (s. o.). Die Proben aus der Tiefsee (15-19) und die Miesmuschel (11) sind keine Fische, unterscheiden sich in ihrer Nahrungsaufnahme erheblich von diesen, so daß sie ebenso eine höhere ^{210}Pb-Aktivität besitzen sollten.

In den Tiefseeproben erfolgt zusätzlich die Bestimmung der ^{226}Ra-Aktivität. Dafür wurden die Proben luftdicht verschlossen und nach vier Monaten noch einmal γ-spektrometrisch untersucht. Diese Zeitspanne reichte aus, damit sich ein säkuläres Gleichgewicht zwischen ^{226}Ra und seinen Folgeprodukten bis hin zum ^{214}Po einstellte, da ^{222}Rn mit 3,8 Tagen im Laufe der folgenden Zerfälle die längste Halbwertzeit besitzt. Die Aktivität von ^{226}Ra in der Probe kann somit durch Messung der Aktivität eines seiner Folgeprodukte erfolgen. ^{226}Ra besitzt selbst eine γ-Linie bei 186,1 keV; diese eignet sich jedoch für eine Quantifizierung nicht, da sie zum einen eine geringe Emissionswahrscheinlichkeit (I) von 0,03 besitzt und zum anderen von der ^{235}U-Linie bei 185,7 keV (I= 0,53) nur sehr schlecht zu unterscheiden ist. Genauer ist die Auswertung der ^{214}Pb-Peaks bei 351,9 keV ($I = 0,371$) und 295,1 keV ($I = 0,192$) sowie der γ-Linie von ^{210}Bi bei 609,3 keV ($I = 0,461$). Da somit zwei verschiedene Nuklide bei der Aktivitätsbestimmung beteiligt sind, die beide das gleiche Ergebnis liefern sollten, kann gleichzeitig das Meßverfahren getestet werden.

Nr.	Name	Herkunft	Untersuchter Anteil	FM* [kg]	AM* [g]
1	Red Snapper *(Lutjanus campachanus)*	Mittelmeer/Karibik	Fleisch	0,804	9,3
2	Rotbarbe *(Mullus Barbatus)*	Mittelmeer	Fleisch	0,900	11,4
3	Papageienfisch *(Sparisoma ap.)*	Mittelmeer	Fleisch	0,857	10,5
4	Drachenkopf *(Scorpaena scrofa)*	Elfenbeinküste	Fleisch	0,879	10,6
5	Dorade *(Sparus ap.)*	Mauretanien	Fleisch	0,983	15,3
6	Papageienfisch *(Sparisoma ap.)*	Mittelmeer	Gräten	0,214	19,9
7	Rotbarbe *(Mullus Barbatus)*	Mittelmeer	Gräten	0,200	17,6
8	Sprotten *(Sprattus spec.)*	Ostsee; Arkonasee	gesamt	1,001	22,6
9	Dorsch *(Gadus morhua)*	Ostsee; Arkonasee	Fleisch	1,624	22,5
10	Kabeljau *(Gadus morhua)*	Nordsee; Deutsche Bucht	Fleisch	1,209	17,3
11	Miesmuscheln *(Mytilus edulis)*	Nordsee; Helgoland	Fleisch	0,744	18,2
12	Kabeljau *(Gadus morhua)*	Barentssee; westl. Lofoten	Fleisch	1,432	18,4
13	Kattfisch *(Anarhichas lupus)*	Barentssee; Zentralbank	Fleisch	1,618	18,3
14	Doggerscharbe *(Hippoglossoides platessoides limandoides)*	Barentssee; Zentralbank	gesamt	0,534	20,6
15	Seeanemone *(Actiniaria)*	Iberische Tiefsee	gesamt	0,093	5,0
16	Seegurke *(Holothuroidea)*	Iberische Tiefsee	gesamt	0,150	9,9
17	Seeanemone *(Actiniaria)*	Iberische Tiefsee	gesamt	0,119	6,1
18	Seegurke *(Holothuroidea)*	Iberische Tiefsee	gesamt	0,322	19,0
19	Seegurke *(Echinodermata)*	Iberische Tiefsee	gesamt	0,044	17,5
20	Thunfisch *(Thunnus thynnus)*	Indonesien	Fleisch	1,751	22,9
21	Blue Marlin1 *(Makaira nigricans)*	Guam	Fleisch	1,808	21,1
22	Blue Marlin 2 *(Makaira nigricans)*	Guam	Fleisch	1,476	17,2
23	Mahi Mahi 1 *(Coryphaena hippurus)*	Hawaii	Fleisch	1,144	21,2
24	Mahi Mahi 2 *(Coryphaena hippurus)*	Hawaii	Fleisch	1,082	20,0
25	Schwertfisch 1 *(Xiphias gladius)*	Schwarzes Meer	Fleisch	1,679	21,6
26	Schwertfisch 2 *(Xiphias gladius)*	Schwarzes Meer	Fleisch	1,776	22,8

Tabelle 2.2: Untersuchte Fischproben

**FM: Frischmasse; AM: Aschemasse*

Die Proben 1 bis 7 stammen vom Fischhändler *Seefisch & Feinkost* aus Bremerhaven, 8 bis 19 von der Bundesforschungsanstalt für Fischerei und 20 bis 26 von der Fischhandlung *Hampe* aus Hannover.

2.3.1 Probenvorbereitung

Die Vorbereitung der Fischproben für die Messungen orientierte sich an den *Meßanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radio-*

Probe	Aschemasse [g]	R_p $[s^{-1}]$	EStU $[s^{-1}]$	R_{th} $[s^{-1}]$	R_{AN} $[s^{-1}]$	ε
1	7,7	0,001			0	
2	7,7	0			0	
3	7,7	0,192	0,010	0,186	1,357	
4	7,7	0,120	0,006		0,875	0,137
5	7,7	0,121	0,007		0,887	0,137

Tabelle 2.3: Messung zum Veraschungsvorgang

Probe 1 und 2: Messung nach Veraschung ohne Aktivitätsnormal; *Probe 3*: Veraschung mit Aktivitätsnormal; *Probe 4 und 5*: Messung mit Zugabe des Aktivitätsnormal nach Veraschung; R_p : gemessene Zählrate im ^{210}Pb-Peak; EStU : erweiterte Standardunsicherheit; R_{AN} : Emissionsrate des Aktivitätsnormals in der Probe; R_{th} : aus den Messungen von 4 und 5 berechnete erwartete Zählrate; $\varepsilon = R_p/R_{AN}$

aktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen [44]: Die frischen Fische wurden zuerst filetiert, um nur den eßbaren Anteil in das Probenvolumen aufzunehmen. Darauf folgte eine Trocknung bei 110 °C für zwei Tage und anschließend zur Volumenreduzierung eine Veraschung, bei der die Temperatur innerhalb von fünf Tagen langsam auf 450 °C erhöht wurde, bis nur noch helle Asche zurückblieb. Die langsame Temperaturerhöhung ist notwendig, um eine Entzündung der Probe zu vermeiden. Vor und nach dem Veraschungsvorgang wurde die Probe mit einer digitalen Waage gewogen, um später von der benutzten Aschemasse auf das Frischgewicht zurückrechnen zu können. Die Masse wird durch den Veraschungsvorgang, je nach Probe, um den Faktor 50 bis 80 verringert. Bei Gesamtfischproben oder Gräten ist der Gewichtsverlust durch die Veraschung sehr viel geringer, die Masse reduziert sich nur ungefähr auf ein Zehntel des Frischgewichts. Die Asche wurde anschließend mit einem Mörser homogenisiert und mit Hilfe eines Stempels und einer Ölpresse in einer Petrischale auf eine definierte Dichte gepreßt. Die Bestimmung der Probendichte erfolgte mit einem Meßschieber, mit dem der Überstand des Stempels über der Petrischale gemessen wurde. Die Dichte der Probe sollte so hoch wie möglich sein, damit die vertikale Ausdehnung der Probe bei gegebener Grundfläche der Petrischale möglichst gering ist, um eine gute Zählausbeute zu erlangen. Mit den benutzten Petrischalen war eine Dichte von 1,1 g cm^{-3} realisierbar, weil sie einer größeren mechanischen Beanspruchung durch das Pressen nicht standhalten.

Um zu überprüfen, ob durch den Veraschungsvorgang im Fisch vorhandenes Blei verlorengeht, wurde eine getrocknete Fischprobe homogenisiert und geteilt. Die eine Hälfte

(Probe 3) wurde bereits vor dem Veraschen mit einem ^{210}Pb-haltigen Aktivitätsnormal (QCYB40, s. Tabelle2.4) versetzt. Zu der anderen Hälfte wurde erst nach dem Veraschen und der Bestimmung des ^{210}Pb-Gehaltes (Probe 1 und 2) Standardlösung hinzugegeben und erneut gemessen (Probe 4 und 5). Die Abweichungen der Messungen voneinander lagen innerhalb des Vertrauensbereichs (95% Vertrauensniveau), siehe Tabelle 2.3. Mit den Annahmen, daß die Trocknung dem Fisch kein Blei entzieht und sich im Fisch gebundenes Blei so verhält wie das Blei in der Lösung, das mit den Proben vermischt wurde, kann man daher davon ausgehen, daß sich durch den Veraschungsvorgang der ^{210}Pb-Gehalt der Proben nicht verändert.

2.3.2 Probengeometrie

Die Probengeometrie ist so zu wählen, daß sie reproduzierbar ist und die Zählausbeute möglichst groß wird. Die Zählausbeute gibt die Detektoransprechwahrscheinlichkeit an, d.h. den Bruchteil der von der Probe emittierten γ-Quanten, die zu einem Signal im Detektor führen.
Die Auswahl der Geometrie ist meist durch das verfügbare Probenvolumen bereits eingeschränkt. Die Aschemassen der Fische lagen zwischen 5 und 23 Gramm, was bei einer erreichbaren Dichte von 1,1 g cm^{-3} einem Volumen von 4,5 bis 21 cm^3 entspricht.

Die folgenden Überlegungen zur Zählausbeute lassen zunächst die Selbstabsorption innerhalb der Probe außer acht und beziehen sich nur auf die Eigenschaften des Detektors. Zunächst wurde die Zählausbeute für eine Punktquelle an verschiedenen Orten relativ zum Detektor bestimmt.
Die Punktquelle wurde hergestellt, indem 100 μl flüssiges Aktivitätsnormal (QCYB40, s. Tabelle 2.4, S. 44) auf ein Aktivkohlefilterpapier getropft wurde. Sie wurde im Abstand von 0, 1, 2, 3 und 4 cm von der Detektorachse plaziert, jeweils in den Höhen 0, 1 und 2 cm oberhalb des Berylliumfensters (Abbildung 2.9). Auf Grund der Rotationssymmetrie des Detektors um die Detektorachse stellt dies eine ausreichende Charakterisierung dar. Die so gemessenen Nachweiswahrscheinlichkeiten sind in Abbildung 2.10 in Abhängigkeit vom Abstand von der Achse r mit der Höhe über dem Berylliumfenster z als Parameter dargestellt. Um nun auf die Zählausbeute einer ausgedehnte Volumenquelle schließen zu können, muß aus den diskreten Meßpunkten eine kontinuierliche Funktion $\varepsilon(r,z)$ aufgestellt und über das Probenvolumen integriert werden. Daher wurden die Meßwerte nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate ausgeglichen, wobei der Typ

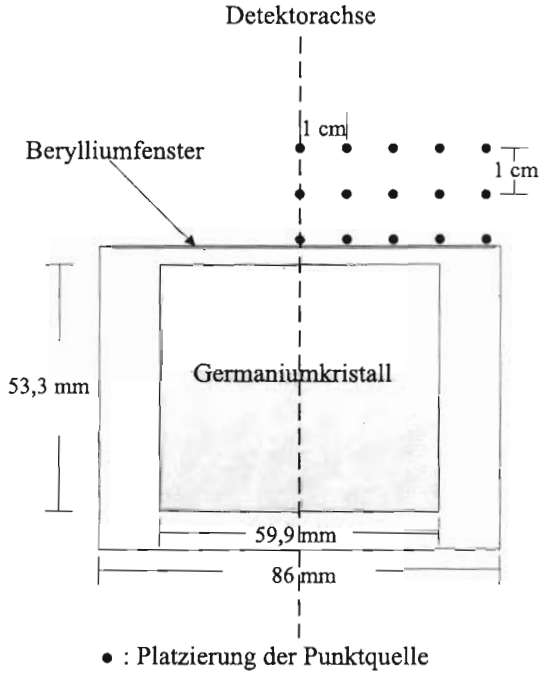


Abbildung 2.9: Anordnung der Punktquelle zur Messung der Zählausbeute

der Ausgleichsfunktion so gewählt wurde, daß die Abweichungen der Meßpunkte von der Ausgleichsfunktion innerhalb der Vertrauensgrenzen liegen und möglichst klein sind. Es soll hier keineswegs ein physikalischer Sachverhalt dargestellt werden, es soll nur eine Funktion $\varepsilon(r,z)$ aufgestellt werden, die die gemessenen Werte enthält und mit der die folgenden Abschätzungen erstellt werden können. In Abbildung 2.10 sind die Meßwerte linear ausgeglichen, ihre Funktionsgleichungen sind im Diagramm dargestellt [2].

Abbildung 2.11 stellt dieselben Meßwerte in Abhängigkeit von z mit r als Parameter dar. Diese Datenpunkte sind mit Exponentialfunktionen angenähert, deren Funktionsgleichungen ebenfalls dem Diagramm zu entnehmen sind; auf die Fehlerbalken wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Somit läßt sich $\varepsilon_p(r,z)$ aufstellen. Dabei wurde angenommen, daß die Zählausbeute mit steigender Höhe exponentiell fällt, mit Entfernung von der Detektorachse dagegen linear:

$$\varepsilon_p(r,z) = e^{-a\cdot z}(br+c) \quad . \tag{2.7}$$

[2]Die Fehlerbalken bezeichnen hier und in allen folgenden Graphen Vertrauensgrenzen mit einem Vertrauensniveau von $1-\gamma = 95\%$.

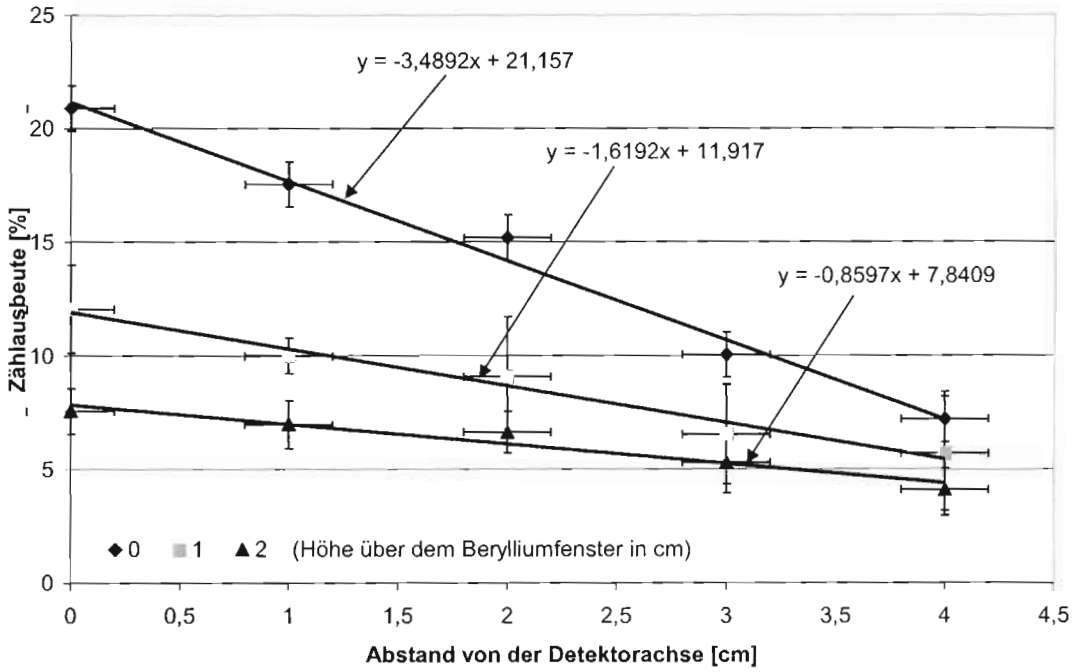


Abbildung 2.10: Zählausbeute einer Punktquelle in Abhängigkeit vom Abstand von der Detektorachse

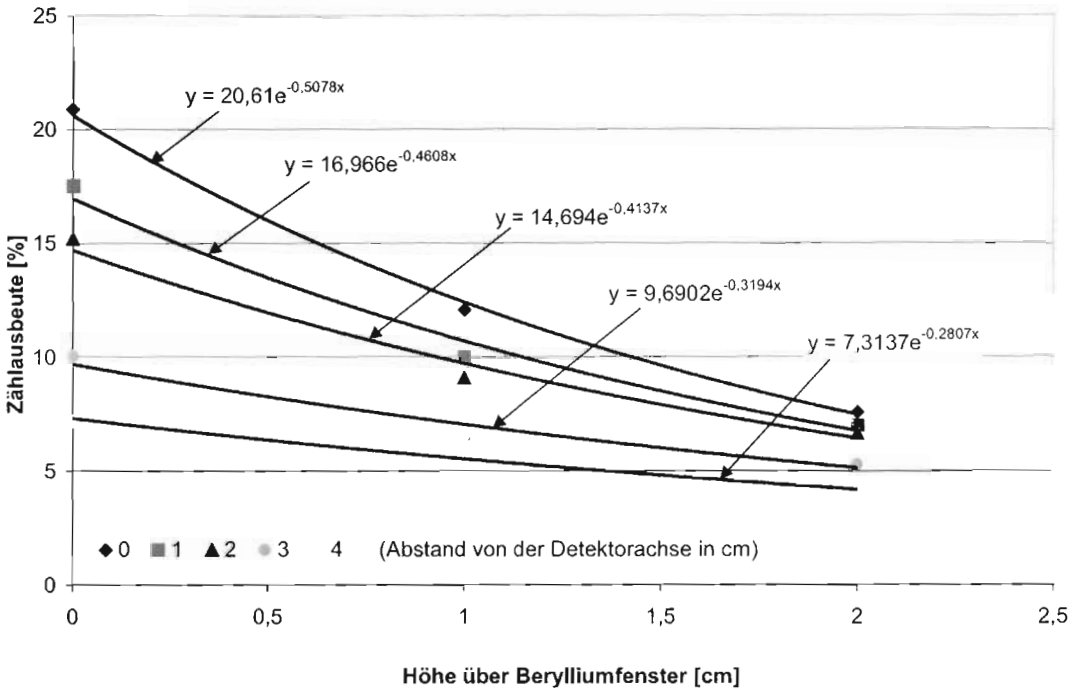


Abbildung 2.11: Zählausbeute einer Punktquelle in Abhängigkeit von der Höhe über dem Berylliumfenster

Die Parameter a, b und c ergeben sich aus den in den Abbildungen 2.10 und 2.11 dargestellten Funktionsfits: a wurde als Mittelwert aus den verschiedenen Exponenten zu 0,4

berechnet, b und c wurden aus dem Fit für die Höhe 0 cm übernommen:

$$\varepsilon_p(r,z) = e^{-0,4\cdot z}(-3,4891\cdot r + 21,157) \tag{2.8}$$

Mit Gleichung (2.8) läßt sich nun die Zählausbeute für eine Volumenquelle berechnen, wenn angenommen wird, daß die Aktivität in der Probe homogen verteilt ist und, wie oben bereits erwähnt, die Selbstabsorption vernachlässigt wird. Die Geometrien, die sinnvollerweise für die Fischasche in Frage kommen, sind aufgrund der Rotationssymmetrie des Detektors zylindrisch. Es gilt abzuschätzen, wie die Abmessungen des Zylinders zu wählen sind, wenn das Probenvolumen vorgegeben ist, um die höchste Zählausbeute ε_Z zu erlangen. Hierzu integriert man ε_p über das Volumen eines Zylinders:

$$\begin{aligned}\varepsilon_Z(R,h) &= \frac{1}{V}\int_V d^3r\,\varepsilon_p(r,z) = \frac{2\pi}{V}\int_0^h dz\,e^{-az}\int_0^R dr\,(b\cdot r + c)\,r \\ &= \frac{2\pi}{V}\frac{1}{a}\left(1-e^{-ah}\right)\left(\frac{bR^3}{3}+\frac{cR^2}{2}\right)\end{aligned} \tag{2.9}$$

Bei festem Volumen gilt:

$$h = \frac{V}{\pi\cdot R^2} \quad , \tag{2.10}$$

und ε_Z ist somit nur noch vom Radius des Zylinders abhängig. Diese Funktion ist in Abbildung 2.12 für drei ausgewählte Volumina dargestellt. Nach diesen Abschätzungen kann durch die Wahl der Probengeometrie die Zählausbeute um etwa den Faktor zwei schwanken.

Die Funktionen wurden durch Polynome dritten Grades gefittet ($y = \alpha x^3 + \beta x^2 + \gamma x + \delta$, über den Graphen angegeben), um die Maxima gemäß Gleichung (2.11) zu berechnen. Dazu wurde die erste Ableitung gebildet und Null gesetzt.

$$R_{max} = -\frac{\beta}{3\alpha} \pm \sqrt{\frac{\beta^2}{9\alpha^2} - \frac{\gamma}{3\alpha}} \tag{2.11}$$

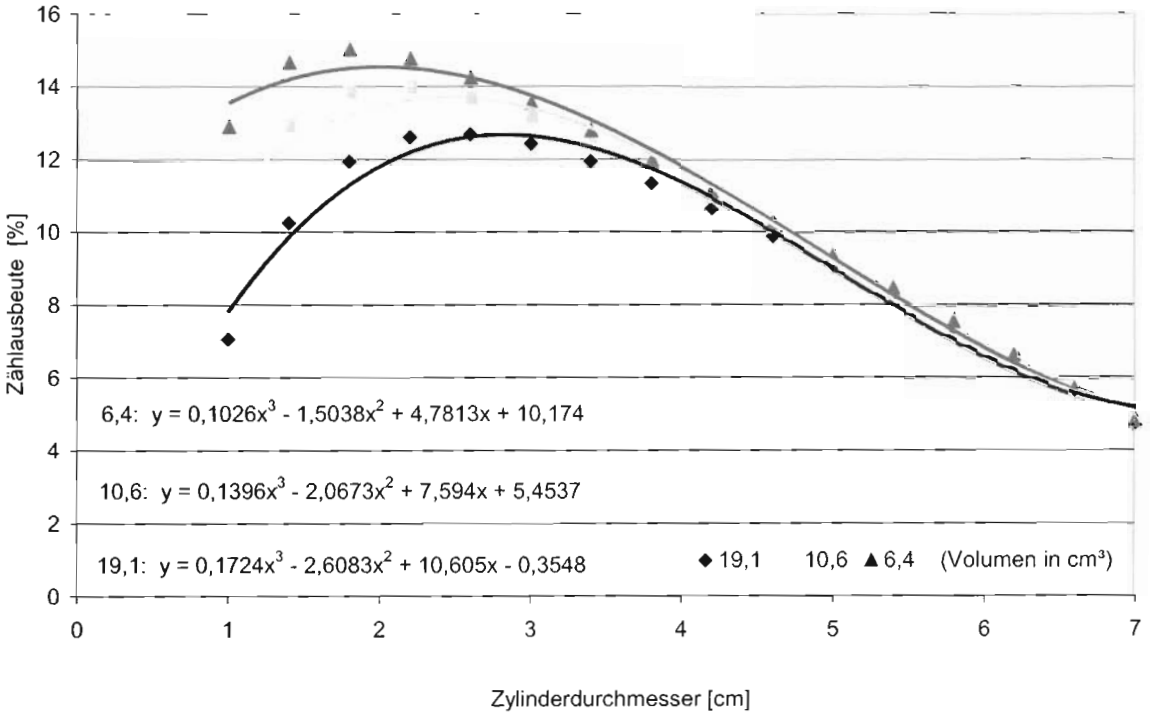


Abbildung 2.12: Theoretische Zählausbeute für eine zylindrische Probe in Abhängigkeit vom Zylinderradius

Exemplarisch seien hier die Maxima für die Volumina berechnet, die aus der Abbildung ersichtlich sind. Sie entsprechen Fischaschen mit einem Gewicht von 21,0 g, 11,7 g bzw. 7,0 g und decken somit das Spektrum der verwendeten Proben in etwa ab:

$$R_{max}\left(V = 19,1\ \mathrm{cm}^3\right) = 2,8\ \mathrm{cm}$$
$$R_{max}\left(V = 10,6\ \mathrm{cm}^3\right) = 2,4\ \mathrm{cm}$$
$$R_{max}\left(V = 6,4\ \mathrm{cm}^3\right) = 2,0\ \mathrm{cm}$$

Obwohl diese Überlegungen viele Näherungen beinhalten, erlauben trotzdem sie eine Abschätzung der optimalen Probengeometrie. Als Probenbehälter wurden Petrischalen mit einem Radius von 26 mm gewählt, die für die gegebenen Probenvolumina im optimalen Bereich liegen (Abbildung 2.13).

2.3.3 Zählausbeute

Die Zählausbeute ist einerseits von den Detektoreigenschaften, die im vorherigen Abschnitt betrachtet wurden, andererseits von der Absorption in der Probe selbst abhängig.

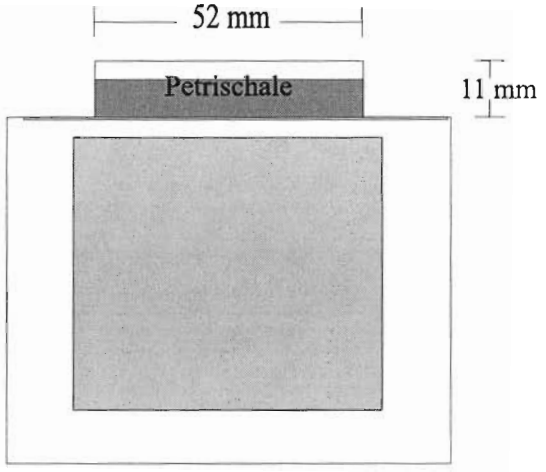


Abbildung 2.13: Geometrie der benutzten Petrischalen

Diese Selbstabsorption kann z.B. mit einer Computersimulation bestimmt werden, indem man eine wässrige Lösung mit bekannter Aktivität in gleicher Geometrie wie die Probe mißt und Korrektionsfaktoren aufgrund anderer Dichte und anderer Probenzusammensetzung berechnet. Diese Methode ist zu wählen, wenn man mit Proben arbeitet, die sich in Zusammensetzung und Dichte unterscheiden. Die Fischaschen habe jedoch alle die gleiche Zusammensetzung und Dichte, hingegen verschiedene Geometrien. Da folglich auch mit einer Computersimulation jede Geometrie eine eigene Kalibrierungsmessung benötigte, ist es sinnvoller, eine direkte Zählausbeuten-Kalibrierung in einer Probenmatrix durchzuführen, die den späteren Proben gleicht (Standard). In diesem Fall diente dazu im Fischhandel erstandener Seelachs, der wie die anderen Proben auch verascht, gemessen und dann mit einer Lösung bekannter Aktivität versetzt wurde. Die Zählausbeute ε für eine bestimmte Energie berechnet sich dann aus dem Quotienten der entsprechenden gemessenen Zählrate und der tatsächlichen Emissionsrate aus der Probe, die aus den Angaben des Aktivitätsnormals hervorgehen. Die Messungen wurden durchgeführt für Aschgewichte zwischen 5 g und 20 g (Abbildung 2.14). Diese experimentell bestimmten Werte bestätigen die im Abschnitt 2.3.2 grob theoretisch abgeschätzten Zählausbeuten. In Abbildung 2.15 ist der niederenergetische Anteil der Zählausbeute eines Fischstandards mit der einer Punktquelle verglichen. Man erkennt hier den Einfluß der Absorption, der zu niedrigeren Energien hin wächst.

Eine lineare Interpolation der Datenpunkte zeigt, daß die Abweichungen der Meßpunkte von der Geraden alle bis auf einen innerhalb des Vertrauensbereichs liegen (die Berechnung der charakteristischen Grenzen von Kernstrahlungsmessungen werden ausführlich

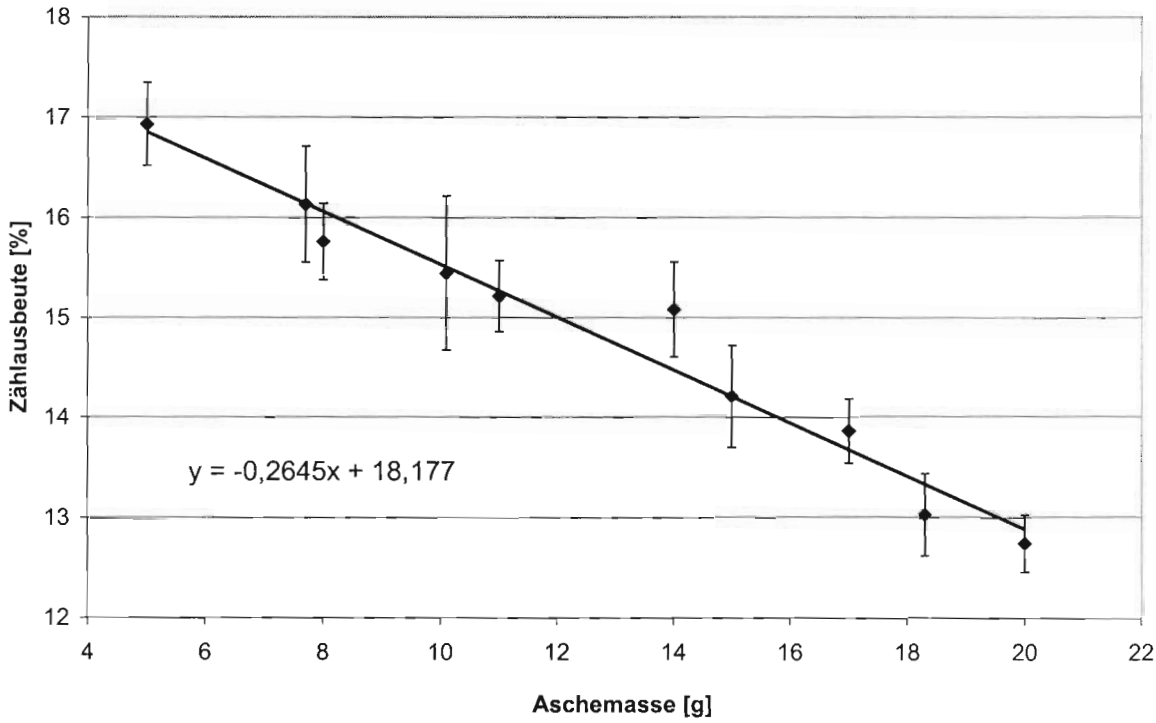


Abbildung 2.14: Zählausbeute für Fischasche

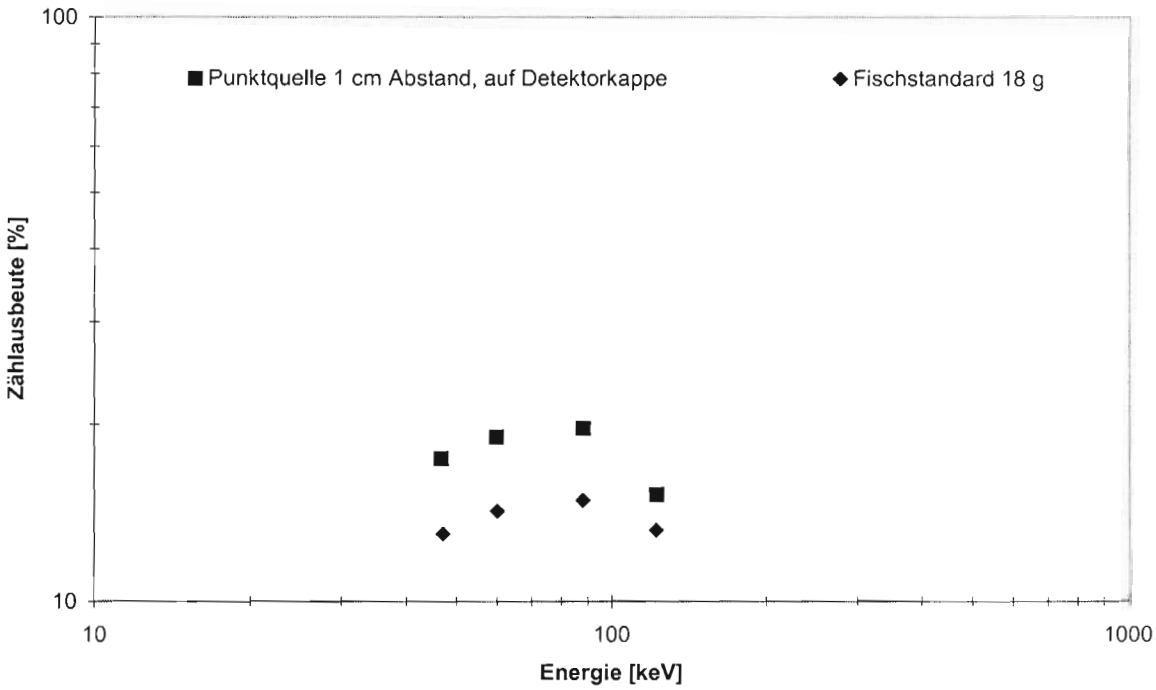


Abbildung 2.15: Zählausbeute von Fischasche im Vergleich mit der einer Punktquelle

im Anhang B behandelt). Es wurde daher für die Messungen der Fischproben die Zählausbeute in Abhängigkeit von der Probenmasse gemäß Gleichung (2.12) angenommen:

$$\varepsilon = 0,2645 \cdot m_A + 18,177 \qquad \text{mit } m_A\text{: Aschemasse.} \tag{2.12}$$

Die relativen Standardabweichungen dieser Messungen liegen alle unter 3%. Um mögliche Fehler durch die obige Interpolation zu berücksichtigen, wurde der Zählausbeute eine relative Standardabweichung von 5% zugeordnet. Wie im Anhang gezeigt (s. S. 87), ist der Beitrag der Standardabweichung der Zählausbeute zur Gesamtstandardabweichung gering, eine mögliche Überschätzung fällt daher nicht ins Gewicht.

Die bisherigen Überlegungen zur Zählausbeute beziehen sich nur auf ^{210}Pb-Linie bei einer Energie von 46,5 keV. Um andere Nuklide zu quantifizieren, muß die Zählausbeute auch für andere Energien bekannt sein. Die Aktivitätsnormalen, die zur Bestimmung der Zählausbeute benutzt wurden, enthalten mehrere Nuklide (Tabelle 2.4), so daß die Zählausbeuten für einige weitere Energien, die einen Bereich von 46 bis 1836 keV abdecken, bestimmt werden können.

QCY48	
Nuklid	Energie [keV]
^{241}Am	59,54
^{109}Cd	88,03
^{57}Co	122,1
^{141}Ce	165,9
^{113}Sn	391,7
^{90}Sr	514
^{137}Cs	661,7
^{88}Y	898
^{60}Co	1173
^{60}Co	1333
^{88}Y	1836

QCYB40	
Nuklid	Energie [keV]
^{210}Pb	46,54
^{241}Am	59,54
^{109}Cd	88,03
^{57}Co	122,1

Tabelle 2.4: Nuklidzusammensetzung der verwendeten Aktivitätsnormalen (Firma AEA Technologies)

Die so gemessene Energieabhängigkeit der Zählausbeute ist am Beispiel einer Standardmessung exemplarisch in Abbildung 2.16 dargestellt (Fehlerbalken bezeichnen ein Vertrauensniveau von 95%).

Bis etwa 100 keV steigt die Kurve an, weil γ-Quanten mit höheren Energien weniger

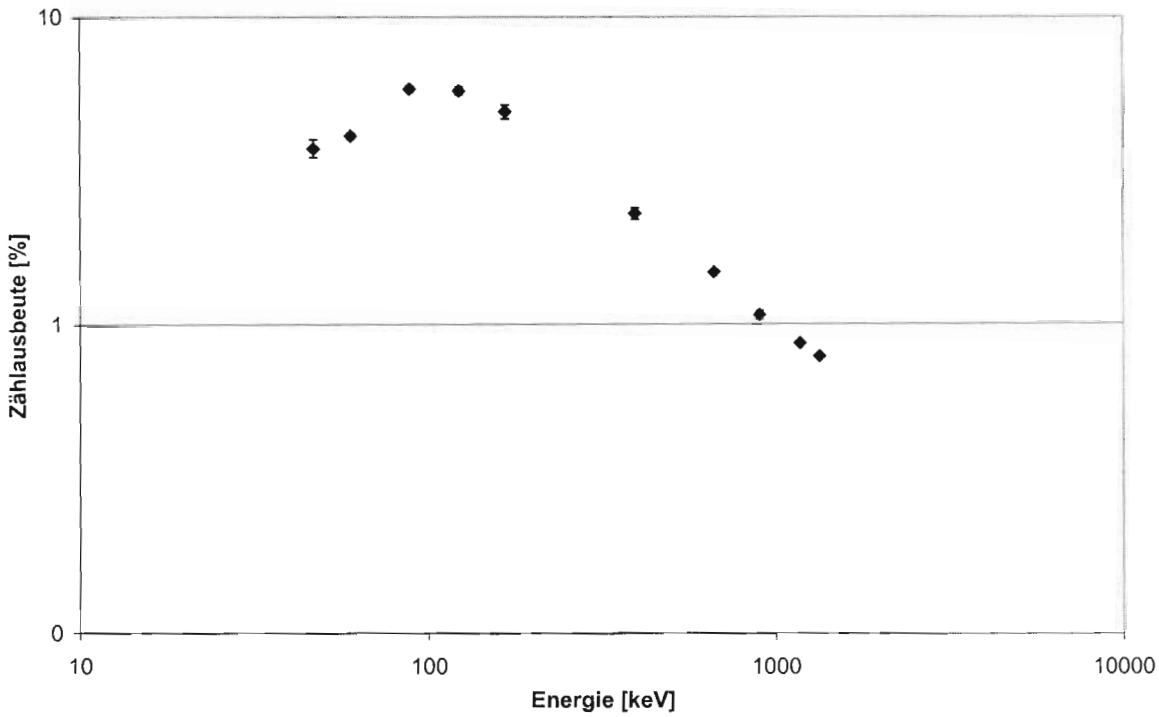


Abbildung 2.16: Energieabhängigkeit der Zählausbeute am Beispiel der Messung eines Standards

stark von der Probe selbst absorbiert werden. Mit steigender Energie wächst jedoch die Wahrscheinlichkeit, daß ein Photon nicht seine gesamte Energie im Detektor deponiert, weshalb die Zählausbeute wieder abfällt. Zwischen 200 und 2000 keV kann die Zählausbeute bei doppelt logarithmischer Darstellung linear zur Energie interpoliert werden ($\log \varepsilon = a_0 - a_1 \log E$). Der mit der Interpolation verbundene Fehler kann mit einer Standardabweichung von etwa 1% abgeschätzt werden [30]. Die damit berechneten Werte wurden noch einmal für verschiedene Probenmassen linear in Abhängigkeit vom Probengewicht interpoliert. Insgesamt wurde der so erhaltenen Zählausbeute, wie bei ^{210}Pb, ebenfalls eine relative Standardabweichung von 5% zugeordnet.

2.3.4 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Aktivitäts-Messungen von ^{210}Pb in den Fischproben sind in Tabelle 2.5 aufgeführt und in den Diagrammen 2.18 bis 2.21 graphisch dargestellt.

Nr.	Probe	spez. Akt. [Bq kg^{-1}]	EG [Bqkg^{-1}]	NWG [Bqkg^{-1}]	u [Bqkg^{-1}]	o [Bqkg^{-1}]	NWG th. [Bqkg^{-1}]
1	Red Snapper	<1,0	0,3	-	-	-	1,0
2	Rotbarbe	<0,9	0,3	-	-	-	0,9
3	Papageienfisch	<0,9	0,3	-	-	-	0,9
4	Drachenkopf	0,5	0,3	0,8	0,1	1,0	0,9
5	Dorade	<0,8	0,3	-	-	-	0,8
6	Pap.fisch (Gräten)	1,5	1,1	2,3	0,3	2,7	3,0
7	Rotbarbe (Gräten)	<3,2	1,6	-	-	-	3,2
8	Sprotten	<0,8	0,4	-	-	-	0,8
9	Dorsch	<0,5	0,2	-	-	-	0,5
10	Kabeljau	<0,7	0,3	-	-	-	0,7
11	Miesmuscheln	0,9	0,4	0,9	0,3	1,4	1,0
12	Kabeljau	<0,6	0,2	-	-	-	0,6
13	Kattfisch	<0,5	0,2	-	-	-	0,5
14	Doggerscharbe	<1,4	0,6	-	-	-	1,4
15	Seeanemone	20,6	2,8	6,3	15,0	26,2	6,2
16	Seegurke	38,3	1,9	3,9	34,3	42,3	4,1
17	Seeanemone	21,2	2,2	4,6	17,7	24,7	5,0
18	Seegurke	25,1	1,0	2,3	22,2	28,0	2,1
19	Seegurke	42,3	7,3	14,9	32,7	51,9	11,6
20	Thunfisch	0,4	0,2	0,5	0,1	0,7	0,5
21	Blue Marlin	<0,5	0,2	-	-	-	0,5
22	Blue Marlin	0,5	0,2	0,5	0,2	0,9	0,6
23	Mahi Mahi	0,5	0,3	0,8	0,1	1,0	0,7
24	Mahi Mahi	<0,8	0,3	-	-	-	0,8
25	Schwertfisch	<0,5	0,2	-	-	-	0,5
26	Schwertfisch	0,3	0,2	0,7	0,1	0,6	0,5

Tabelle 2.5: spezifische Aktivität von ^{210}Pb in Fisch; *EG:* Erkennungsgrenze; *NWG:* Nachweisgrenze; *u :* untere Vertrauensgrenze; *o :* obere Vertrauensgrenze; *NWG th.:* s. Text

Wenn das primäre Meßergebnis unterhalb der Erkennungsgrenze (EG) lag, wurde eine Aktivität unterhalb der Nachweisgrenze (NWG th.) angenommen. In diesem Fall wurden

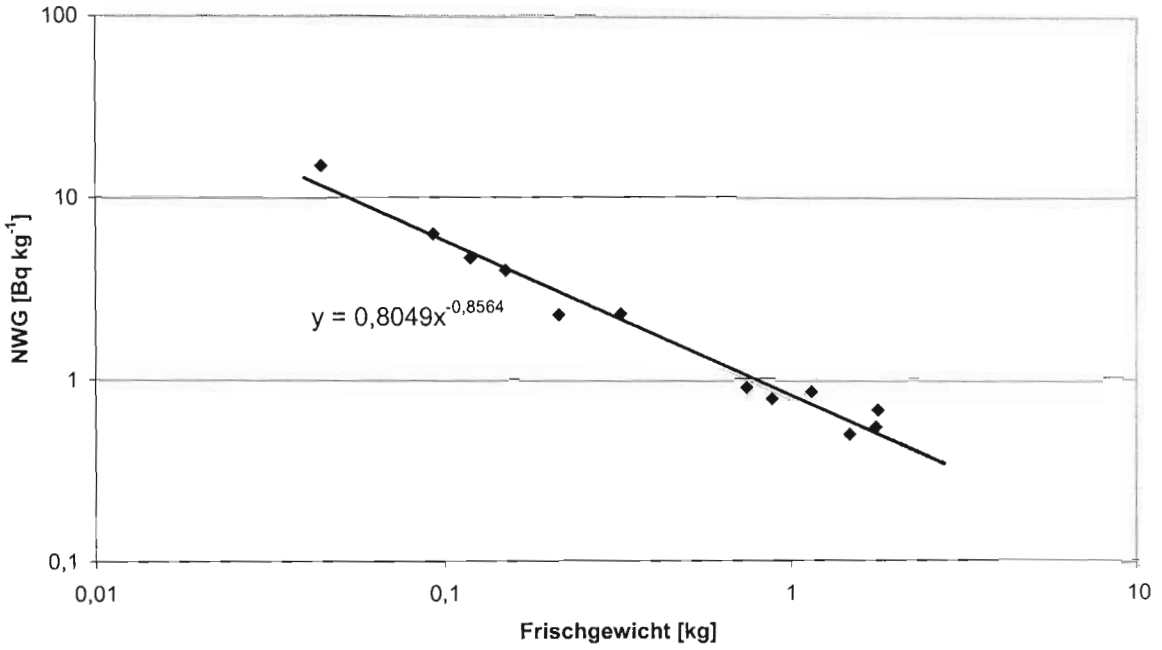


Abbildung 2.17: Berechnete Nachweisgrenzen für ^{210}Pb-Aktivität in Fisch in Abhängigkeit vom Frischgewicht der Probe

keine Nachweisgrenzen sowie oberen (o) und unteren (u) Vertrauensgrenzen berechnet (95% Vertrauensniveau).

Liegt das primäre Meßergebnis unterhalb der Erkennungsgrenze, kann man mit den erhaltenen Werten keine sinnvolle Nachweisgrenze (NWG) berechnen, da die Interpolation (Gleichung (B.7), Anhang S. 82), die zur Berechnung der Nachweisgrenze benutzt wird, nur gültig ist, wenn ein Probeneinfluß erkannt worden ist. Um für diese Meßpunkte dennoch eine Nachweisgrenze zu erhalten, um für die spezifische Aktivität zumindest eine obere Grenze anzugeben, wurden die Nachweisgrenzen, die den Meßwerten oberhalb der Erkennungsgrenze zugeordnet wurden, graphisch aufgetragen und mit einer potentiellen Funktion genähert (Abbildung 2.17). Diese im Diagramm angegebene Formel wurde benutzt, um in Tabelle 2.3.4 die Werte der Spalte *NWGth.* zu berechnen.

Die Nachweisgrenze ist unter anderem proportional zum Kehrwert des Frischgewichts (siehe S. 86, Gleichung (B.22)). Der Exponent der angegebenen Trendlinie weicht mit 0,85 nicht signifikant von eins ab, also ist das Frischgewicht der tragende Parameter der Nachweisgrenze. Wenn die Nachweisgrenze gesenkt werden soll, muß somit das Probenvolumen ansteigen. Man erkennt, daß Nachweisgrenzen unter einem Becquerel pro Kilogramm erst ab einer Probenmasse von über einem Kilogramm Frischgewicht erreicht werden. Dies war nur bei den Proben 8, 9, 10, 12, 13 und 20 bis 26 der Fall.

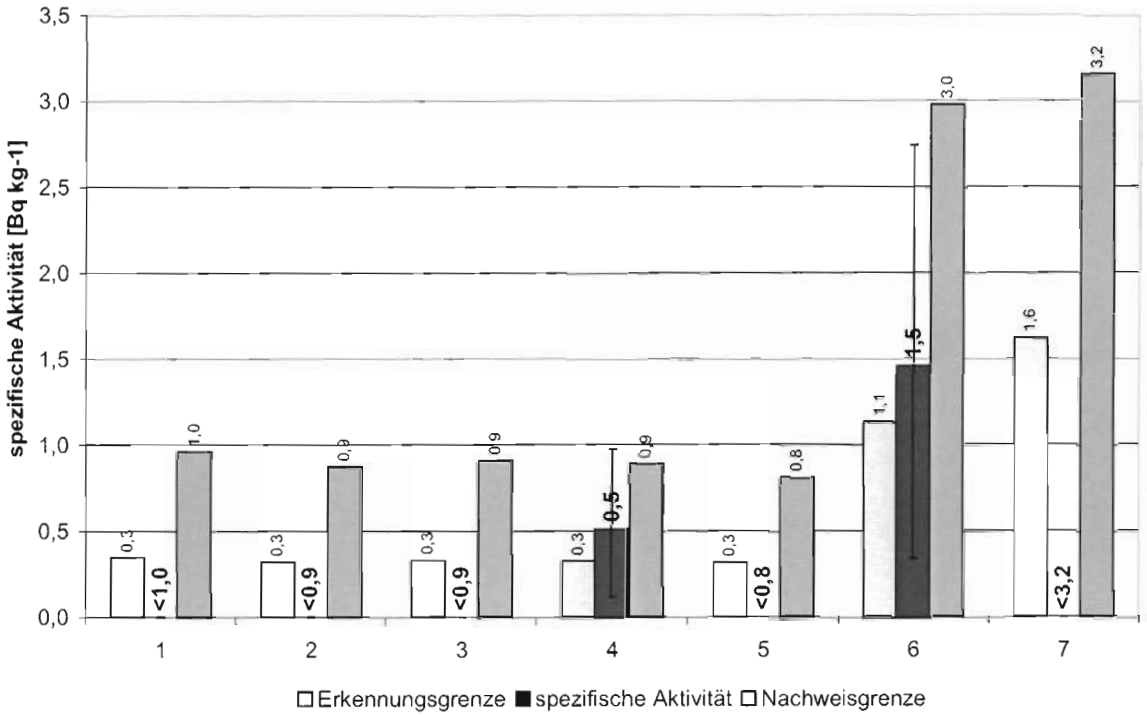


Abbildung 2.18: Spezifische ^{210}Pb-Aktivität der Proben 1 bis 7

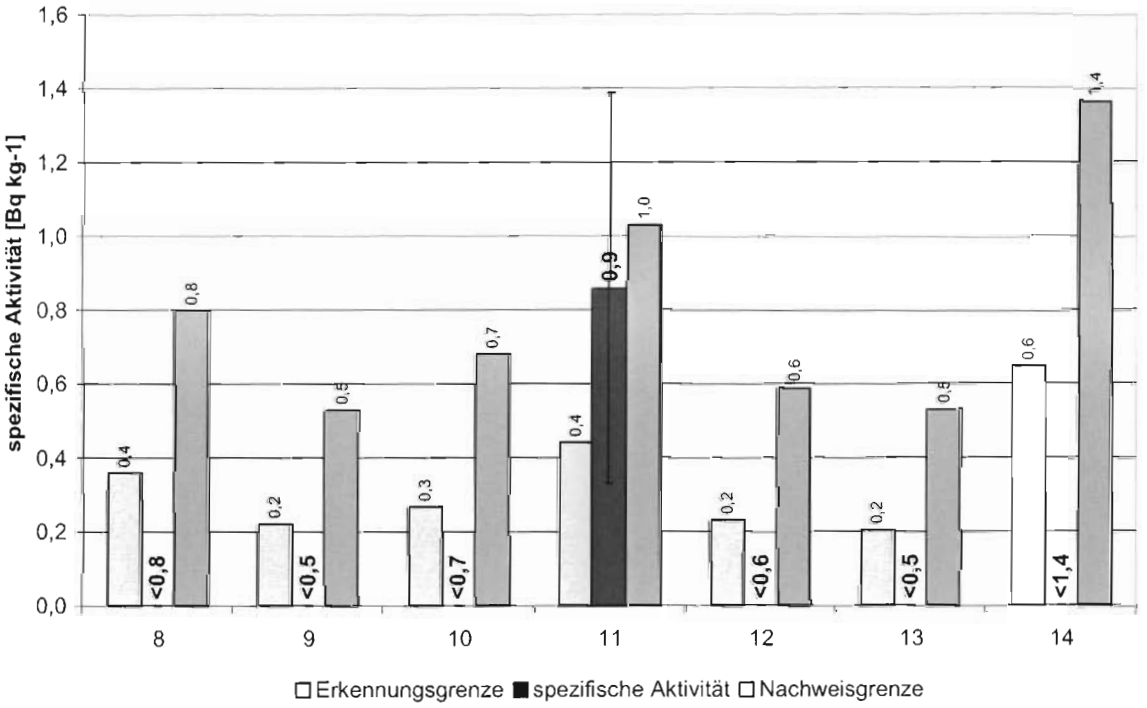


Abbildung 2.19: Spezifische ^{210}Pb-Aktivität der Proben 8 bis 14

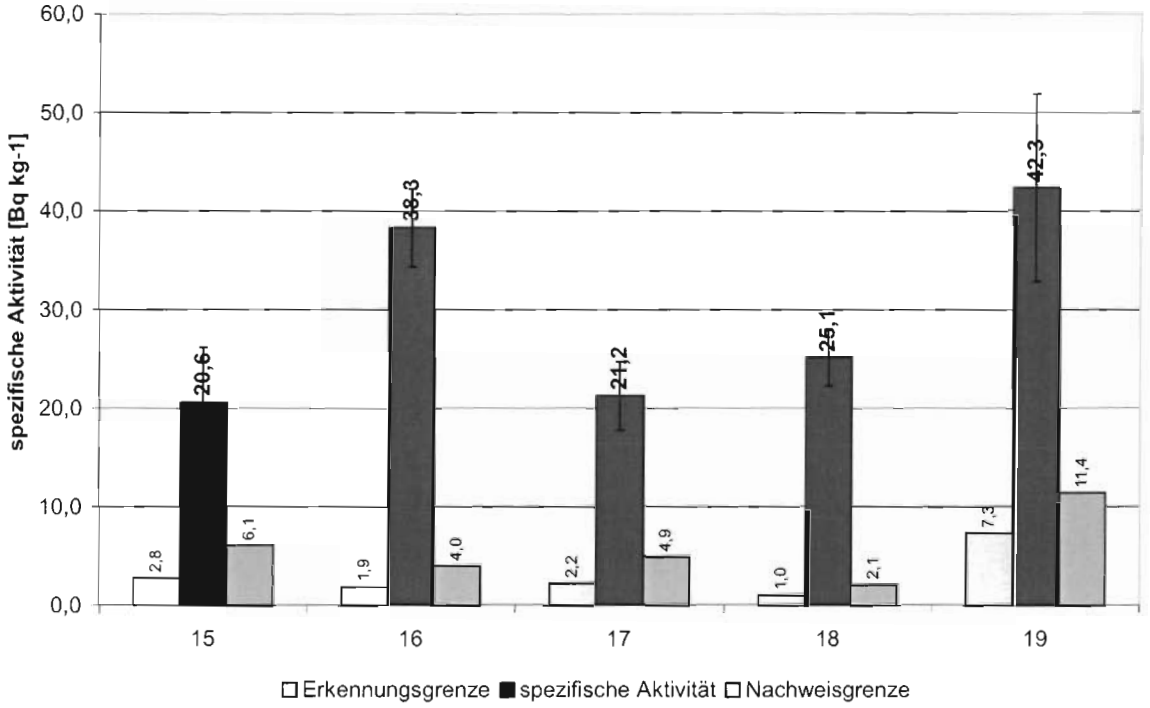


Abbildung 2.20: Spezifische ^{210}Pb-Aktivität der Proben 15 bis 19

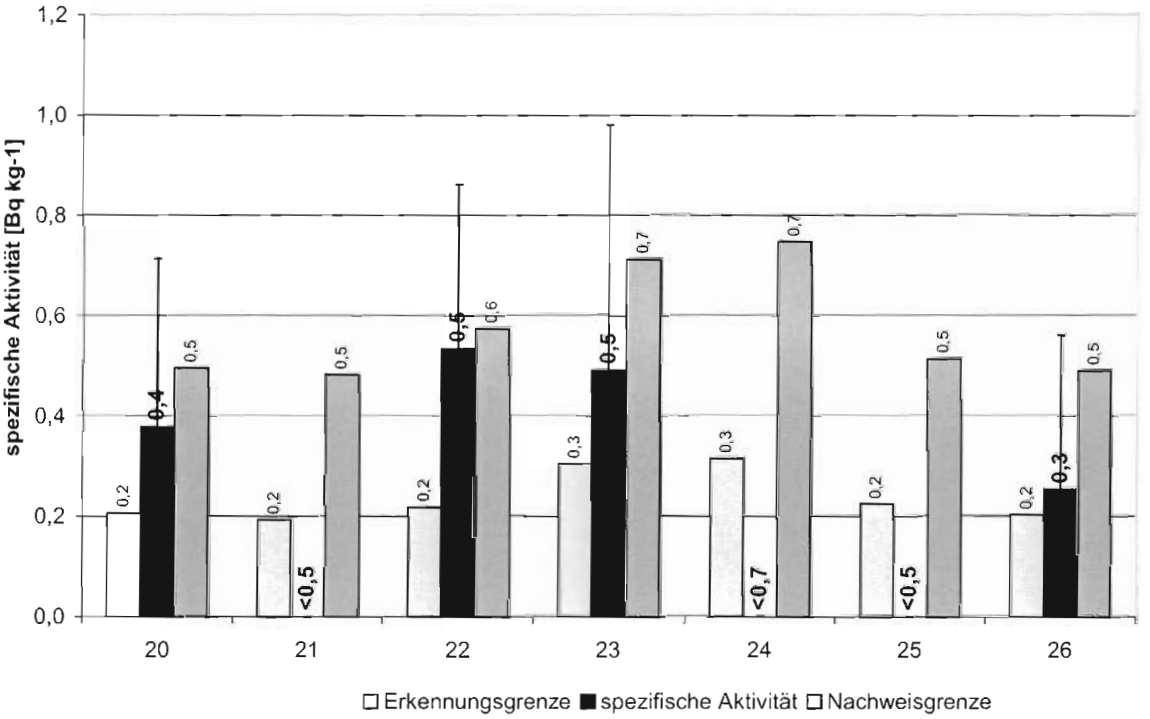


Abbildung 2.21: Spezifische ^{210}Pb-Aktivität der Proben 20 bis 26

Nur bei den Proben aus der Tiefsee (15 bis 19), bei Probe 11 (Miesmuscheln), 4 (Drachenkopf), 6 (Gräten vom Papageienfisch), 20 (Thunfisch), 22 (Blue Marlin 2), 23 (Mahi Mahi 1) und 26 (Schwertfisch 2) wurde ein Probeneinfluß erkannt. Die Aktivitäten im Fischfleisch lagen dabei alle unterhalb von 0,6 Bq kg^{-1}. Die von Noshkin und Robinson angenommen Aktivitäten von 1 Bq kg^{-1} bei vergleichbaren Proben [26] konnten nicht bestätigt werden.

Probe 6 (Papageienfisch) belegt die Anreicherung von Blei im Skelett: die Aktivität im Fleisch lag unterhalb von 0,9 Bq kg^{-1}, in den Gräten wurden im Gegensatz dazu 1,5 Bq kg^{-1} gemessen.

Die Proben aus der Tiefsee (15 bis 19) zeigen um etwa zwei Größenordnungen höhere ^{210}Pb-Aktivitäten, die bei zwei der Seegurken bei etwa 40 Bq kg^{-1}, bei den drei anderen Tiefseeproben bei 20-25 Bq kg^{-1} lag. Seegurken und Seeanemonen gehören zum Stamm der Stachelhäuter. Stachelhäuter unterscheiden sich zwar in ihrer Nahrungsaufnahme untereinander: Seeanemonen filtern große Wassermengen und leben von Plankton und kleinen Krebsen, Seegurken bewegen sich auf dem Meeresgrund fort und sammeln Nahrung vom Boden auf und schaufeln Bodenmaterial in ihren Mund. Beiden gemein ist jedoch der im Vergleich zu Fischen hohe Durchsatz von Wasser und den darin enthaltenen partikulären Stoffen, entweder aus dem Wasser oder direkt aus dem Meeressediment [45]. Damit erklärt sich der hohe Gehalt an ^{210}Pb, das auf diese Weise akkumuliert wird.

Miesmuscheln nehmen ihre Nahrung auf, indem sie das Wasser filtern und somit ähnlich wie die Stachelhäuter einen hohen Durchsatz an partikulärem Material erzielen. Das erklärt die im Vergleich zu den Fischproben um etwa den Faktor 2 bis 3 höhere ^{210}Pb-Aktivität (0,9 Bq kg^{-1}). Neben ^{210}Pb reichern sie auch andere Gifte an, so daß sie eine wichtige Rolle zur Erfassung von Verunreinigungen in Meeresgebieten spielen [45]. Die veröffentlichten Werte von ^{210}Pb-Aktivitäten in Muschelfleisch von 2,07 Bq kg^{-1}bis 2,85 Bq kg^{-1} [43] konnten nicht bestätigt werden.

Die Ergebnisse der Messungen der ^{226}Ra-Aktivität sind in Tabelle 2.6 aufgeführt und in Abbildung 2.22 graphisch dargestellt.

In den beiden Proben von Seeanemonen (15 und 17) wurde eine ^{226}Ra-Aktivität von $\approx$25 Bq kg^{-1} bzw. $\approx$ 42 Bq kg^{-1} gemessen, die Aktivitäten der drei Seegurkenproben lagen unterhalb von 7 Bq kg^{-1}. Es ist anzunehmen, daß dieser Unterschied in den beschriebenen Unterschieden in der Ernährung der Tiere gründet. Dabei sind die Aktivitäten, die mit Hilfe der beiden ^{214}Pb-Linien bestimmt wurden, sehr konsistent, die Werte

Nr.	Probe	^{226}Ra (186,1 keV)			^{214}Pb (295,0 keV)		
		spez. Akt.	EStU	NWG	spez. Akt.	EStU	NWG
15	Seeanemone	41,4	9,8	13,4	27,1	3,0	2,1
16	Seegurke	n.n.	-	-	1,5	0,7	1,2
17	Seeanemone	58,1	8,9	10,6	45,1	4,7	1,8
18	Seegurke	n.n.	-	-	1,5	0,4	0,6
19	Seegurke	n.n.	-	-	5,2	2,5	4,3

Nr.	Probe	^{214}Pb (351,9 keV)			^{214}Bi (609,3 keV)		
		spez. Akt.	EStU	NWG	spez. Akt.	EStU	NWG
15	Seeanemone	26,9	2,9	1,6	23,0	2,5	1,4
16	Seegurke	1,4	0,5	0,9	1,2	0,5	0,8
17	Seeanemone	44,9	4,6	1,5	36,9	3,8	1,3
18	Seegurke	1,4	0,3	0,5	1,4	0,3	0,4
19	Seegurke	6,2	2,1	3,1	4,9	2,0	3,1

Tabelle 2.6: ^{226}Ra-Aktivität in Tiefseeproben, bestimmt mit Hilfe von ^{226}Ra, ^{214}Pb und ^{214}Bi; alle Angaben in Bq kg^{-1}; *NWG:* Nachweisgrenze; *EStU :* erweiterte Standardunsicherheit (k=1,96); *n.n. :* kein Probeneinfluß erkannt

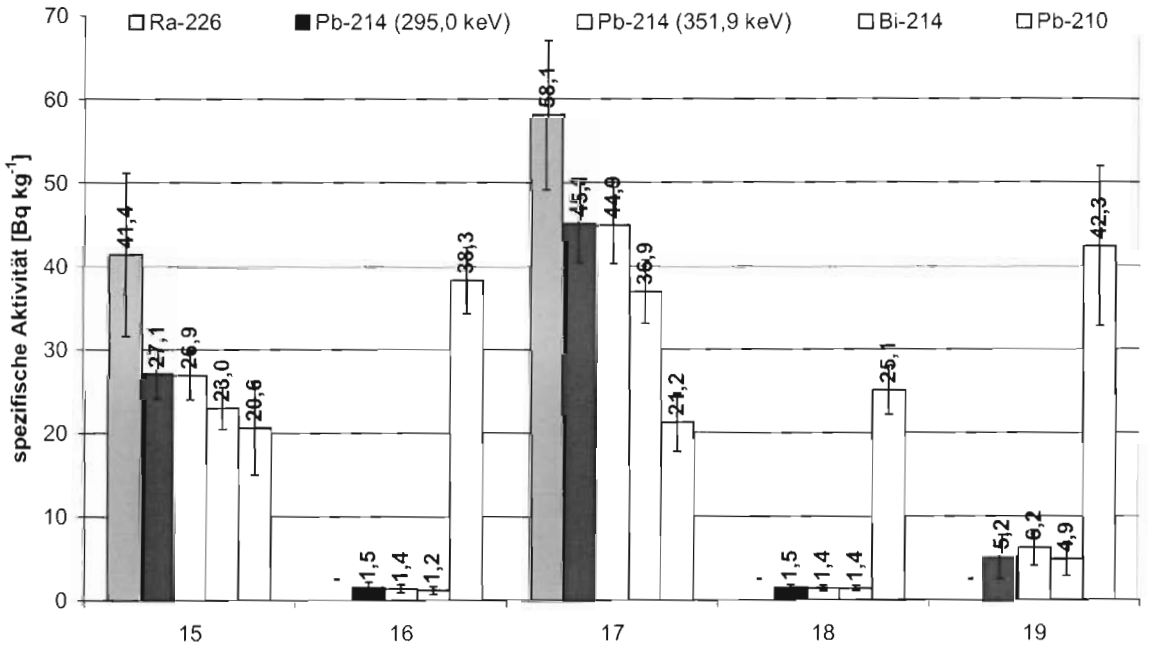


Abbildung 2.22: ^{226}Ra-Aktivität in Tiefseeproben, bestimmt mit Hilfe von ^{226}Ra, ^{214}Pb und ^{214}Bi(zum Vergleich die spezifischen ^{210}Pb-Aktivitäten)

von der ^{214}Bi-Linie sind im Vergleich dazu alle geringer, die Abweichungen liegen aber innerhalb des Vertrauensbereichs. Deshalb ist es schwer zu entscheiden, ob der Grund da-

für ein systematischer Fehler ist oder diese Differenzen bei nur fünf vorliegenden Proben zufällig sind. Die Aktivitäten, die über die ^{226}Ra-Linie direkt gemessen wurden, übersteigen nur bei den Proben 15 und 17 die Erkennungsgrenze, sind bei diesen aber um etwa 15 Bq kg^{-1}höher als die zuvor zitierten und liegen außerhalb des Vertrauensintervalls. Für diese Abweichung gibt es zwei mögliche Gründe: Die Energie einer γ-Linie von ^{235}U (185,7 keV) befindet sich in der nächsten Nachbarschaft von der von ^{226}Ra (186,1 keV). Bei der Auswertung einer anderen Linie von ^{235}U bei 143,8 keV jedoch wurde kein Probeneinfluß erkannt. Die ^{235}U-Aktivität der Proben liegt somit unterhalb der geschätzten Nachweisgrenze von etwa 3 Bq kg^{-1} (wenn keine weiteren Informationen über die Nachweisgrenze vorliegt, ist eine sinnvolle Abschätzung das Doppelte der Erkennungsgrenze, die bei 1,2 und 1,5 Bq kg^{-1} lagen) und ist damit zu gering, um die Abweichungen der Meßwerte zu erklären. Wahrscheinlicher ist daher, daß sich das ^{222}Rn, das Zerfallsprodukt von ^{226}Ra, im oberen Bereich der Petrischale ansammelt und deshalb die angenommenen Probengeometrien nicht mehr gültig sind. Eine solche Akkumulation in größerer Entfernung vom Detektor führt zu einer schlechteren Zählausbeute als tatsächlich angenommen, so daß die Aktivitäten unterschätzt werden. Ebenso erklärt dieser Geometrieeffekt die unterschiedlichen Ergebnisse durch ^{214}Pb und ^{214}Bi, da die Zählausbeute energieabhängig ist und die beiden ^{214}Pb-Linien dicht beieinander liegen (295 bzw. 352 keV), die von ^{214}Bi jedoch bei 609 keV. Der luftdichte Abschluß der Proben alleine reicht anscheinend nicht aus, es muß zusätzlich sichergestellt werden, daß das ^{222}Rn nicht aus der Fischasche heraus in den darüberliegenden Raum diffundieren kann.

Von den Spektren der Fischproben wurde zusätzlich die γ-Linie bei 661,7 keV von ^{137}Cs ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.7 zu sehen. Unterschiedliche ^{137}Cs-Gehalte werden, ebenso wie beim ^{210}Pb, auf unterschiedliche Ernährungsgewohnheiten der Fische zurückgeführt [42]. Auffällig ist die hohe Aktivität der Sprotten- und der Dorschprobe von 8,2 Bq kg^{-1} bzw. 16,7 Bq kg^{-1}, die beide aus der Arkonasee stammen. Eventuell ist deren Herkunft die Erklärung für die hohen ^{137}Cs-Konzentrationen. Die Aktivitäten der restlichen Fischproben bewegen sich zwischen 0,06 Bq kg^{-1}und 0,7 Bq kg^{-1}, was mit Literaturwerten (0,01-0,2 Bq kg^{-1} [42]) in etwa übereinstimmt. ^{137}Cs-Aktivitäten unterhalb der Nachweisgrenzen, die sich im Bereich von einigen zehn bis 100 μBq kg^{-1} bewegen, lagen in allen Proben aus der Tiefsee vor sowie in Probe 3 (Papageienfisch) und den untersuchten Gräten.

Nr.	Probe	spez. Akt. [Bq kg^{-1}]	EG [Bqkg^{-1}]	NWG [Bqkg^{-1}]	EStU [Bqkg^{-1}]
1	Red Snapper	0,13	0,03	0,07	0,06
2	Rotbarbe	0,12	0,03	0,06	0,05
3	Papageienfisch	n.n.	0,03	-	-
4	Drachenkopf	0,10	0,03	0,06	0,04
5	Dorade	0,06	0,03	0,06	0,04
6	Papageienfisch Gr.	n.n.	0,09	-	-
7	Rotbarbe Gr.	n.n.	0,13	-	-
8	Sprotten	8,16	0,03	0,10	0,74
9	Dorsch	16,74	0,02	0,13	1,51
10	Kabeljau	0,47	0,02	0,05	0,06
11	Miesmuscheln	0,10	0,03	0,08	0,05
12	Kabeljau	0,72	0,02	0,04	0,08
13	Kattfisch	0,29	0,02	0,04	0,04
14	Doggerscharbe	0,26	0,05	0,12	0,10
15	Seeanemone	n.n.	0,25	-	-
16	Seegurke	n.n.	0,16	-	-
17	Seeanemone	n.n.	0,20	-	-
18	Seegurke	n.n.	0,08	-	-
19	Seegurke	n.n.	0,58	-	-
20	Thunfisch	0,18	0,02	0,04	0,04
21	BlueMarlin	0,34	0,01	0,03	0,05
22	BlueMarlin	0,38	0,02	0,04	0,06
23	MahiMahi	0,32	0,02	0,05	0,05
24	MahiMahi	0,33	0,02	0,05	0,06
25	Schwertfisch	0,39	0,02	0,04	0,05
26	Schwertfisch	0,42	0,02	0,04	0,06

Tabelle 2.7: ^{137}Cs-Aktivität in den untersuchten Fischproben; *EG:* Erkennungsgrenze; *NWG:* Nachweisgrenze; *EStU :* erweiterte Standardmeßunsicherheit (k=1,96)

Zusammenfassung

Mit dem benutzten Meßverfahren gelingt der Nachweis von ^{210}Pb in Fischen bei spezifischen Aktivitäten, die oberhalb der erreichbaren Nachweisgrenze von 0,5 Bq kg^{-1} liegen. Sind stark erhöhte Werte zu erwarten, ist eine Quantifizierung gut möglich, für geringere Aktivitäten, die nach Literaturangaben (s. Tabelle 2.1, S. 34) eher den Normalfall darstellen, sind die Nachweisgrenzen zu hoch. Die Bestimmung des ^{226}Ra-Gehaltes kann ab einer spezifischen Aktivität von etwa 1-2 Bq kg^{-1} erfolgen, jedoch muß hierbei die

Probenverpackung sehr sorgfältig erfolgen.

Die Ergebnisse dieses Kapitels lassen sich auf die Untersuchung von anderen Lebensmitteln übertragen, wenn ihr Aschegehalt dem von Fisch vergleichbar ist, da dann eine ähnliche Volumenreduzierung möglich ist. Dies ist bei den meisten Lebensmitteln der Fall [46]. Ausnahmen dabei sind Hülsenfrüchte, Nüsse und Getreide, deren Aschegehalt niedriger ist, so daß hier die Nachweisgrenzen niedriger sein würden. Das Probenvolumen sollte hierbei ein Frischgewicht von 1 kg auf keinen Fall unterschreiten.

2.3.5 Dosimetrie

Um von der spezifischen Aktivität in Lebensmitteln auf die von ihnen verursachte Ingestionsdosis[3] schließen zu können, müssen zunächst Annahmen über die Verzehrsgewohnheiten der betrachteten Bevölkerungsgruppe gemacht werden. Die Höhe des Fischverzehrs hängt ab von den geographischen Begebenheiten und der Verfügbarkeit von anderen Nahrungsmitteln. So wurde in der IAEA-Studie für eine hypothetische Bevölkerungsgruppe des Muroroa Atolls ein Fischverzehr von 144 kg pro Person und Jahr angenommen [34], die Bewohner der Marshall Inseln verzehren bei Nichtverfügbarkeit von importierten Lebensmitteln 33 kg Fisch pro Person und Jahr [26], was vergleichbar mit Angaben über die portugiesische Bevölkerung ist [38]. Die Strahlenschutzverordnung nimmt einen Fischverbrauch von 20 kg pro Person und Jahr an, allerdings Süßwasserfisch, dessen ^{210}Pb-Aktivitäten geringer sein sollten als die untersuchten Fischproben [47].

Die benutzten Dosiskoeffizienten, mit denen man aus einer inkorporierten Aktivität auf die effektive Äquivalentdosis schließen kann, stammen aus Angaben der ICRP (International Commission on Radiation Protection), die wahrscheinlich in der Novellierung der Strahlenschutzverordnung berücksichtigt werden [48]. Für die erwachsene zivile Bevölkerung beträgt hierbei der Dosiskoeffizient für ^{210}Pb bei Ingestion 0,69 μSv Bq^{-1}. Er schließt den Dosisbeitrag durch Tochterkerne, die im Körper gebildet werden, mit ein, also hier auch die Dosis des α-Strahlers ^{210}Po. Ebenso ist der Ingestionsfaktor miteingeschlossen, der angibt, welcher Bruchteil der inkorporierten Aktivität vom Körper aufgenommen wird. Bildet man den Mittelwert der gemessenen spezifischen Aktivitäten und

[3]Die Ingestionsdosis gibt die Höhe der effektiven Äquivalentdosis an, die über die Inkorporation von Radionukliden durch Ingestion zustande kommt. Die effektive Äquivalentdosis wird in Sievert (Sv) gemessen und ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens stochastischer Strahlenschäden.

berücksichtigt bei Meßwerten unterhalb der Erkennungsgrenze stattdessen die Nachweisgrenze, erhält man den Wert 0,7 Bq kg^{-1}, der eine konservative Abschätzung nach oben darstellt. Selbst mit einem vergleichsweise hohen Verzehr von 144 kg Fisch pro Jahr erhielte ein Erwachsener damit nur eine Äquivalentdosis von etwa 0,07 mSv, was verglichen mit der durchschnittlichen jährlichen Äquivalentdosis durch natürliche Quellen von 2,4 mSv gering ist. Es ist daher kaum anzunehmen, daß eine Bevölkerungsgruppe, selbst bei hohem Fischkonsum aus dem im Fisch enthaltenen ^{210}Pb bedenklichen Dosen ausgesetzt wird.

Höhere Dosen sind durch Aufnahme von ^{210}Po zu erwarten. Die ^{210}Po-Aktivitäten wurden in den Fischproben nicht bestimmt, sie sind aber abzuschätzen mit Hilfe von ^{210}Pb/^{210}Po Verhältnissen, die der Literatur entnommen werden können. Sie bewegen sich im Bereich von 0,1 bis 0,94, wobei 0,2 eine sinnvolle Mittelung darstellt [26, 40, 49, 50]. Wenn man aufgrund dieses Wertes eine spezifische ^{210}Po-Aktivität von 3,5 Bq kg^{-1} annimmt, ergibt sich bei einem Fischverzehr von 144 kg und einem Dosiskoeffizienten von 1,20 μSv Bq^{-1} eine effektive Äquivalentdosis von 0,6 mSv, bei 20 kg verzehrtem Fisch entsprechend 0,08 mSv. Durch ^{210}Po ist also durchaus eine über dem Durchschnitt liegende Exposition möglich, die aber noch keine Strahlenschutzmaßnahmen erforderlich macht.

2.4 Aktivitätsbestimmung von ^{210}Pb in Bodenproben

Das Verhalten von Blei im Boden wurde von SCHEFFER [39] behandelt. In der Luft bindet sich Blei vor allem an Partikel mit einem Durchmesser $<1\mu$m [31, 51]. Dabei werden die leichtlöslichen Bleihalogenide zum Teil in schwerlösliche Bleicarbonate, -sulfate und -oxide umgewandelt, bevor sie auf der Bodenoberfläche abgelagert und in bodeneigene Bindungsformen und Verbindungen überführt werden. Im Boden ist Blei dann sehr immobil. Die Löslichkeit und damit auch die Verlagerbarkeit von Blei nimmt dabei erst bei pH-Werten unterhalb von 4-4,5 deutlich zu, ein merklicher Austrag von Blei ist daher nur in stark sauren Böden möglich. Deshalb wird in versauerten Waldböden deutlich mehr Blei von der Vegetation aufgenommen als auf landwirtschaftlich genutzten Böden mit höheren pH-Werten. Ebenso wird die Löslichkeit von dem Gehalt an organischen Substanzen beeinflußt: Bodenproben mit hohen Gehalten an organischen Substanzen weisen eine wesentlich geringere Bleilöslichkeit auf als Proben mit niedrigen Gehalten.

Blei wird im Boden bei pH-Werten >5-5,5 vor allem durch spezifische Adsorptionsprozesse gebunden. Dabei weisen Eisen-, Aluminium- und Mangan-Oxide eine hohe Bindungskapazität für Blei auf, das nur zu geringen Anteilen wieder desorbiert werden kann. Es liegen dann bis zu 85% des Bleis in oxidischer Bindung vor, der in Silicaten gebundene Bleianteil beträgt 1-25%. Bei niedrigeren pH-Werten nimmt der Anteil an unspezifisch adsorbiertem Blei zu, das für Pflanzen verfügbar ist und somit ausgetragen werden kann, und kann bei einem pH-Wert von 3 bis zu 10% erreichen. Gleichzeitig wird das Blei aus der mineralischen Bindung freigesetzt und an organische Substanz gebunden, kann von Pflanzen aufgenommen und mit den Vegetationsresten angereichert werden. Die Bindung von Blei in organischem Material erfolgt dabei durch Bildung unlöslicher metallorganischer Komplexe hoher Stabilität mit im allgemeinen geringer Mobilität.

Durch die geringe Löslichkeit erfolgt in Böden eine Verlagerung und Auswaschung von Blei nur in sehr geringem Maße. Etwa 80% des eingetragenen Bleis sind in den oberen 20 cm im Boden festgelegt und nach 10 Jahren sind noch 99% des zugeführten Bleis in den oberen 50 cm des Bodens gebunden. Das erklärt, warum, wie im Abschnitt 1.3 erwähnt, der atmosphärische Eintrag von ^{210}Pb sich nur in der Deckschicht des Bodens bemerkbar macht.

Aufgrund seiner Immobilität ist die Aufnahme von ^{210}Pb durch Vegetation gering. Die ^{210}Pb-Aktivität in Pflanzen wird daher von der Stärke der trockenen und nassen Depo-

Name	Twenge	Barum	Ricklingen
Standort	52°,29',39"N|9°,44',98"E (Kaltenweide-Twenge; Hannover)	1 km nordöstlich von Bad Bevensen	Hannover; Nähe Ricklinger Friedhof
Nutzung	Acker	Acker	Grünland (Wiese); Friedhof
pH-Wert	4,2-4,7	5,9-6,1	6,3-6,7

Tabelle 2.8: Beschreibung der Bodenprofile (nach [53, 54, 55])

sition von ^{210}Pb auf Blätter bestimmt. Auf Haldenstandorten in Uranabbaugebieten in Sachsen wurde ein mittlerer Transferfaktor von 0,07 für Blätter, Nadeln, Rinde und Holz festgestellt, der unabhängig vom ^{210}Pb-Gehalt des Bodens war [52].

Es wurde in drei Bodenprofilen aus Niedersachsen die ^{210}Pb-Aktivität bestimmt. Angaben zu den Profilen sind in Tabelle 2.8 zusammengefaßt.

2.4.1 Probenvorbereitung

Die Messung der Bodenproben erfolgte ebenfalls gemäß der *Meßanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen* [56]. Die Böden wurden im Trockenschrank bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und auf eine Korngröße von 2 mm gesiebt. Größere Bestandteile wie Äste oder große Steine wurden vorher entfernt.

2.4.2 Probengeometrie

Bei Volumenquellen ab etwa 300 cm^3 ist mit der Marinellibecher-Geometrie die beste Zählausbeute erreichbar [31, 57]. Das verfügbare Probenvolumen war bei allen Proben mehr als ein Liter. Deshalb wurde der Boden in Marinellibecher bis zu einer Füllhöhe von 10 cm gefüllt, was einem Volumen von 850 cm^3 entspricht. Die Schüttdichten lagen dabei zwischen 1,2 und 1,7 g cm^{-3}. Die Marinellibecher wurden durch einem Abstandsring vom Detektor getrennt, um Verschmutzungen oder Beschädigungen des Berylliumfensters durch Unebenheiten an der Unterseite des Marinellibechers zu verhindern (Abbildung 2.23).

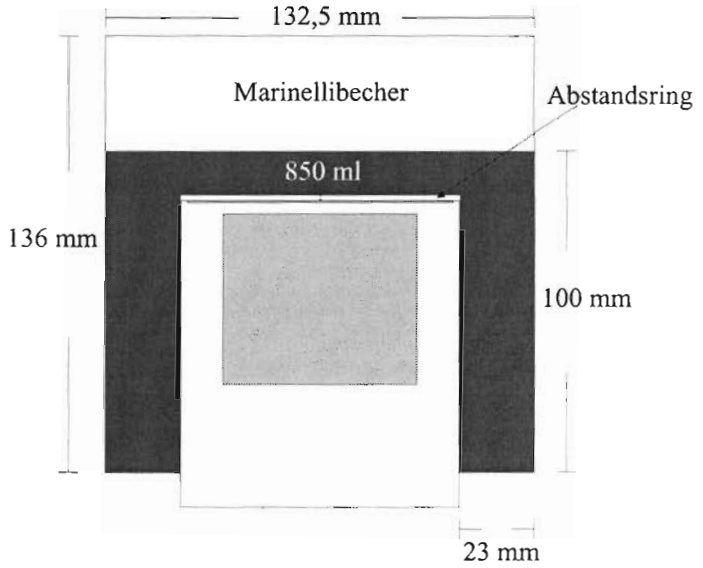


Abbildung 2.23: Geometrie der Marinellibecher

2.4.3 Zählausbeute

Die Zählausbeute wurde mit Bodenstandards für drei verschiedene Schüttdichten bestimmt. Dabei stammten zwei Standards aus dem Bodenprofil Twenge (60-75 cm und

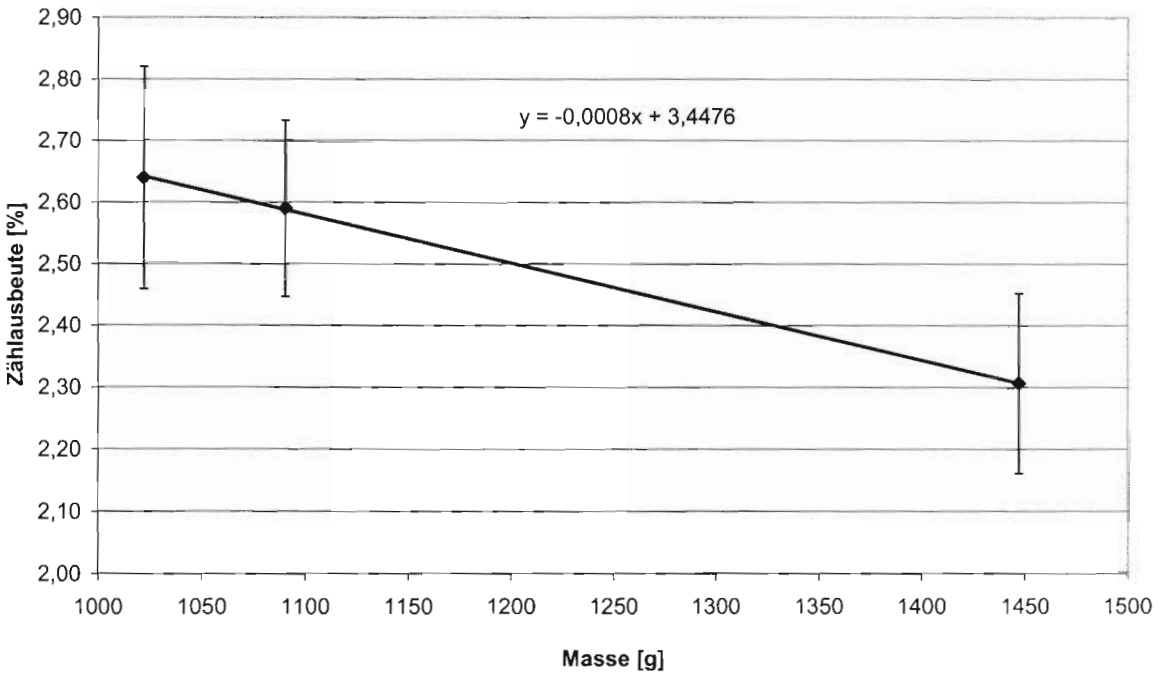


Abbildung 2.24: Zählausbeute für ^{210}Pb bei den Bodenproben

100-125 cm) und einer aus dem von Barum (57-73 cm). Die erhaltenen drei Datenpunkte wurden linear interpoliert (Formel im Diagramm 2.24 ersichtlich), um auch Zählausbeuten für andere Schüttdichten berechnen zu können. Da die relativen Standardabweichungen der Messungen unterhalb von 3% lagen, wurde, wie auch schon bei den Fischproben, der Zählausbeute eine relative Standardabweichung von 5% zugeordnet, um eventuelle Fehler durch die Interpolation abzudecken.

2.4.4 Qualitätssicherung

Um die Genauigkeit der Aktivitätsmessungen am Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie zu überprüfen, nimmt das Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie regelmäßig an Ringversuchen teil. Dabei wird ein Probenmaterial einerseits von einer amtlichen Stelle (z.B. PTB) mit sehr genauen Methoden auf die Aktivität bestimmter Nuklide hin untersucht, andererseits von den teilnehmenden Laboratorien. Durch Vergleich dieser Messungen können systematische Fehler aufgedeckt werden, die sonst unerkannt blieben, deshalb sind diese Qualitätssicherungen zur Überprüfung der eigenen Messungen sehr wichtig.

Es standen zur Überprüfung der Messungen der Bodenproben zwei Proben des BfS (Bundesamt für Strahlenschutz) zur Verfügung. Bei der ersten handelte es sich um einen Ringversuch von 1998, in dem die Aktivitäten verschiedener Nuklide, unter anderem auch ^{210}Pb, von 54 Labors gemessen wurden und dessen Auswertung bereits vorliegt. Es handelt sich um Boden, der vom Flußufer der Mulde in der Nähe der Erzverladestelle Schacht 371 der Wismut GmbH, Sanierungsbetrieb Aue, entnommen wurde, und dessen spezifische ^{226}Ra-Aktivität erfahrungsgemäß zwischen 200 und 300 Bq kg^{-1} liegt[4]. Die Probenvorbereitung bestand aus Trocknung des Bodens bei 80 °C und anschließender Zerkleinerung in einer Scheibenschwingmühle. Der ausgesiebte Anteil mit einer Korngröße kleiner 200 μm wurde homogenisiert [58]. Die Masse der Probe betrug 969 g, so daß die gleichen Geometrie wie bei den zuvor beschriebenen Bodenproben benutzt werden konnte.

Der Mittelwert der teilgenommenen Laboratorien lag bei 190 Bq kg^{-1} mit einer ermittelten relativen Standardabweichung von 27%, also etwa einer erweitertenStandardunsicherheit von $\pm$100 Bq kg^{-1}. Demgegenüber stand der von der PTB ermittelte Vergleichs-

[4]Die Angaben zu spezifischen Aktivität beziehen sich bei Bodenproben stets auf das Trockengewicht

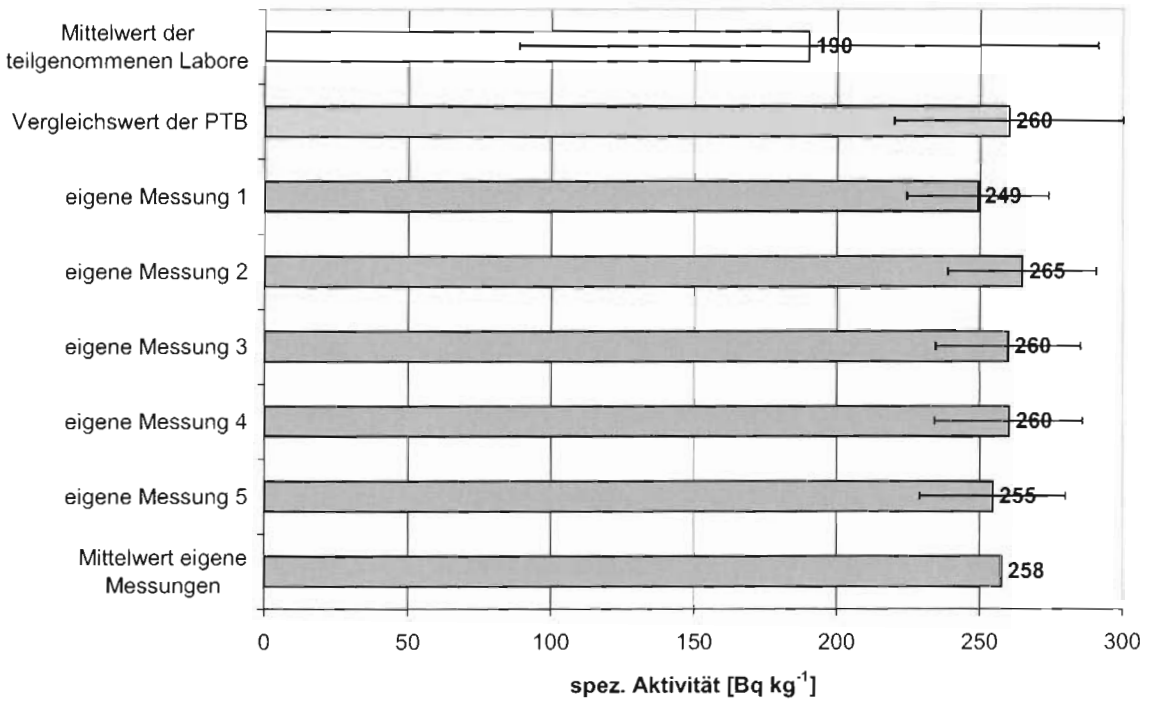


Abbildung 2.25: Ringversuch des BfS zur ^{210}Pb-Aktivitätsmessung in Bodenproben (Proben-Code BfS/ST2.3/Boden/V-98)

wert von 263 Bq kg^{-1} mit einem Vertrauensbereich von ±40 Bq kg^{-1}. Im Bericht zu diesem Ringversuch wird diese Abweichung damit begründet, daß die teilnehmenden Labors nicht die unterschiedliche Dichte der Standardproben und der eigentlichen Probe berücksichtigt haben. Dies wurde in den eigenen Messungen berücksichtigt (s. S. 58), die in Abbildung 2.25 dargestellt und mit den zuvor zitierten Werten verglichen sind. Sie schwanken dabei zwischen 249 Bq kg^{-1} und 265 Bq kg^{-1}, jeweils mit Vertrauensbereichen von etwa ±25 Bq kg^{-1}. Der Mittelwert betrug 258 Bq kg^{-1}, in sehr guter Übereinstimmung mit den Daten der PTB. Die Abweichungen der Einzelmessungen vom PTB-Wert liegen innerhalb der berechneten Vertrauensgrenzen. Dies bestätigt hervorragend das benutzte Meßverfahren, speziell die Art der Ermittelung der Zählausbeute unter Berücksichtigung der Probenmasse.

Die zweite Probe stammt ebenfalls vom BfS. Es handelt sich um Filterschlamm, der entsprechend des oben beschriebenen Verfahrens in einem laufenden Ringversuch von verschiedenen Labors gemessen wird. Bisher liegen daher noch keine Vergleichswerte von der PTB oder anderen Instituten vor. Deshalb werden hier lediglich die eignen Ergebnisse vorgestellt, die im Rahmen des Ringversuches ausgewertet werden: Die Probenmasse

betrug 142,7 g, was bei einer Messung in Marinellibechern eine schlechte Zählausbeute liefern würde. Als Probengeometrie wurde daher die ursprüngliche Verpackung, eine Flasche aus Polyethylen mit einer Füllhöhe von 5 cm, gewählt, was einem Volumen von etwa 140 ml entspricht. Zur Ermittelung der Zählausbeute wurden die bereits hergestellten Bodenstandards in die gleiche Geometrie gebracht und gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 2.26 dargestellt.

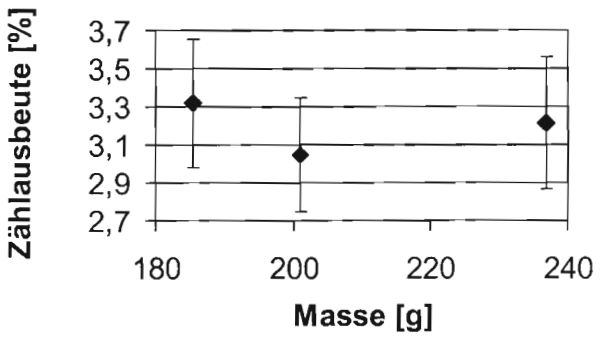


Abbildung 2.26: Zählausbeute bei 46,5 keV für den Filterschlamm

Die relativen Standardabweichungen (etwa 5%) lagen bei diesen Messungen etwas höher als bei den vorherigen Standardmessungen, bedingt durch die geringere Impulszahl wegen des niedrigeren Probenvolumens. Eine Abhängigkeit von der Masse, wie das bei den Boden- und Fischproben der Fall war, ist nicht erkennbar, die Meßwerte stimmen innerhalb ihrer Vertrauensbereiche überein. Daher wurde hier, entgegen der Vorgehensweise bei den anderen Messungen, keine Massenabhängigkeit angenommen, sondern der Mittelwert der drei Meßwerte gebildet (0,032), dem eine relative Standardabweichung von 8% zugeordnet wurde. Möglich ist, daß in der benutzten Geometrie unterschiedliche Dichten die Zählausbeute nicht beeinflussen. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß die Standardabweichung der Messungen zu groß ist, um diesen Einfluß noch erkennen zu können. Wie bei den vorherigen Messungen auch ist jedoch die Standardabweichung der Zählausbeute gegenüber denen der Impulsstatistik vernachlässigbar (s. u.). Die Ergebnisse der durchgeführten Filterschlammessung sind in Tabelle 2.9 zu sehen.

Die erweiterte Gesamtstandardunsicherheit von 22,3 Bq kg^{-1} ist, verglichen mit der gemessenen Aktivität von 60 Bq kg^{-1}, sehr groß. Um einen Eindruck davon zu bekommen, welche Maßnahmen die Standardabweichung senken könnten, sind in der Tabelle 2.9 in der Spalte $u(x) * C_x$ die Terme angegeben, die gemäß Gleichung (B.1) quadratisch addiert die kombinierte Varianz bilden, deren Wurzel die Standardabweichung ist. Dort läßt

Modell der Auswertung: $A = \frac{\frac{N_p}{t_p} - \frac{N_0}{t_0}}{m \cdot I \cdot \varepsilon}$

Meßgröße	Symbol	x (input)	Einheit	u(x)	$u_{rel}(x)$	$u(x)*C_x$
Probennettopeak	N_p	1672,5		164,66	0,09845	9,87376
Probenuntergrund	$N_{p,u}$	12719,5			0	0
Zeit der Probenmessung	t_p	86400	s			0
Nullnettopeak	N_0	2017,3		145,00	0,07237	2,93928
Nulluntergrund	$N_{0,u}$	9648,7			0	0
Zeit der Nullmessung	t_0	257346	s			0
Nachweiswahrscheinlichkeit	ε	0,0319		0,002552	0,08	4,774
Entkommwahrscheinlichkeit	I	0,0424		0	0	0
Trockenmasse	m	0,1427	kg	0	0	0

Aktivität pro Trockenmasse (primäres Meßergebnis)	a	60	Bq kg^{-1}	11,3545	0,19026	
bester Schätzer	z	60	Bq kg^{-1}	11,3545	A ist bester Schätzer	
Erkennungsgrenze	a^*	10	Bq kg^{-1}	Probe enthält Aktivität		
Nachweisgrenze	α^*	24	Bq kg^{-1}			
untere Vertrauensgrenze	α_u	37	Bq kg^{-1}			
obere Vertrauensgrenze	α_o	82	Bq kg^{-1}			

Tabelle 2.9: Berechnung der ^{210}Pb-Aktivität in Filterschlamm

sich ablesen, daß die Unsicherheiten bei der Probenmessung den größten Beitrag hierfür liefern. Selbst wenn die relative Standardabweichung der Zählausbeute auf annähernd Null gesenkt würde, hätte das nur eine Reduzierung der erweiterten Gesamtstandardunsicherheit auf 19,8 Bq kg^{-1} zur Folge. Dies rechtfertigt somit nicht den Aufwand, die Zählausbeute genauer zu bestimmen.

Die Standardabweichung der Probenmessung ließe sich entweder durch ein höheres Probenvolumen reduzieren oder durch eine erheblich längere Meßzeit. Eine Abschätzung, wieviel eine längere Meßzeit verändern würde, kann man gewinnen, wenn man die Werte des Probennettopeaks und des Probenuntergrundes sowie die Meßzeit mit dem gleichen Faktor multipliziert. Würde man die Meßzeit auf zehn Tage um den Faktor zehn verlängern, ergäbe sich mit dieser Abschätzung eine erweiterte Standardmeßunsicherheit von 12,6 Bq kg^{-1}, wobei sich hier nun auch die Genauigkeit der Zählausbeute deutlicher bemerkbar machen würde. Solch eine lange Meßzeit war jedoch im Rahmen dieser Arbeit

nicht möglich. Eine Erhöhung des Probenvolumens dagegen wäre durchaus sinnvoll, wie man bei Vergleich der charakteristischen Grenzen der Messungen des Filterschlamms, der etwa das sechsfache Volumen hatte, mit denen dieser Messung erkennt. Die Materialmenge ist bei einem Ringversuch jedoch vorgegeben. Insgesamt ist es daher nicht möglich, die Standardabweichung erheblich zu reduzieren. Die Auswertung dieses Ringversuches wird zeigen, wie zuverlässig das benutzte Meßverfahren für andere Geometrien ist.

2.4.5 Ergebnisse und Diskussion

Die spezifischen Aktivitäten der drei Bodenprofile sind in Tabelle 2.10 zusammengefaßt und mit den entsprechenden Nachweis- und Vertrauensgrenzen in den Diagrammen 2.27 bis 2.29 graphisch dargestellt. Die Ergebnisse des vorangehenden Abschnitts erlauben es, die Meßwerte als zuverlässig anzunehmen.

Barum			Ricklingen			Twenge		
Tiefe [cm]	spez. Akt. [Bqkg^{-1}]	EStU [Bqkg^{-1}]	Tiefe [cm]	spez. Akt. [Bqkg^{-1}]	EStU [Bqkg^{-1}]	Tiefe [cm]	spez. Akt. [Bqkg^{-1}]	EStU [Bqkg^{-1}]
0-20	36,4	6,6	0-5	35,9	5,4	0-15	13,7	2,5
20-37	36,5	5,6	5-10	33,8	5,3	15-30	14,9	3,2
37-57	35,1	5,7	10-15	33,8	5,5	30-40	10,0	2,3
57-73	37,9	7,7	15-20	34,7	5,6	40-50	5,3	2,0
73-88	35,7	6,2	20-25	32,6	5,6	50-60	7,0	4,0
88-120	27,5	5,4	25-33	35,5	6,5	60-75	7,5	2,0
120-133	31,4	5,2	33-50	33,4	5,6	75-100	5,1	2,0
133-143	16,1	6,1	50-75	22,7	4,8	100-125	7,3	2,1
143-160	13,0	3,2	75-100	21,4	4,4	125-150	10,6	3,2
			120-170	21,0	4,4			

Tabelle 2.10: spezifische ^{210}Pb-Aktivitäten in den untersuchten Bodenproben; *EStU :* erweiterte Standardmeßunsicherheit

Die erreichten erweiterten Standardunsicherheiten 2 bis 7,7 Bq kg^{-1}erlauben eine recht genaue Angabe der gemessenen Aktivitäten.

Allen Profilen gemein ist eine höhere ^{210}Pb-Aktivität in den oberen Bodenschichten. Die hierbei zugrunde liegenden Mechanismen wurden bereits in Kapitel 1 (S. 9 und 18) erläutert.

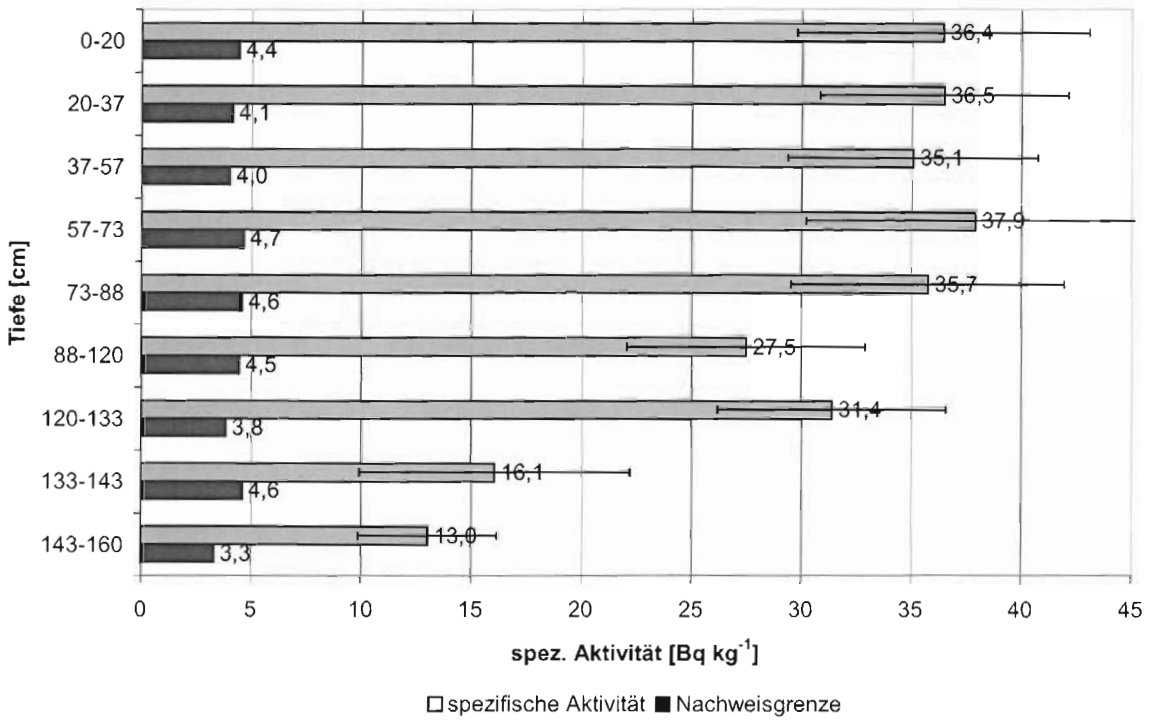


Abbildung 2.27: Spezifische ^{210}Pb-Aktivität im Bodenprofil Barum

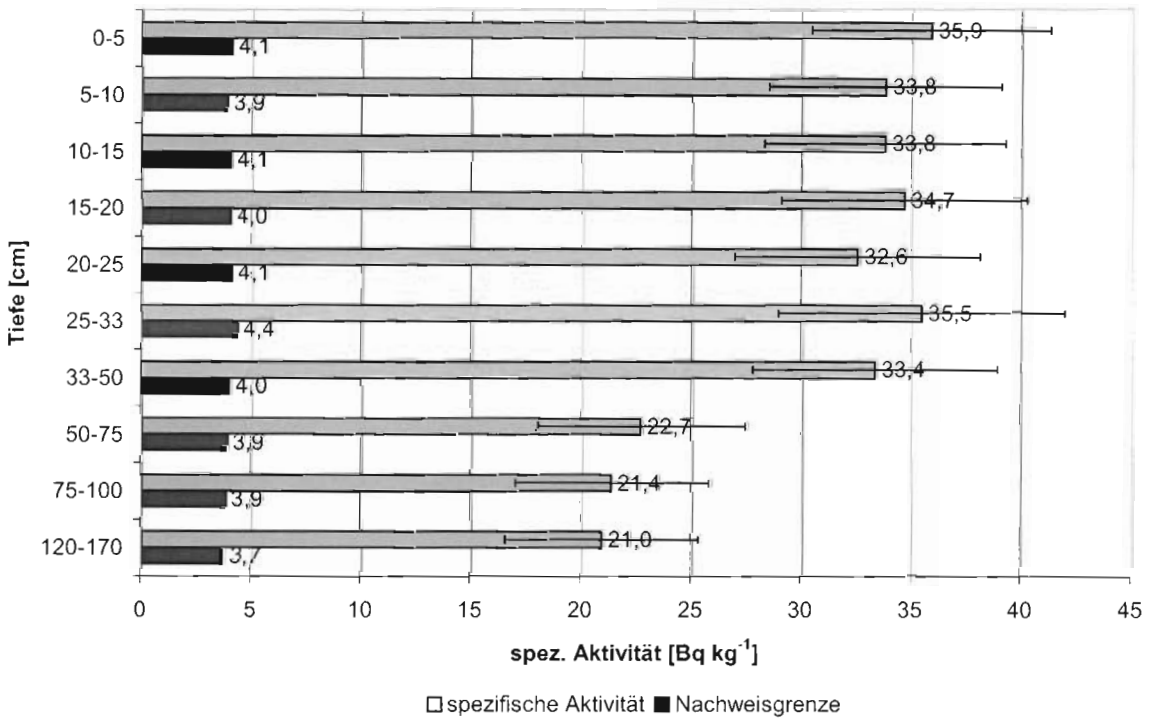


Abbildung 2.28: Spezifische ^{210}Pb-Aktivität im Bodenprofil Ricklingen

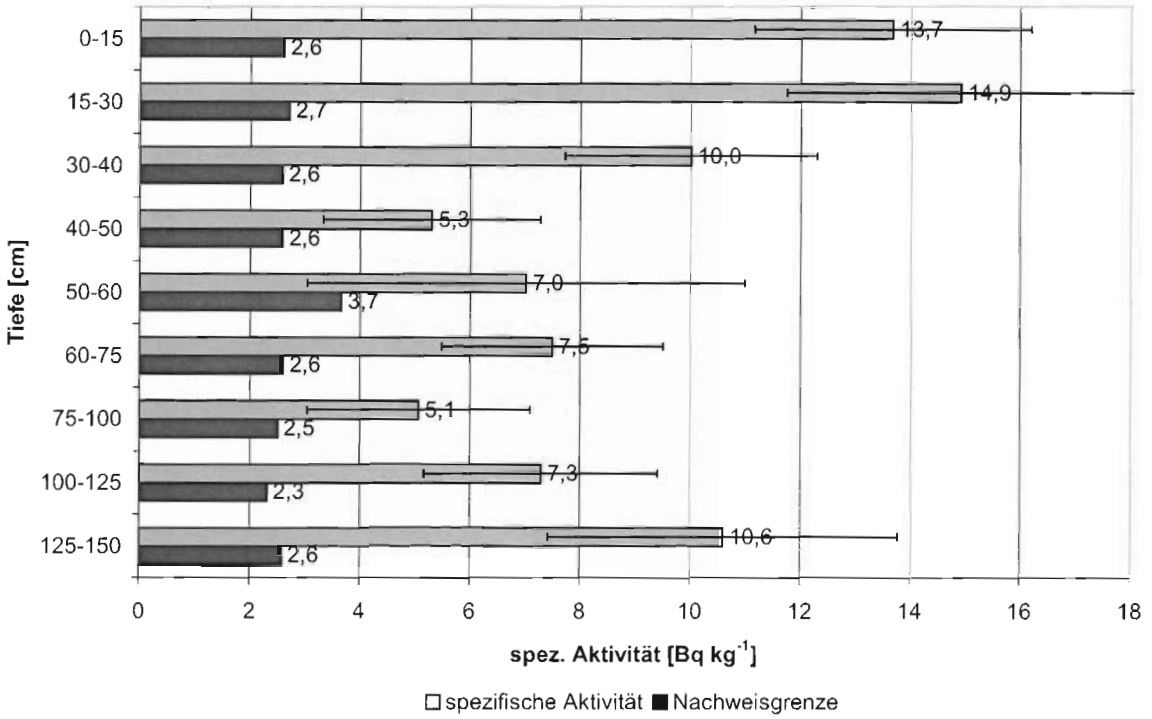


Abbildung 2.29: Spezifische ^{210}Pb-Aktivität im Bodenprofil Twenge

Unterschiedlich ist jedoch der Beginn dieser Verarmungszone. Beim Profil aus Ricklingen fällt der ^{210}Pb-Gehalt ab einer Tiefe von 50 cm auf etwa 65% ab, in Barum ab etwa 90 cm beginnt der Abfall, aber nicht so deutlich wie in Ricklingen, und in 160 cm Tiefe findet sich noch etwa ein Drittel der ^{210}Pb-Aktivität der oberen Bodenschichten. Prinzipiell ähneln sich die beiden Profile jedoch in ihrem ^{210}Pb-Gehalt. Die Tiefenverteilung in der Probe aus Twenge jedoch zeigt keinen so klarer Verlauf: In den oberen 30 cm wurde eine spezifische Aktivität von etwa 14 Bq kg^{-1}gemessen. Zwischen 30 und 125 cm sinkt die Aktivität etwa auf die Hälfte (10 bis 5 Bq kg^{-1}), in der letzten Schicht (125 bis 150 cm) steigt sie noch einmal auf 10,6 Bq kg^{-1}an.

Die Aktivitäten, die in der Probe aus Twenge gemessen wurden, sind deutlich niedriger als die der Proben aus Barum und Ricklingen. Daher sind auch die relativen Standardabweichungen viel höher als bei den anderen beiden Profilen. Möglicherweise ist dies auf den pH-Wert von 4,2 bis 4,7 in Twenge zurückzuführen, der verglichen mit den beiden anderen Proben (5,9 bis 6,7) deutlich niedriger ist. Im Abschnitt 2.4 auf Seite 56 wurde bereits erwähnt, daß Blei bei sinkenden pH-Werten im Boden mobiler wird. Es ist daher anzunehmen, daß in Twenge ein ^{210}Pb-Austrag in erheblichem Maße möglich ist, der in Ricklingen und Barum durch den höheren pH-Wert verhindert wird.

Der auf Seite 18 zitierte Wert von 30 Bq kg^{-1}an ^{210}Pb in tieferen Bodenschichten wurde mit den vorliegenden Messungen nicht bestätigt, die Aktivitäten in Schichten tiefer als ein Meter lagen um 20 Bq kg^{-1} oder deutlich darunter (bis 13 Bq kg^{-1}, wenn man hierbei Twenge nicht berücksichtigt, weil ein ^{210}Pb-Austrag angenommen wird und daher ein Aktivitätsgleichgewicht mit ^{238}U unwahrscheinlich scheint). Entweder wird auch in diesen Profilen ^{210}Pb ausgetragen (oder eines der Zerfallsprodukte innerhalb der Uran-Radium-Reihe), oder der Gehalt an ^{238}U in diesen Proben ist niedriger als der zitierte Wert. Anhaltspunkte hierfür könnte eine Bestimmung der ^{226}Ra-Aktivität, wie es bei den Fischproben geschah, liefern, die aber nicht durchgeführt wurde.

Die Nachweisgrenzen lagen zwischen 2 und 5 Bq kg^{-1} und damit deutlich unterhalb der gemessenen Aktivitäten (bei der Messung von ^{210}Pb in Haldenmaterial wurden Werte von 3 Bq kg^{-1} für die Nachweisgrenze angegeben [52]). Die erreichten Vertrauensgrenzen sind verglichen mit den Meßwerten genügend klein. Das benutzte Meßverfahren ist daher für den Meßzweck sehr gut geeignet.

Kapitel 3

Planung einer Anlage zur Überwachung der Radioaktivität in Luft und Niederschlag

Im zweiten Komplex dieser Arbeit wurde eine Umgebungsüberwachungsanlage geplant, die die Ortsdosisleistung, Aerosolaktivität und Deposition erfassen soll. Ziel ist eine grob zeitaufgelöste Messung der Umweltradioaktivität, die in einem eventuellen Ereignisfall differenziertere Daten liefern kann. Die Anlage wird integriert in eine bereits bestehende meteorologische Meßstation, so daß die meteorologischen Daten, wie Windgeschwindigkeit und -richtung, Temperatur und Niederschlagsmenge als bereits gegeben vorausgesetzt werden können.

3.1 Ortsdosisleistung

Im Rahmen einer Diplomarbeit wurde im Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie bereits eine Ortsdosisleistungssonde in Betrieb genommen und ausführlich beschrieben, so daß die Messung der Ortsdosisleistung hier nicht weiter behandelt wird [59].

3.2 Aerosolgetragene Aktivität

Unter Aerosolen versteht man eine Dispersion fester oder flüssiger Partikel in Luft oder anderen Gasen, wobei mit Partikel eine feste oder flüssige Aggregation von Molekülen im Größenbereich von einigen Moleküldurchmessern bis zu einigen hundert Mikrometern gemeint ist. Für die Größenangaben von Aerosolpartikeln kann man den physikalischen Durchmesser angeben, gebräuchlicher ist jedoch der aerodynamische Durchmesser oder AMAD-Wert (Activity Median Aerodynamic Diameter), der den Durchmesser einer Kugel mit Einheitsdichte, also 1 g cm^{-3}, angibt, die unter gleichen Bedingungen des umgebenden Gases die gleiche stationäre Sinkgeschwindigkeit erreicht wie die untersuchten Aerosolpartikel [60].

Um die aerosolgetragene Radioaktivität zu messen, werden die Aerosole auf einem Filter abgeschieden. Hierbei muß ein geeigneter Meßstandort und eine dem Meßzweck entsprechende Sammelvorrichtung vorhanden sein. Das Filter wird anschließend gepreßt und γ-spektrometrisch untersucht.

3.2.1 Meßstandort

Zur Vermeidung einer Störung des Windfeldes, die die Verteilungen der Aerosole gegenüber den ungestörten Strömungsverhältnissen verändern könnte, sollte die Entfernung zum nächsten Hindernis (Haus, Busch, Baum) von der Probeentnahmestelle mindestens das Zehnfachen der Höhe des Hindernisses betragen. Um auf die Herkunft der Aerosole schließen zu können, müssen an der Probeentnahmestelle Windrichtung und -geschwindigkeit, Lufttemperatur, Luftfeuchte und Niederschlagsmenge gemessen werden [61]. Diese Vorgaben wären an dem vorgesehenen Meßstandort erfüllt.

3.2.2 Luftsammler

Die Aerosolsammlung wird mit einem bereits am Institut vorhanden Gerät erfolgen, dem HVS 1500 der Firma GSM (Abbildung 3.1). Der HVS 1500 besteht aus einem vierstufigen Radialverdichter, der über eine Schlauchleitung (4) mit der Filterkopfeinheit verbunden ist. Die Filterkopfeinheit selber besteht aus dem Vorabscheider mit Filterkopfheizung (2), dem Filterkopf, der Schutzhaube (1) und einem elektrischen Anschlußblock (3) für

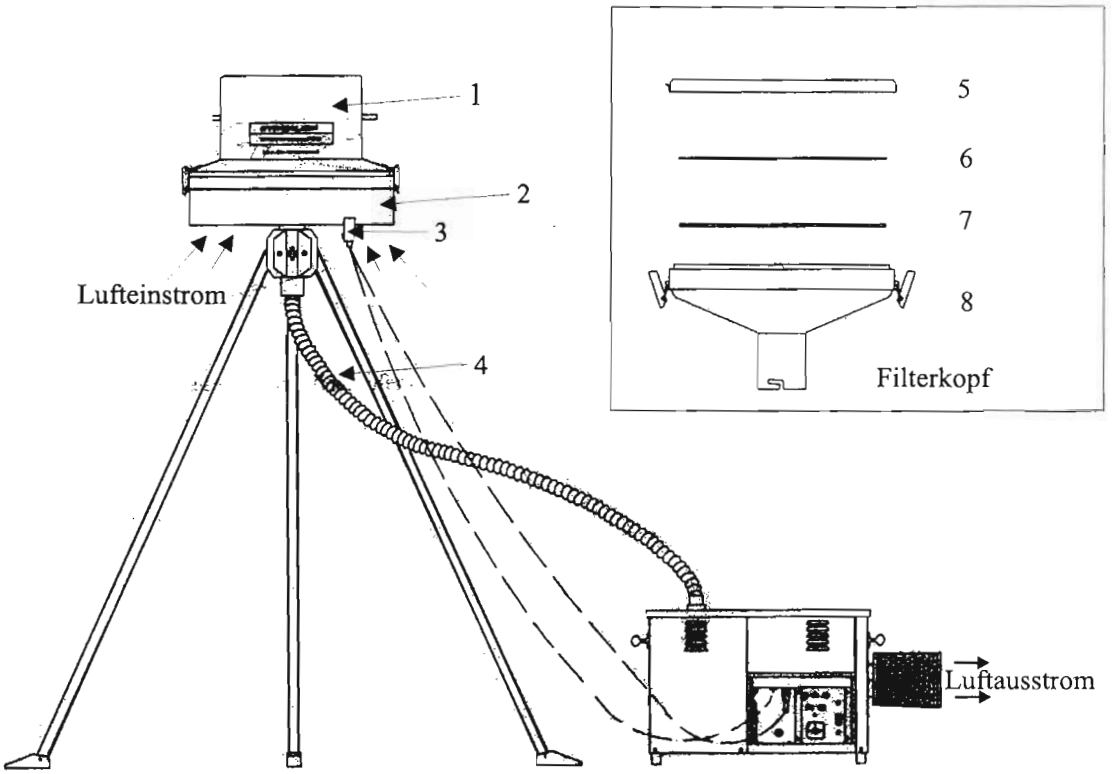


Abbildung 3.1: Staubsammeleinrichtung HVS 1500 (aus [62])

die Beheizung des Filterkopfes und den Meßsensor zur Überwachung der Außentemperatur. Die Beheizung des Filters ist notwendig, da niedergeschlagene Feuchtigkeit den Luftdurchsatz senkt, und erfolgt über einen Heizungsring um den Filterkopf, der elektrisch erhitzt wird. Das Filter (6) liegt, um Beschädigungen zu verhindern, auf einem Stützgitter (7) und wird mit einem Dichtungsring (5) befestigt. Durch den Dichtungsring wird sichergestellt, daß der Leckstrom, der nicht über das Filter fließt, im Vergleich zum Hauptluftstrom vernachlässigbar ist.

Am Radialverdichter werden der Luftdurchsatz, die Druckdifferenz und die Temperatur gemessen und die durchgesetzte Luftmenge wird in Normkubikmetern (Volumen bei 0 °C und 1013 bar) ausgegeben, so daß eine Umrechnung nicht mehr erfolgen muß.

Die Geometrie des Probenkopfes und die Ansauggeschwindigkeit der Luft bestimmen die Größenfraktion der erfaßten Staubteilchen. Es ist praktisch nicht möglich, das als Gesamtstaub bezeichnete Teilchenkollektiv mit einem AMAD-Wert von 0,001 bis 150 μm

zu erfassen, da größere Teilchen den Strömungslinien nicht mehr folgen und entweder gar nicht vom Probenkopf angesaugt oder an Gerätewänden abgeschieden werden. Durch den Gleichrichter (2) und die Ansauggeschwindigkeit der HVS 1500 werden nur Teilchen bis zu einem Durchmesser von etwa 30 μm gesammelt [62]. Da aber die Radioaktivität, die von Teilchen mit einer Größe >10 μm getragen wird, im Vergleich zur gesamten aerosolgetragenen Aktivität vernachlässigbar ist [31, 51], reicht das erfaßte Teilchenkollektiv für eine Messung der Aerosolaktivität aus.

3.2.3 Filter

Da keine Größenklassifizierung der Staubteilchen und keine chemische Weiterverarbeitung oder Veraschung der bestaubten Filter geplant ist, sondern nur γ-Spektrometrie durchgeführt werden soll, bieten sich für die Sammlung handelsübliche Glasfaserfilter an. Sie besitzen einen relativ geringen Strömungswiderstand, der einen hohen Luftdurchsatz ermöglicht. Das Filter der Firma Sartorius, das benutzt werden soll, hat einen Durchmesser von 257 mm, eine Dicke von ungefähr 0,55 mm und einen Abscheidegrad von 99,97% [63], so daß von der auf dem Filter abgeschiedenen Aerosolmenge auf die ursprünglich in der Luft vorhandene Menge rückgerechnet werden kann.

Nach der Bestaubung müssen die Filter durch Knicken in eine reproduzierbare Form gebracht werden. Sie werden dann auf einem Halbleiterdetektor gemessen, die Auswertung erfolgt nuklidspezifisch nach Gammaenergien. Die Zählausbeute dieser Geometrie kann mit Hilfe von Filtern bestimmt werden, auf die eine definierte Menge von Radionukliden aufgebracht wurde. Solche Filter sind entweder fertig zu beziehen oder mit Aktivitätsnormalen selbst herzustellen.

3.2.4 Luftdurchsatz und Nachweisgrenzen

Die durchgesetzte Luftmenge bestimmt neben dem Detektor die Nachweisgrenzen, weshalb ein hoher Luftdurchsatz wünschenswert ist. Um abschätzen zu können, wie hoch der Luftdurchsatz mindestens sein sollte, werden die Nachweisgrenzen für verschiedene Nuklide von drei verschiedenen Meßverfahren verglichen und den entsprechenden Konzentrationen in bodennaher Luft gegenübergestellt (Tabelle 3.2.4). Der Deutsche Wetterdienst (DWD) betreibt einen Staubsammler mit Filtern, die zu 20% aus Glasfaser und zu 80%

aus Cellulose bestehen und die eine Woche lang exponiert werden. Der Luftdurchsatz beträgt bei neu aufgelegten Filtern 160 m^3 h^{-1} und geht zum Ende der Bestaubungszeit auf 145 m^3 h^{-1} zurück. Damit wird ein Luftdurchsatz von bis zu 25 000 m^3 erreicht. Das gepreßte Filter wird auf einem Reinstgermaniumdetektor mit einer Ansprechwahrscheinlichkeit von 40% bezogen auf die 1332 keV γ-Linie des ^{60}Co gemessen [64]. Im Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie wurden bereits zu einem anderen Zweck aerosolgetragene Aktivitäten bestimmt. Der Luftdurchsatz lag dabei bei etwa 12 800 m^3 [31]. Die Physikalisch Technische Bundesanstalt in Braunschweig betreibt einen High Volume Aerosolsammler mit einer Luftdurchsatzrate von 500 bis 1100 m^3 h^{-1}, bei wöchentlichem Filterwechsel erzielt sie damit einen Luftdurchsatz von 100 000 bis 150 000 m^3. Werden die Filter (aus Polycarbonat oder Polypropylen) verascht und 2 bis 5 Tage in einem Low-Level-Gamma-Spektrometer gemessen, liegen die Nachweisgrenzen bei 0,1 bis 0,02 μBq m^{-3}, je nach Nuklid. Bei direkter Messung des gepreßten Filters werden Nachweisgrenzen von 0,5 bis 1 μBq m^{-3} erreicht [65].

Nuklid	Nachweisgrenze [64] [μBq m^{-3}]	Nachweisgrenze [31] [μBq m^{-3}]	Konzentrationen [μBq m^{-3}]
^{7}Be	keine Angaben	85,0	3690 [66]
^{22}Na	keine Angaben	5,7	0,3 [67]
^{40}K	keine Angaben	51	14,1 [67]
^{95}Zr	4,3	15,3	0,05 [23]
^{95}Nb	3,1	9,7	0,07 [23]
^{103}Ru	3,1	10,2	0,1 [23]
^{131}I	5	90,1	<3000 [23]
^{134}Cs	2,7	6,8	0,3 - 1 [23]
^{137}Cs	3	6,9	300 (1970), 1 (1986), $3 \cdot 10^4$ (5/86), 3 (1997) [66, 23]
^{141}Ce	4,9	12,5	keine Angaben
^{144}Ce	21,2	keine Angaben	keine Angaben
^{210}Pb	keine Angaben	230	590 [66]

Tabelle 3.1: Nachweisgrenzen und Konzentrationen einiger Nuklide in bodennaher Luft
[64]: Luftdurchsatz 23 250 m^3 (DWD)
[31]: Luftdurchsatz 12 800 m^3 (Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie)

Die Luftdurchsatzrate des HVS 1500 läßt sich auf einen konstanten Wert einstellen und beträgt bis zu 100 m^3 h^{-1}. Es konnten keine Messungen durchgeführt werden, wie stark

diese Rate bei zunehmender Massenbelegung des Filters zurückgeht, weil der geplante Meßstandort noch nicht zugänglich war und eine Erprobung aufgrund der Lärmbelästigung in der Umgebung des Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie nicht möglich war. Es sollte jedoch bei einer Bestaubungszeit von zwei Wochen durchaus möglich sein, einen Luftdurchsatz um 15 000 m^3 zu erzielen, da hierfür ein durchschnittlicher Luftfluß von 45 m^3h^{-1} nötig ist.

Mit dieser Annahme können mit den vorhandenen Geräten ^{7}Be, ^{131}I und ^{210}Pb, eventuell ^{40}K im Luftstaub nachgewiesen werden. Mit einer Erhöhung des Luftdurchsatzes auf bis zu 150 000 m^3, was mit einem neu anzuschaffenden Gerät unter erheblichem finanziellen Aufwand möglich wäre, könnte man zusätzlich die Nuklide ^{137}Cs und eventuell ^{134}Cs nachweisen. Für den vorgesehenen Meßzweck, der nur eine grobe Routineüberwachung vorsieht, ist deshalb der HVS 1500 geeignet.

3.3 Trockene und nasse Deposition von Radionukliden

Unter Deposition versteht man die Ablagerung auf dem Boden. Dies geschieht auf zwei Wegen: die nasse Deposition erfolgt durch Auswaschen der Aerosole aus der Luft durch Regen (rain-out) oder Schnee (snow-out). Die trockene Deposition erfolgt durch Sedimentation der Aerosole zum Boden hin.

Nasse und trockene Deposition können getrennt erfaßt werden, indem zwei nebeneinander stehende Gefäße mit einem fahrbaren Deckel wechsleweise, je nachdem ob es regnet oder nicht, verschlossen werden. Die Wanne für die trockene Deposition wird mit Wasser bedeckt gehalten, so daß Staub, der sich einmal niedergeschlagen hat, nicht wieder herausgeweht wird. Es ist auch eine Sammlung mit Hilfe von Platten, die mit Vaseline oder ähnlichem Material bestrichenen werden, möglich, aber da die Erfassung der nassen Deposition ohnehin die Weiterverarbeitung von Wasser erfordert, ist es sinnvoll, für die trockene Deposition das gleiche Probenmedium zu benutzen. Wenn möglich sollten beide Wannen von unten bei Bedarf geheizt werden, damit im Winter das Wasser nicht gefriert, aber andererseits auch das Wasser, wenn Heizen nicht notwendig ist, nicht verdampft.

Diese getrennte Sammlung der Deposition hat einerseits den Vorteil, daß man aus dem Depositionspfad auf die Quelle rückschliessen kann. Teilchen, die sich nur bis zur unteren Troposphäre ausgebreitet haben, werden verstärkt trocken deponiert. Teilchen aus der

Stratosphäre jedoch werden in erster Linie über wash-out und rain-out dem Boden zugeführt [68]. Andererseits bedeutet diese Trennung weiteren Arbeitsaufwand, da doppelt so viel Probenmaterial anfällt. Außerdem muß sichergestellt werden, daß die Wanne für die trockene Deposition nicht trockenfällt. Da sich aber der Meßstandort nicht in unmittelbarer Nähe des Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie befindet, ist eine häufige Kontrolle nicht möglich.

Diese Nachteile umgeht man, wenn nur eine Sammelwanne benutzt wird, in der sich trockene und nasse Deposition gemeinsam niederschlagen. Sie sollte aus Edelstahl sein, damit sie gut zu reinigen ist und unter einem Abfluß einen Sammelbehälter aufnehmen, der entsprechend der zu erwartenden Niederschlagsmenge dimensioniert sein muß.
In Hannover beträgt der durchschnittliche Jahresniederschlag 663 mm mit maximalen Monatsmengen von 80 mm [54].

Das Wasser soll einmal monatlich gesammelt werden. Grobe Partikel wie Blätter und Äste müssen entfernt werden. Anschließend wird die Wanne mit Papiertüchern sorgfältig mit entmineralisiertem Wasser ausgewischt, um Ablagerungen an den Gefäßwänden in das Probenvolumen aufzunehmen. Eine Ansäuerung des Wasser mit konzentrierter Salpetersäure (3-5 ml pro Liter Wasser) verhindert ein Abscheiden von Partikeln am Transportgefäß [69]. Anschließend erfolgt eine Eindampfung des Wassers mit einem Rotationsverdampfer auf etwa einen Liter und eine Messung gemeinsam mit den Papiertüchern in einem Marinellibecher auf einem Halbleiterdetektor. Die Probenverarbeitung benötigt hierbei einen nicht unerheblichen Zeitaufwand.

Analog zur durchgesetzten Luftmenge im vorhergehenden Abschnitt bestimmt bei der Depositionsmessung die gesammelte Wassermenge, die zu Sammelfläche proportional ist, die Nachweisgrenzen. Es befindet sich im Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie bereits eine entsprechende Wanne mit einer Fläche von 1 m^3. Dies dürfte ausreichen, um die Nuklide ^{7}Be, ^{210}Pb und ^{40}K nachweisen zu können [69]. Der Nachweis von α-Strahlern wie Plutonium oder Uran ist sehr arbeitsintensiv, da hierfür eine umfangreiche chemische Aufbereitung notwendig ist, und soll nicht erfolgen.

Nuklide verschiedener Herkunft unterscheiden sich nicht nur in ihrer Art der Deposition sondern zeigen auch jeweils einen typischen Jahresgang. An Aerosole aus der Stratosphäre angelagerte Isotope (kosmogene Nuklide und Fallout aus Kernwaffentests) zeigen im Sommer ein deutliches Maximum, wenn der vertikale Luftaustausch besonders stark ausgeprägt ist. Nuklide, die in Bodennähe in die Luft übergehen (z.B. Folgeprodukte von

Radonisotopen und Fallout aus dem Unfall in Tschernobyl) haben dagegen ein Maximum im Winter, wenn besonders häufig Inversionswetterlagen mit geringem Austausch der Luftschichten vorherrschen [68, 70]. Diese Periodizität müßte man mit der beschriebenen Anlage am Beispiel von ^{7}Be (kosmogen) und ^{210}Pb (^{222}Rn-Folgeprodukt) gut beobachten können.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde erstmalig am Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie ein Meßverfahren für den Nachweis von ^{210}Pb in Umweltproben am Beispiel von Boden und Fisch etabliert und mögliche Einflußgrößen auf die Nachweisgrenzen systematisch untersucht.

Der Nachweis von ^{210}Pb in Umweltproben mit der benutzten Meßmethode gestaltet sich bei ausreichendem Probenvolumen zuverlässig und unkompliziert für spezifische Aktivitäten, die 1 Bq kg^{-1} deutlich übersteigen. Dies war bei den Aktivitäten der Bodenproben der Fall, nicht jedoch bei denen der Fischproben. Um die Nachweisgrenzen zu minimieren, wurde eine optimale Probengeometrie gefunden und die Abschirmung des Detektors verbessert. Trotzdem gelang es nicht, die Nachweisgrenze unterhalb von 0,5 Bq kg^{-1} zu senken, so daß die spezifischen Aktivitäten der meisten Fischproben darunter lagen und nicht quantifiziert werden konnten. Die Überlegungen, die in dieser Arbeit zur Untersuchung von Fischproben angestellt wurden, können auf die meisten Lebensmittel übertragen werden, wobei ihr Aschegehalt und das verfügbare Probenvolumen Einfluß auf die Nachweisgrenzen haben. Der Aschegehalt der meisten Lebensmittel ist vergleichbar mit dem von Fisch, so daß eine ähnliche Volumenreduzierung der Probe durch Veraschung erzielt werden kann. Signifikant niedrigere Aschegehalte findet man vor allem in Hülsenfrüchten, Nüssen und Getreide, so daß für diese Proben höhere Nachweisgrenzen zu erwarten sind.

Eine Anlage, wie sie in Kapitel 3 beschrieben wurde, ermöglicht eine Überwachung der Radioaktivität in Luft und Niederschlag, wobei es mit den zu erwartenden Nachweisgrenzen möglich sein sollte, in der Luft die aerosolgetragenen Nuklide ^{7}Be, ^{131}I und ^{210}Pb, sowie in der trockenen und nassen Deposition ^{7}Be, ^{40}K und ^{210}Pb mit ihren typischen Jahresgängen zu messen. Im Anschluß an diese Arbeit kann der Aufbau und die Inbetriebnahme erfolgen.

Anhang A

Differentialgleichung

Es wird zunächst die Lösung der Differentialgleichung

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = \lambda_1 \cdot N_1 - \lambda_2 \cdot N_2 \tag{A.1}$$

hergeleitet, deren Lösung die Anzahl der radioaktiven Tochterkerne angibt, die beim Zerfall einer radioaktiven Mutter entstehen ($1 \xrightarrow{\lambda_1} 2 \xrightarrow{\lambda_2} 3$ mit λ_i: Zerfallskonstante des Kerns i). Dies ist eine gewöhnliche inhomogene lineare Differentialgleichung erster Ordnung. Ihre Lösung läßt sich durch eine Linearkombination aus der Lösung der homogenen Differentialgleichung y_h und einer speziellen Lösung der inhomogenen Gleichung y_i beschreiben [71]:

$$N_2(t) = y_h(t) + C \cdot y_i(t) \tag{A.2}$$

Die homogene Differentialgleichung

$$y_h'(t) + \lambda_2 \cdot y_h(t) = 0 \tag{A.3}$$

hat als Lösung

$$y_h(t) = e^{-\lambda_2 \cdot t} \tag{A.4}$$

Für eine spezielle Lösung der inhomogenen Differentialgleichung setzt man an:

$$y_i(t) = u(t) \cdot y_h(t) \tag{A.5}$$

Einsetzen in Gleichung (A.1) liefert mit Gleichungen (A.3) und (A.2):

$$\begin{aligned} u'(t) \cdot y_h(t) &= \lambda_1 \cdot N_1(t) \\ \Leftrightarrow u'(t) &= \lambda_1 \frac{N_1(0) \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t}}{e^{-\lambda_2 \cdot t}} \\ \Leftrightarrow u(t) &= N_1(0) \frac{\lambda_1}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \left(e^{-(\lambda_1 - \lambda_2) \cdot t} - 1 \right) \quad . \end{aligned} \tag{A.6}$$

Als allgemeine Lösung von Gleichung (A.1) ergibt sich somit

$$N_2(t) = N_1(0) \frac{\lambda_1}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \left(e^{-\lambda_1 \cdot t} - e^{-\lambda_2 \cdot t} \right) + N_2(0) \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t}. \tag{A.7}$$

Wird das Tochternuklid ausschließlich durch den Zerfall seiner Mutter erzeugt, aber auch auf anderem Wege als durch eigenen Zerfall aus dem Kompartiment ausgetragen, so geht Gleichung (A.1) über in

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = \lambda_1 \cdot N_1 - \lambda_2 \cdot N_2 - k \cdot N_2 \ , \tag{A.8}$$

wobei k die Ausfuhrwahrscheinlichkeit auf anderen Pfaden als dem Zerfall angibt. In Gleichung (A.7) muß dann λ_2 durch $\lambda_2 + k$ ersetzt werden.

Will man eine Zerfallsreihe mit mehr als zwei Nukliden beschreiben

$$1 \xrightarrow{\lambda_1} 2 \xrightarrow{\lambda_2} \ldots (N-1) \xrightarrow{\lambda_{N-1}} N(\text{stabil}), \tag{A.9}$$

so werden die Formeln sehr komplex. Nach IVANOVICH [22] ist die Anzahl der Kerne des Nuklids i, wenn zum Zeitpunkt $t = 0$ nur das Mutternuklid und keines der Zerfallprodukte vorhanden ist, gegeben durch

$$N_i(t) = N_1(0) \cdot \left(C_1 e^{-\lambda_1 \cdot t} + C_2 e^{-\lambda_2 \cdot t} + + C_{i-1} e^{-\lambda_{i-1} \cdot t} + C_i e^{-\lambda_i \cdot t} \right) \tag{A.10}$$

mit

$$\begin{aligned}
C_1 &= \frac{\lambda_1}{\lambda_i - \lambda_1} \cdot \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot \frac{\lambda_3}{\lambda_3 - \lambda_1} \cdots\cdots \frac{\lambda_{i-1}}{\lambda_{i-1} - \lambda_1} \\
C_2 &= \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \cdot \frac{\lambda_2}{\lambda_i - \lambda_2} \cdot \frac{\lambda_3}{\lambda_3 - \lambda_2} \cdots\cdots \frac{\lambda_{i-1}}{\lambda_{i-1} - \lambda_2} \\
C_{i-1} &= \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_{i-1}} \cdot \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_{i-1}} \cdot \frac{\lambda_3}{\lambda_3 - \lambda_{i-1}} \cdots\cdots \frac{\lambda_{i-1}}{\lambda_i - \lambda_{i-1}} \\
C_i &= \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_i} \cdot \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_i} \cdot \frac{\lambda_3}{\lambda_3 - \lambda_i} \cdots\cdots \frac{\lambda_{i-1}}{\lambda_{i-1} - \lambda_i}
\end{aligned} \tag{A.11}$$

Existieren zum Zeitpunkt $t = 0$ außer dem Mutternuklid schon andere Nuklide der Zerfallsreihe, so berechnet sich die Anzahl der Kerne des Nuklids i aus einer Summe von verschiedenen Lösungen, die jeweils den Zerfall der bei $t = 0$ vorhandenen Nuklide zu i hin quantifizieren.

Anhang B

Charakteristische Grenzen bei Kernstrahlungsmessungen

Charakteristische Grenzen wie Nachweis-, Erkennungs- und Vertrauensgrenzen sind wichtig, um das Meßergebnis angemessen interpretieren zu können. Bei der Berechnung dieser Grenzen wird nach DIN 25482 Teil 10 vorgegangen [72], die ausführlich von MICHEL und KIRCHHOFF erläutert wurde [73], deren Grundlage die Bayes-Statistik ist.

Dem zu untersuchenden physikalischen Effekt einer gestellten Kernstrahlungs-Meßaufgabe ist eine nichtnegative Meßgröße Y zuzuweisen, deren wahrer Wert den Effekt quantifiziert und den Wert Null annimmt, wenn der Effekt nicht vorliegt. Durch eine Messung wird der Meßgröße Y ein Meßwert y als Schätzer des wahren Wertes η zugewiesen. Dieser ist als primäres Meßergebnis zusammen mit der ihm zugehörigen primären Standardmeßunsicherheit $u(y)$ als primäres vollständiges Meßergebnis für die Meßgröße zu berechnen, und zwar durch Auswertung von Meßdaten und anderer Informationen mittels eines Modells, das alle beteiligten Größen mathematisch miteinander verknüpft. Es gilt dann, die Wahrscheinlichkeitsverteilung zu ermitteln, daß bei einem Meßwert y die Meßgröße Y den wahren Wert η besitzt. Dabei wird diese Wahrscheinlichkeitsverteilung als ein Produkt angesetzt aus einem Daten-Prior und einem Modell-Prior. Der Daten-Prior berücksichtigt nur Informationen, die aus der tatsächlichen Messung hervorgehen, der Modell-Prior enthält alles andere, was über das Experiment bekannt ist. Ist nichts über die Meßmethode bekann, ist der Modell-Prior konstant gleich eins. Bei zählenden Kernstrahlungsmessungen wird für den Modell-Prior üblicherweise eine Stufenfunktion angesetzt, die konstant ist für Meßwerte größer oder gleich Null, für negative Meßwerte aber verschwindet. Nach

dem Prinzip der maximalen Informationsentropie [74] erhält man als gesuchte Wahrscheinlichkeitsverteilung eine Normalverteilung, die mit dem Modell-Prior multipliziert wird. Mit Hilfe der Standardabweichung einer Normalverteilung können dann Quantile k_α festgelegt werden, die als Integralgrenzen eine bestimmte Fläche der Normalverteilung (von $-\infty$ bis k_α schließt die Kurve mit der x-Achse die Fläche α ein) definieren.

In den meisten Fällen ist die Beobachtungszeit t klein gegenüber der Lebensdauer der radioaktiven Kerne ($t \ll \tau = \frac{1}{\lambda}$). Damit geht die Normalverteilung über in die Poisson-Verteilung. Die für diese Rechnungen wichtigste Eigenschaft der Poisson-Verteilung ist, daß sich ihre Standardabweichung als die Wurzel aus der gemessenen Ereigniszahl N berechnet: $u(N) = \sqrt{N}$.

Für die Festlegung der Erkennungsgrenze und Nachweisgrenze ist die Standardmeßunsicherheit der Meßgröße Y als Funktion $\tilde{u}(\eta)$ des wahren Wertes der Meßgröße zu berechnen (auch mit Näherungen). Neben diesen Grenzen sind der beste Schätzwert z und die zugehörige Standardmeßunsicherheit $u(z)$ der Meßgröße zu berechnen, wobei die Kenntnis berücksichtigt wird, daß die Meßgröße nichtnegativ ist.

Die **Erkennungsgrenze** gibt an, ob ein Probeneinfluß erkannt worden ist, wenn man über einem Untergrund mißt. Das primäre Meßergebnis wird mit der Erkennungsgrenze verglichen. Liegt es darüber, ist mit der Wahrscheinlichkeit α kein Probeneinfluß vorhanden. Die **Nachweisgrenze** stellt den wahren Wert der Meßgröße dar, der mit der Wahrscheinlichkeit β mit der Meßanordnung erkannt wird. Die Nachweisgrenze sollte niedriger sein als bekannte Richtwerte, sonst ist das Meßverfahren für den Meßzweck ungeeignet.
Die **Vertrauensgrenzen** schließlich definieren ein Intervall, innerhalb dessen der wahre Wert der Meßgröße mit der Wahrscheinlichkeit 1-γ liegt.

Wird die Meßgröße aus mehreren Ausgangsgrößen berechnet, muß zunächst das Modell festgelegt werden, mit dem die Meßgröße berechnet wird: $y = f(x_1, \ldots, x_m)$

Die kombinierte Varianz (das Quadrat der Standardabweichung) dieser Meßgröße $u^2(y)$ wird dann gemäß dem Fehlerfortpflanzungsgesetz wie folgt berechnet [73]:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^{m} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i) \,. \tag{B.1}$$

Werden Ausgangsgrößen addiert oder subtrahiert ($y = x_1 - x_2$), so werden die Varianzen ebenso addiert:

$$u^2(y) = u^2(x_1) + u^2(x_2) \tag{B.2}$$

Werden sie multipliziert oder dividiert ($y = \frac{x_1 \cdot x_2}{x_3}$), addiert man die relativen Varianzen:

$$u^2(y) = \left(\frac{u^2(x_1)}{x_1^2} + \frac{u^2(x_2)}{x_2^2} + \frac{u^2(x_3)}{x_3^2} \right) \cdot y^2 = \left(\sum_{i=1}^{3} u_{rel}^2(x_i) \right) \cdot y^2 \tag{B.3}$$

Die Varianzen erhält man entweder aus Kenntnissen über das Meßverfahren (zählende Kernstrahlungsmessungen folgen einer Poissonverteilung), aus Informationen aus anderen Quellen, z.B. Unsicherheitsangaben des Herstellers von Aktivitätsnormalen oder von Auswerteprogrammen oder aus Messungen, mit denen man die Standardabweichung experimentell bestimmt.

Ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung des wahren Wertes eine Rechteckfunktion, wie z.B. beim Wiegen mit einer digitalen Waage, so ist die Standardmeßunsicherheit der Meßgröße y

$$u(y) = \frac{a}{\sqrt{3}} \qquad \text{(a: halbe Breite der Rechteckfunktion)}\,. \tag{B.4}$$

B.1 Erkennungsgrenzen

Die Erkennungsgrenze ist derjenige Wert der Meßgröße, der ohne vorhandenen Probeneinfluß nur mit der Wahrscheinlichkeit α überschritten wird. α ist also die Wahrscheinlichkeit dafür, daß man bei einem Meßwert oberhalb der Erkennungsgrenze fälschlicherweise einen Beitrag der Probe annimmt, obwohl keiner vorhanden ist (Fehler 1.Art). Sie wird mit der Standardabweichung des Untergrundes ($\tilde{u}(0)$)berechnet:

$$y^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0) \tag{B.5}$$

$k_{1-\alpha}$ ist das einseitige Quantil der Standardnormalverteilung zur Wahrscheinlichkeit α.

B.2 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenze η^* gibt den wahren Wert η an, den die Meßgröße besitzen muß, um mit der Wahrscheinlichkeit β ein Meßergebnis zu liefern, das unterhalb der Erkennungsgrenze liegt. β ist also die Wahrscheinlichkeit für einen Fehler zweiter Art, daß nämlich trotz Probenbeitrag ein Einfluß der Probe abgelehnt wird. Man berechnet sie iterativ mit Hilfe der Erkennungsgrenze:

$$\eta^* = y^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(\eta^*) \tag{B.6}$$

Um $\tilde{u}(\eta)$ zu berechnen, wenn lediglich $\tilde{u}(0)$, sowie y und das zugeordnete u(y) bekannt sind , reicht meist eine lineare Interpolation aus:

$$\tilde{u}^2(\eta) = \tilde{u}^2(0) + \eta \left(\frac{u^2(y) - \tilde{u}^2(0)}{y} \right) \tag{B.7}$$

Hierbei wird vorausgesetzt, daß ein Probeneinfluß erkannt worden ist, daß also der primäre Meßwert oberhalb der Erkennungsgrenze lag. Andernfalls ist diese Interpolation nicht gültig. Einsetzen von (B.7) in (B.6) und Auflösen nach η^* liefert die Näherung

$$\begin{aligned} \eta^* &= a + \sqrt{a^2 + \left(k_{1-\alpha}^2 - k_{1-\beta}^2\right) \cdot \tilde{u}^2(0)} \\ &= 2a \qquad \text{falls } k_{1-\alpha} = k_{1-\beta}, \text{ wobei} \\ a &= k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0) + \frac{1}{2} \left(\frac{k_{1-\beta}^2}{y} \right) \cdot \left(u^2(y) - \tilde{u}^2(0)\right). \end{aligned} \tag{B.8}$$

B.3 Vertrauensgrenzen

Die obere (η_o) und untere (η_u) Vertrauensgrenze schließen den Vertrauensbereich ein, so daß, wenn ein physikalischer Effekt erkannt worden ist, der wahre Wert der Meßgröße mit der vorzugebenden Wahrscheinlichkeit $1-\gamma$ innerhalb dieses Bereiches liegt. Die Vertrauensgrenzen liegen nicht unbedingt symmetrisch zum Meßwert y, die Wahrscheinlichkeiten für $\eta < y_u$ und $\eta > y_o$ sind jedoch beide gleich $\frac{\gamma}{2}$. Es gelten die Beziehungen

$0 < \eta_u < \eta y_o$. Sie werden berechnet mit Hilfe der dem primären Meßergebnis zugeordneten Standardmeßunsicherheit $u(y)$:

$$\eta_u = y - k_p \cdot u(y) \quad ; \quad p = \omega \cdot (1 - \frac{\gamma}{2}); \tag{B.9}$$

$$\eta_o = y + k_q \cdot u(y) \quad ; \quad q = 1 - \omega \cdot \frac{\gamma}{2}, \quad \text{wobei} \tag{B.10}$$

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{y/u(y)} e^{-\frac{t^2}{2}} dt = \Phi\left(\frac{y}{u(y)}\right) \tag{B.11}$$

Die Verteilungsfunktion der standardisierten Normalverteilung $\Phi(t)$ und ihre Umkehrung $k_p = t$ für $\Phi(t) = p$ liegen in tabellierter Form vor, es gibt aber auch folgende Näherungen:

$$\Phi(t) = 1 - \frac{e^{\left(\frac{-t^2}{2}\right)}}{\sqrt{2\pi}}(a_1\zeta + a_2\zeta^2 + a_3\zeta^3) + \varepsilon \quad ; \tag{B.12}$$

$$\zeta = \frac{1}{1 + a_0 t} \qquad \text{mit } |\varepsilon| < 10^{-5} \text{ und}$$

$$a_0 = 0,33267; \quad a_1 = 0,4361836; \quad a_2 = -0,1201676; \quad a_3 = 0,9372980.$$

Für $t < 0$ folgt $\Phi(t)$ aus der Beziehung $\Phi(t) = 1 - \Phi(-t)$.

Für $0,5 \leq p < 1$ gilt die Näherung

$$k_p = t - \frac{b_0 + b_1 t + b_2 t}{1 + c_1 t + c_2 t^2 + c_3 t^3} + \varepsilon \quad ; \tag{B.13}$$

$$t = \sqrt{-2\ln(1-p)} \qquad \text{mit } |\varepsilon| < 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ und}$$

$$b_0 = 2,515517; \quad b_1 = 0,802853; \quad b_2 = 0,010328;$$

$$c_1 = 1,432788; \quad c_2 = 0,189269; \quad c_3 = 0,001308.$$

Für $0 < p < 0,5$ kann k_p aus der Beziehung $k_p = -k_{1-p}$ berechnet werden.

Ist $y > 2k_{1-\frac{\gamma}{2}} \cdot u(y)$, so kann die Näherung

$$\eta_{o,u} = y \pm k_{1-\frac{\gamma}{2}} \cdot u(y) \tag{B.14}$$

verwendet werden.

B.4 Beurteilung eines Meßergebnisses

Das ermittelte primäre Meßergebnis y für die Meßgröße ist mit der Erkennungsgrenze y^* zu vergleichen. Ist $y > y^*$, so gilt der durch die Meßgröße quantifizierte physikalische Effekt als vorliegend erkannt.

Bei Ermittelung des primären Meßergebnisses wurde noch nicht die Kenntnis benutzt,daß bei zählenden Kernstrahlungsmessungen der wahre Wert der Meßgröße immer nichtnegativ ist. Bei Einbeziehung des zugehörigen Modell-Priors ergibt sich mit ω (siehe Gleichung (B.11)) dann als bester Schätzwert der Meßgröße

$$z = y + \frac{u(y) \cdot e^{\frac{-y^2}{2u^2(y)}}}{\omega \sqrt{2\Pi}} . \tag{B.15}$$

Die zugehörige Standardmeßunsicherheit lautet

$$u(z) = \sqrt{u^2(y) - (z-y) \cdot z} \quad . \tag{B.16}$$

Es gelten die Beziehungen $z \geq y$ und $z \geq 0$ sowie $u(z) \leq u(y)$. Für $y \gg u(y)$ können die Näherungen

$$z = y \quad \text{und} \quad u(z) = u(y). \tag{B.17}$$

benutzt werden.

B.5 Berechnung der charakteristischen Grenzen am Beispiel von zwei Fischproben

Bei den durchgeführten Messungen zur Bestimmung des ^{210}Pb-Gehaltes in Umweltproben ist das Modell, das zur Berechnung des primären Meßergebnisses der spezifischen Aktivität A benutzt wird:

$$A = \frac{\frac{N_p}{t_p} - \frac{N_0}{t_0}}{\varepsilon \cdot I \cdot m} . \tag{B.18}$$

Hierbei bedeuten

A : Aktivität pro Frischgewicht in Bq kg^{-1}

N_p : Anzahl der Zählimpulse im *full energy peak* der Probe

t_p : Dauer der Probenmessung in Sekunden

N_0 : Anzahl der Zählimpulse im *full energy peak* der Nulleffektmessung

t_0 : Dauer der Nulleffektmessung in Sekunden

ε : Zählausbeute

I : Entkommwahrscheinlichkeit

m : Frischgewicht in kg

Die kombinierte Varianz folgt aus Gleichung (B.1):

$$u^2(A) = \frac{(\frac{u(N_p)}{t_p})^2 + (\frac{u(N_0)}{t_0})^2}{(\varepsilon \cdot I \cdot m)^2} + (u_{rel}^2(\varepsilon) + u_{rel}^2(I) + u_{rel}^2(m)) \cdot A^2 \,. \tag{B.19}$$

Weil sich die Zählimpulse in einem *full energy peak* N aus der Differenz zwischen Gesamtfläche $N + N_u$ und berechnetem Untergrund N_u ergeben, erhält man $u(N_p)$ und $u(N_0)$ gemäß Gleichung (B.20).

$$u^2(N) = N + 2 \cdot N_u \tag{B.20}$$

$u_{rel}(\varepsilon)$ enthält die Unsicherheit, die bei der Messung des Standards entsprechend berechnet wird, die vom Hersteller angegebene Unsicherheit der Aktivität in der Standardlösung und zusätzlich gegebenenfalls Unsicherheiten, die durch Interpolationen auftreten. Für $u(m)$ wurde eine Rechteckfunktion als Wahrscheinlichkeitsverteilung des wahren Wertes angenommen, da die Masse auf einer Waage mit digitaler Anzeige gemessen wurde. Die Berechnung erfolgt gemäß Gleichung (B.4). Die Entkommwahrscheinlichkeit I ist hinreichend genau bekannt [17], so daß ihre Unsicherheit vernachlässigt werden kann.

$\tilde{u}(0)$ wurde wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned} \tilde{u}(0) &= \frac{1}{\varepsilon \cdot I \cdot m} \sqrt{\frac{u^2(N_0)}{t_0} \left(\frac{1}{t_p} + \frac{1}{t_0} \right)} \\ &= \frac{u(N_0)}{\varepsilon \cdot I \cdot m} \sqrt{\frac{t_0}{t_p} + 1} \,. \end{aligned} \tag{B.21}$$

Mit $\tilde{u}(0)$ berechnet man die Erkennungsgrenze gemäß Gleichung (B.5).

Setzt man in Gleichung (B.8) die dem Modell entsprechenden Terme ein, erhält man für die Nachweisgrenze α^* folgenden Ausdruck:

$$
\begin{aligned}
a^* &= k_{1-\alpha}\frac{u(N_0)}{\varepsilon\cdot I\cdot m\cdot t_0}\sqrt{\left(\frac{t_0}{t_p}+1\right)}+ \\
&+ \frac{1}{2}\frac{k_{1-\beta}^2}{A}\left(\frac{(\frac{u(N_p)}{t_p})^2+(\frac{u(N_0)}{t_0})^2}{(\varepsilon\cdot I\cdot m)^2}+A^2\left(u_{rel}^2(\varepsilon)+u_{rel}^2(m)\right)-\frac{u^2(N_0)}{(\varepsilon\cdot I\cdot m\cdot t_0)^2}\left(\frac{t_0}{t_p}+1\right)\right) \\
&= \frac{1}{\varepsilon\cdot I\cdot m}\cdot f(N_0,t_0,N_p,t_p,u_{rel}(\varepsilon),u_{rel}(m)) \qquad \text{mit} \qquad \text{(B.22)} \\
f(\ldots) &= \left[k_{1-\alpha}\cdot u(N_0)\sqrt{\left(\frac{1}{t_pt_0}+\frac{1}{t_0^2}\right)}+\frac{k_{1-\beta}^2}{2}\left(\frac{N_p}{t_p}-\frac{N_0}{t_0}\right)\right. \qquad \text{(B.23)} \\
&\left.\left(\frac{(\frac{u(N_p)}{t_p})^2+(\frac{u(N_0)}{t_0})^2}{\left(\frac{N_p}{t_p}-\frac{N_0}{t_0}\right)^2}+u_{rel}^2(\varepsilon)+u_{rel}^2(m)+u^2(N_0)\cdot\left(\frac{1}{t_pt_0}+\frac{1}{t_0^2}\right)\right)\right]
\end{aligned}
$$

Wichtig hierbei ist, daß die Probenmasse bei der Nachweisgrenze im Nenner steht. Wie in Abschnitt 2.3.4 zu sehen ist, wird durch die Ergebnisse bestätigt, daß bei Messungen an Fisch die Masse der bestimmende Faktor für die Nachweisgrenze ist, neben dem die anderen Parameter, die in der Funktion f zusammengefaßt wurden, an Bedeutung verlieren.

Zur Berechnung der Vertrauensgrenzen und des besten Schätzers werden die oben vorgestellten Formeln benutzt.

Im Folgenden sei nun für zwei Fischproben (Seeanemone (*Actiniaria*, Nr.17) und Doggerscharbe(*Hippoglossoides platessoides limandoides*, Nr.14)) die Berechnung der charakteristischen Grenzen exemplarisch dargestellt und diskutiert.

In der Spalte $u(x)\cdot C_x$ finden sich die Beiträge zur Standardabweichung $u(x)$, die gemäß Gleichung (B.1) quadratisch addiert werden. Die restlichen Einträge sind selbsterklärend und können den Gleichungen dieses Abschnitts entnommen werden. Die gefärbten Felder werden für jede Probe entsprechend ausgefüllt, die restlichen Felder bleiben unverändert. Es wurden hier noch keine Rundungen vorgenommen, so daß recht viele Nachkommastellen angegeben sind, die physikalisch nicht unbedingt sinnvoll sind.

Probe	Actiniaria	(17)
Meßtag	11.10.1999	
Probennahme	15.4.1993	
Zerfallszeit	204768000	s
Halbwertzeit	703728000	s

Modell $A=(N_b/t_b-N_0/t_0)/(m*I*E)$								
alpha	0,05		$k_{1\text{-alpha}}$	1,64521144	A/u(A)	11,89798815	zeta	0,201690012
beta	0,05		$k_{1\text{-beta}}$	1,64521144	omega	1		
1 - gamma	0,95		$k_{1\text{-gamma/2}}$	1,96039492	p(omega)	0,975	q(omega)	0,975
		Bq/kg	u(0)	1,355957502	t_p	2,716203031	t_q	2,716203031
			a	2,316789653	k_p	1,960394917	k_q	1,960394917

Meßgröße	Symbol	x (input)	Einheit	u(x)	$u_{rel}(x)$	C_x	$u(x)*C_x$
Probennettopeak	N_p	1929,2		101,0781876	0,052393836	0,013869097	1,401863203
Probenuntergrund	$N_{p,u}$	4143,8			0	0	0
Zeit der Probenmessung	t_p	86400	s			0	0
Nullnettopeak	N_0	2017,3		145,9955479	0,072371758	0,004656338	0,679804637
Nulluntergrund	$N_{0,u}$	9648,7			0	0	0
Zeit der Nullmessung	t_0	257346	s			0	0
Zählausbeute	E	0,1656355		0,008281775	0,05	104,8267509	0,868151565
Entkommwahrscheinlichkeit	I	0,0424		0	0	409,5054553	0
Masse	m	0,118828	kg	0,000561998	0,004729508	146,1190233	0,082118599
Resultate							
Aktivität pro Feuchtmasse	A	21,24310863	Bq/kg	1,78543703	0,084047823		
bester Schätzer	z	21,24310863	Bq/kg	1,78543703	A ist schon bester Schätzer		
Erkennungsgrenze	A*	2,230836794	Bq/kg	Probe enthält Aktivität			
Nachweisgrenze	a*	4,633579306	Bq/kg				
untere Vertrauensgrenze	a_u	17,74294695	Bq/kg				
obere Vertrauensgrenze	a_o	24,74327031	Bq/kg				

Abbildung B.1: Berechnung der charakteristischen Grenzen am Beispiel Actiniaria

Die spezifische ^{210}Pb-Aktivität von Actiniaria (21,1 Bq kg^{-1}) liegt deutlich über der Erkennungsgrenze (2,2 Bq kg^{-1}) und ist höher als in den meisten anderen untersuchten Proben. Das primäre Meßergebnis ist zugleich bester Schätzer, weil die Aktivität mehr als das Vierfache ihrer Standardabweichung beträgt. Der Beitrag der Standardabweichung der Zählausbeute zur Gesamtstandardabweichung ist gegenüber der Varianz der Probennettopeaks gering, wobei mit zunehmender Aktivität der Beitrag wächst und deshalb bei dieser Probe noch relativ hoch, bei den Fischproben jedoch viel geringer ist. Aber selbst bei diesem vergleichsweise hohen Beitrag würde eine genaue Kenntnis der Zählausbeute (rel. Standardunsicherheit $\sim$ Null) nur eine Senkung der Gesamtstandardabweichung von 1,8 auf 1,6 liefern. Um die Aktivität in der Probe genauer bestimmen zu können, ist es daher nicht von großem Nutzen, die Zählausbeute genauer zu messen. Vielmehr müßte der Probenuntergrund verringert werden, der aber nicht beeinflußt werden kann.

Probe	Doggerscharbe (14)	
Meßtag	26.10.1999	
Probennahme	19.8.1994	
Zerfallszeit	163641600	s
Halbwertzeit	703728000	s

	Modell	$A=(N_b/t_b-N_0/t_0)/(m*I*E)$						
alpha	0,05		$k_{1-alpha}$	1,64521144	A/u(A)	0,007277345	zeta	0,997584892
beta	0,05		k_{1-beta}	1,64521144	omega	0,502904885		
1 - gamma	0,95		$k_{1-gamma/2}$	1,96039492	p(omega)	0,509667737	q(omega)	0,987427378
		Bq/kg	u(0)	0,392837784	t_p	1,193877741	t_q	2,958456921
			a	26,52239546	k_p	0,024167449	k_q	2,239606263

Meßgröße	Symbol	x (input)	Einheit	u(x)	$u_{rel}(x)$	C_x	$u(x)*C_x$
Probennettopeak	N_p	678		105,8017013	0,156049707	0,00401805	0,425116553
Probenuntergrund	$N_{p,u}$	5258			0	0	0
Zeit der Probenmessung	t_p	86400	s			0	0
Nullnettopeak	N_0	2017,3		145,9955479	0,072371758	0,001348999	0,196947874
Nulluntergrund	$N_{0,u}$	9648,7			0	0	0
Zeit der Nullmessung	t_0	257346	s			0	0
Zählausbeute	E	0,127283		0,00636415	0,05	0,022799859	0,000145102
Entkommwahrscheinlichkeit	I	0,0424		0	0	0,068444209	0
Masse	m	0,533746	kg	0,000747504	0,001400485	0,005437108	4,06426E-06
			Resultate				
Aktivität pro Feuchtmasse	A	0,003409594	Bq/kg	0,468521686	137,4127494		
bester Schätzer	z	0,375066673	Bq/kg	0,283048381	0,75466151		
Erkennungsgrenze	A*	0,646301216	Bq/kg	es wurde keine Aktivität nachgewiesen			
Nachweisgrenze	a*	53,04479093	Bq/kg				
untere Vertrauensgrenze	a_u	0,368226115	Bq/kg				
obere Vertrauensgrenze	a_o	1,0089836	Bq/kg				

Abbildung B.2: Berechnung der charakteristischen Grenzen am Beispiel Doggerscharbe

Bei der Doggerscharbe wurde kein Probeneinfluß erkannt, weil das primäre Meßergebnis (0,003 Bq kg^{-1}) kleiner als die Erkennungsgrenze (0,6 Bq kg^{-1}) ist. Daher hat der berechnete Wert für die Nachweisgrenze keine Aussagekraft. Bei den Beiträgen zur Gesamtstandardabweichung erkennt man, daß, wie oben bereits erwähnt, bei geringen Aktivitäten der Beitrag der Zählausbeute verschwindend gering wird. An Bedeutung gewinnt dagegen der Nulleffekt, den man eventuell mit geeigneten Maßnahmen weiter reduzieren könnte. Am stärksten ist jedoch auch hier noch der Beitrag des Untergrundes des Probepeaks.

Anhang C

Verwendete Geräte, Software und Standards

Gerät	Typ und Hersteller
HP-Germanium Detektor	GMX-30200-P, Fa. EG&G Ortec, 81677 München
	Kristalldurchmesser: 59,9 mm
	Kristalllänge: 53,5 mm
	Abstand zwischen Endkappe und Kristall: 4 mm
	Dicke des Berylliumfensters: 0,5 mm
	Betriebsspannung: 2500 V
Kammerofen	K 1253, Fa. Heraeus, Hanau
Trockenschrank	UT 6760, Fa. Heraeus, Hanau
Waage	E 12000 S, Fa. Sartorius, Göttingen
Software	**Programm und Hersteller**
Textverarbeitung	LaTeX mit TeXShell (Freeware)
Tabellenkalkulation	Excel 97, Fa. Microsoft
Grafikprogramm	Corel Draw 8, Fa. Microsoft
Spektrenauswertung	GAMMA-W, Dr. Westmeier, 35085 Ebsdorfergrund
radioaktive Standards	**Bezeichnung und Hersteller**
Aktivitätsnormal (flüssig)	Mischlösung 98-QCY48, AEA Technology, 38049 Braunschweig
Aktivitätsnormal (flüssig)	Mischlösung 99-QCYB40, AEA Technology, 38049 Braunschweig

Anhang D

Regeln, Vorschriften und Normen

DIN 25 48210	Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen
	Teil 10: Allgemeine Anwendungen, zum Druck freigegeben
DIN 25 423	Probenahme bei der Radioaktivitätsüberwachung der Luft
	Teil 1: Allgemeine Anforderungen, Juni1997
DIN 25 423	Probenahme bei der Radioaktivitätsüberwachung der Luft
	Teil 3: Probenahmeverfahren, März 1987
VDI 2463	Messen von Partikeln in der Außenluft
	Blatt 1: Übersicht, Januar 1974
VDI 2463	Messen der Massenkonzentration von Partikeln in der Außenluft
	Blatt 2: High Volume Sampler - HV 100, Juli 1977

Anhang E

Benutzte Abkürzungen

a	Jahr
a	primäres Meßergebnis der Aktivität
a^*	Erkennungsgrenze der Aktivität
A	Aktivität
ADC	Analog-Digital-Wandler
α	Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art
α	wahrer Wert der Aktivität
α^*	Nachweisgrenze der Aktivität
α_u	untere Vertrauensgrenze der Aktivität
α_o	obere Vertrauensgrenze der Aktivität
BFA Fischerei	Bundesforschungsanstalt für Fischerei
BfS	Bundesamt für Strahlenschutz
Bq	Becquerel; Einheit der Aktivität (1Bq =1 Kernumwandlung pro Sekunde)
β	Wahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art
c	Lichtgeschwindigkeit
ch	Kanalzahl
d	Tag
eV	Elektronenvolt (1 eV = $1{,}602 \cdot 10^{-19}$J
E	Energie
ε	Zählausbeute
$\Phi(t)$	Verteilungsfunktion der Standardnormalverteilung
Ge(Li)	Lithium.gedrifteter Germaniumdetektor

GfS	Forschungszentrum, Institut fuer Strahlenschutz
GGA	Geowissenschaftliche Gemeinschaftsaufgaben
$1-\gamma$	Vertrauensniveau
h	Stunde
HPGe	Reinstgermaniumdetektor
η	wahrer Wert der Meßgröße Y
η^*	Nachweisgrenze der Meßgröße Y
I	Entkommwahrscheinlichkeit
IAEA	Internationale Atomenergiebehörde
k_α	einseitiges Quantil der Standardnormalverteilung zur Wahrscheinlichkeit α
λ	Zerfallkonstante
m	Masse
min	Minute
N	Anzahl der Zählimpulse oder Anzahl der Atomkerne
NaI(Tl)	Thallium-dotierter Natriumiodid-Szintillationsdetektor
ppm	parts per million
Θ	Streuwinkel
Sv	Einheit der effektiven Äquivalentdosis (1 Sv = 1 J kg^{-1})
σ^2	Varianz
t	Zeit
$T_{1/2}$	Halbwertzeit
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt
R	Zählrate
$u(y)$	Standardmeßunsicherheit der Meßgröße Y zum Meßergebnis y
$\tilde{u}(\eta)$	Standardmeßunsicherheit als Funktion des wahren Wertes der Meßgröße Y
V	Volumen
y	Meßwert
y^*	Erkennungsgrenze des Meßwertes y
Y	Meßgröße
z	bester Schätzwert der Meßgröße

Abbildungsverzeichnis

1.1 Darstellung der Uran-Radium Reihe 5

1.2 Verhalten der Radonzerfallprodukte in der Luft 10

1.3 Ein- und Austrag natürlicher Radionuklide im Ozean 12

2.1 Ausschnitt aus der Nuklidkarte (^{210}Pb) 20

2.2 Wechselwirkungsarten von Photonen mit Materie 22

2.3 Schema der Elektronik eines Halbleiterdetektors 24

2.4 Für die Energiekalibrierung des Detektors benutztes Spektrum 25

2.5 Geometrie des Halbleiterdetektors 26

2.6 Zeitlicher Verlauf der Nullzählrate des Detektors bei 45,6 keV 27

2.7 Spektrum einer ^{88}Y-Quelle 29

2.8 Nulleffekt Spektrum des Halbleiterdetektors 30

2.9 Anordnung der Punktquelle 38

2.10 Zählausbeute einer Punktquelle in Abhängigkeit vom Abstand von der Detektorachse 39

2.11 Zählausbeute einer Punktquelle in Abhängigkeit von der Höhe über dem Berylliumfenster 39

2.12 Theoretische Zählausbeute für eine zylindrische Probe in Abhängigkeit vom Zylinderradius 41

2.13 Geometrie der Petrischalen 42

2.14 Zählausbeute für Fischasche bei 46,5 keV in Abhängigkeit von der Aschemasse 43

2.15 Zählausbeute für Fischasche im Vergleich mit einer Punktquelle 43

2.16 Energieabhängigkeit der Zählausbeute 45

2.17 Nachweisgrenze der spezifischen ^{210}Pb-Aktivität bei Fischproben 47

2.18 Spezifische ^{210}Pb-Aktivität der Fischproben 1 bis 7 48

2.19 Spezifische ^{210}Pb-Aktivität der Fischproben 8 bis 14 48

2.20 Spezifische ^{210}Pb-Aktivität der Fischproben 15 bis 19 49

2.21 Spezifische ^{210}Pb-Aktivität der Fischproben 20 bis 26 49

2.22 Spezifische ^{226}Ra-Aktivität der Tiefseeproben 51

2.23 Geometrie der Marinellibecher 58

2.24 Zählausbeute bei 46,5 keV für die Bodenproben 58

2.25 Ringversuch des BfS zur ^{210}Pb-Aktivitätsmessung in Bodenproben . . . 60

2.26 Zählausbeute bei 46,5 keV für den Filterschlamm 61

2.27 Spezifische ^{210}Pb-Aktivität im Bodenprofil Barum 64

2.28 Spezifische ^{210}Pb-Aktivität im Bodenprofil Ricklingen 64

2.29 Spezifische ^{210}Pb-Aktivität im Bodenprofil Twenge 65

3.1 Staubsammeleinrichtung HVS 1500 69

B.1 Berechnung der charakteristischen Grenzen am Beispiel Actiniaria 87

B.2 Berechnung der charakteristischen Grenzen am Beispiel Doggerscharbe . 88

Tabellenverzeichnis

2.1 Literaturwerte für spezifische ^{210}Pb-Aktivitäten in Fisch 34

2.2 Angaben zu den untersuchten Fischproben 35

2.3 Messung zum Verlust von ^{210}Pb durch den Veraschungsvorgang 36

2.4 Nuklidzusammensetzung der verwendeten Aktivitätsnormalen 44

2.5 Spezifische ^{210}Pb-Aktivität der Fischproben 46

2.6 Spezifische ^{226}Ra-Aktivität der Tiefseeproben 51

2.7 Spezifische ^{137}Cs-Aktivität der Fischproben 53

2.8 Angaben zu den untersuchten Bodenprofilen 57

2.9 Spezifische ^{210}Pb-Aktivität der Filterschlammprobe 62

2.10 Spezifische ^{210}Pb-Aktivität der Bodenproben 63

3.1 Literaturwerte für Nachweisgrenzen und Konzentrationen einiger Nuklide in bodennaher Luft 71

Literaturverzeichnis

[1] A. Siehl. *Grundlagen und geowissenschaftliche Aspekte der natürlichen Radioaktivität.* In A. Siehl, Editor, *Umweltradioaktivität.* Ernst und Sohn Verlag 1996.

[2] J. Kemski, R. Klingel und A. Siehl. *Die terrestrische Strahlung durch natürlich radioaktive Elemente.* In A. Siehl, Editor, *Umweltradioaktivität.* Ernst und Sohn Verlag 1996.

[3] H.-G. Vogt und H. Schultz. *Grundzüge des praktischen Strahlenschutzes.* Carl Hanser Verlag 1992.

[4] G. Pfennig, H. Klewe-Nebenius und W. Seelmann-Eggebert. *Karlsruher Nuklidkarte.* Marktdienste Haberbeck GmbH 1995.

[5] M. Gascoyne. *Geochemistry of the actinides and their daughters.* In M. Ivanovich und R. S. Harmon, Editoren, *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Science.* Oxford Science Publications 1992.

[6] J. Friedrich. *Polonium-210 und Blei-210 im Südpolarmeer: Natürliche Tracer für biologische und hydrographische Prozesse im Oberflächenwasser des Antarktischen Zirkumpolarstroms und des Weddellmeeres.* Berichte zur Polarforschung (235) 1997.

[7] K. Debertin, W. Kolb, U. Lauterbach und W. Peßara. *Umweltradioaktivität - Probleme bei Aktivitätsbestimmungen.* PTB-Bericht Ra-19 1987.

[8] J. K. Osmond und M. Ivanovich. *Uranium-series Mobilization and Surface Hydrology.* In M. Ivanovich und R. S. Harmon, Editoren, *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Science.* Oxford Science Publications 1992.

[9] J. Kemski, R. Klingel und A. Siehl. *Das geogene Radon-Potential.* In A. Siehl, Editor, *Umweltradioaktivität.* Ernst und Sohn Verlag 1996.

[10] B. L. Dickson und G. E. Wheller. *Uranium-series Disequilibrium in exploration Geology.* In M. Ivanovich und R. S. Harmon, Editoren, *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Science.* Oxford Science Publications 1992.

[11] J. K. Cochran. *The oceanic chemistry of the uranium- and thorium-series nuclides.* In M. Ivanovich und R. S. Harmon, Editoren, *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Science.* Oxford Science Publications 1992.

[12] *http://seds.lpl.arizona.edu/nineplanets/nineplanets/earth.html.* Internet.

[13] J. Porstendörfer. *Zur Dynamik von Radon und Folgeprodukten in der freien Atmosphäre und Raumluft.* In A. Siehl, Editor, *Umweltradioaktivität.* Ernst und Sohn Verlag 1996.

[14] C. R. Hill. *^{210}Po in Man.* Nature **5009**, 423–428 (1965).

[15] C.-A. Huh und D. C. Kadko. *Marine Sediments and Sedimentation Processes.* In M. Ivanovich und R. S. Harmon, Editoren, *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Science.* Oxford Science Publications 1992.

[16] *http://planetscapes.com/solar/ang/earth.htm.* Internet.

[17] E. Browne und R. B. Firestone. *Table of Radioactive Isotopes.* John Wiley 1986.

[18] W. R. Schell. *Concentrations, physico-chemical States and Mean Residence Times of ^{210}Pb and ^{210}Po in Marine and Estuarine Waters.* Geochim. Cosmochim. Acta **41**, 1019–1031 (1977).

[19] T. Beasley. *Lead-210 Production by Nuklear Devices: 1946-1958.* Nature **224**, 573 (1969).

[20] L. V. Shannon und R. D. Cherry. *^{210}Po and ^{210}Pb in the Marine Environment.* Geochim. Cosmochim. Acta **34**, 701–711 (1970).

[21] M. P. Bacon et al. *^{210}Pb/ ^{226}Ra and ^{210}Po/ ^{210}Pb Disequilibria in Seawater and Suspended Particulate Matter.* Earth Planet. Sci. Lett. **32**, 277–96 (1976).

[22] M. Ivanovich. *The phenomenon of radioactivity.* In M. Ivanovich und R. S. Harmon, Editoren, *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Science.* Oxford Science Publications 1992.

[23] BMU. *Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung; Jahresbericht 1993.* Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.

[24] W. Jacobi. *Blei-210, Wismut-210, Polonium-210: Natürliche Aktivität, Interne Dosimetrie und Dosisfaktoren bei Ingestion und Inhalation.* Institut für Strahlenschutz; Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH 1979.

[25] R. A. Jeffree et al. *Mechanism for Enhanced Uptake of Radionuklides by Zooplankton in French Polynesian Oligotrophic Waters.* Environ. Sci. Technol. **31**, 2584–2588 (1997).

[26] V. Noshkin und W. Robinson. *Concentration of* ^{210}*Po and* ^{210}*Pb in the Diet at the Marshall Islands.* Sci. Total Environ. **155**, 87–104 (1994).

[27] R. N. Moser. *A Comparison of Methods for the Determination of the Dating-Nuclides* ^{210}*Pb and* ^{226}*Ra* . J. Radioanal. Nucl. Chem. **173**, 283–292 (1993).

[28] G. Yaprak und B. Uysal. *Determination of low level* ^{210}*Pb in tobacco.* J. Radioanal. Nucl. Chem. **229**, 153–155 (1998).

[29] S. R. Joshi und A. Mudroch. *Direct Determination of Geochronologically useful Radionuclides in Sediments by Low-Energy Photon Analysis.* Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **A263**, 529–536 (1988).

[30] K. Debertin und R. G. Helmer. *Gamma- and X-Ray Spectrometry with Semiconductor Detectors.* Elsevier Science Publishers 1988.

[31] J. Holetzeck. *Aufbau und Erprobung eines neuen Emissionsüberwachungssystems für das Isotopenlabor des ZSR.* Diplomarbeit Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie April 1996.

[32] EG&G Ortec. *Solid-State Photon Detector (technische Beschreibung)* 1994.

[33] Dr. Westmeier Gesellschaft für Kernspektrometrie mbH. *Handbuch GAMMA-W (Version 17.18).* 1998.

[34] *The Radiological Situation at the Atolls of Mururoa and Fangataufa.* IAEA 1998.

[35] P. S. Hameed et al. *Bioaccumulation of ^{210}Pb in the Kaveri River Ecosystem, India.* J. Environ. Radioact. **37**, 17–27 (1997).

[36] R. C. Gouvea, P. L. Santos und I. R. Dutra. *^{210}Pb and ^{210}Po Concentrations in some Species of Marine Molluscs.* J. Radioanal. Nucl. Chem. **229**, 153–155 (1998).

[37] M. Fathi und H. Lorenz. *Bindungsformen von Quecksilber, Cadmium und Blei in Biotopen, Verhalten in der Nahrungskette und Vorkommen in Nahrungsmitteln.* Dietrich Reimer Verlag (ZEBS-Berichte 1/1980) 1980.

[38] F. P. Carvalho. *^{210}Po and ^{210}Pb Intake by the Portuguese Population: The Contribution of Seafood in the Dietary Intake of ^{210}Po and ^{210}Pb* . Health Phys. **69**, 469–480 (1995).

[39] F. Scheffer und P. Schachtschabel. *Lehrbuch der Bodenkunde.* Ferdinand Enke Verlag 1989.

[40] R. B. Holtzman. *Concentrations of the Naturally Occurring Radionuclides ^{226}Ra, ^{210}Pb and ^{210}Po in Aquatic Fauna.* Symposium on Radioecology, USAEC pages 535–546 (1969).

[41] R. D. Cherry. *Diet Prediction in Commom Clupeoid Fish Using ^{210}Po Data.* J. Environ. Radioact. **10**, 47–65 (1989).

[42] K. N. Yu et al. *A Study of Radioactivities in Six Types of Fish Consumed in Hong Kong.* Appl. Radiat. Isot. **48**, 515–519 (1996).

[43] P. Germain, G. Leclerc und S. Simon. *Transfer of ^{210}Po into Mytilus edulis (L.) and Fucus vesiculosus (L.) from the baie de Seine (Channel coast of France).* Sci. Total Environ. **164**, 109–123 (1995).

[44] G. Kanisch und A. Krüger. *Meßanleitung für die Überwachung der Radioaktivität in Fisch und Fischerzeugnissen.* In *Meßanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emmissionen aus kerntechnischen Anlagen.* Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit 1998.

[45] V. Storch und U. Welsch. *Systematische Zoologie.* Gustav Fischer Verlag 1997.

[46] B. Boppel et al. *Meßanleitung für die Überwachung der Radioaktivität in Lebensmitteln.* In *Meßanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emmissionen aus kerntechnischen Anlagen.* Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit 1998.

[47] H.-M. Veith, Editor. *Strahlenschutzverordnung.* Bundesanzeiger Verlag 1997.

[48] K. F. Eckerman et al. *ICRP Database of Dose Coefficients: Workers and Members of ehr Public.* 1998.

[49] R. Pentreath. *Radionuclides in Marine Fish.* Oceanogr. Marine Biol. Ann. Rev., **15**, 365–460 (1977).

[50] A. Nevissi und W. Schell. *^{210}Po and ^{238}Pu, ^{240}Pu in biological and water samples from the Bikini and Eniwetok atolls.* Nature **255**, 321–323 (1975).

[51] H. Horn, M. Maqua und H. Bonka. *Nasse und trockene Ablagerung radioaktiver Stoffe auf die Vegetation und den Erdboden.* Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit 1988.

[52] U. Fielitz und A. Reineking. *γ-spektrometrische Bestimmung von ^{210}Pb und ^{226}Ra in Boden und Vegetation aus ehemaligen Uranabbaustätten in Sachsen.* In M. Winter und A. Wicke, Editoren, *Umweltradioaktivität Radioökologie Strahlenwirkungen; 25. Jahrestagung Band I.* Fachverband für Strahlenschutz e. V. 1993.

[53] J. Boess et al. *Böden der östlichen Geest.* Mitteilungen der Deutschen Bodenkundliche Gesellschaft, Exkursionsführer **90**, 203–230 (1999).

[54] J. Schneider. *Böden im Ballungsraum Hannover (engeres Stadtgebiet).* Mitteilungen der Deutschen Bodenkundliche Gesellschaft, Exkursionsführer **90**, 353–373 (1999).

[55] A. Capelle, E. Ahlers und W. Kantor. *Böden an der Peripherie des Ballungsraumes Hannover.* Mitteilungen der Deutschen Bodenkundliche Gesellschaft, Exkursionsführer **90**, 327–351 (1999).

[56] A. Wiechen. *Meßanleitung für die Überwachung der Radioaktivität in Boden.* In *Meßanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emmissionen aus kerntechnischen Anlagen.* Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit 1998.

[57] K. Debertin. *Meßanleitung für die Bestimmung von Gammastrahlen-Emissionsraten mit Germanium-Detektoren.* PTB-Bericht 1980.

[58] U.-K. Schkade, D. Arnold, M. Hartmann und M. Naumann. *Gammaspektrometrische Bestimmung der spezifischen Aktivität natürlicher Radionuklide in Umweltproben.* Bundesamt für Strahlenschutz. Fachbereich ST 1998.

[59] D. Beltz. *Spaltprodukte in der Umgebung von Tschernobyl und die Strahlenexposition der dortigen Bevölkerung.* Diplomarbeit Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie Juli 1998.

[60] DIN 25423. *Probenentnahme bei der Radioaktivitätsüberwachung in der Luft.* Teil 1: Allgemeine Anforderungen 1997.

[61] T. Steinkopff et al. *Repräsentative Aerosolsammlung für die Überwachung der Radioaktivität in der Luft.* In M. Winter und A. Wicke, Editoren, *Umweltradioaktivität Radioökologie Strahlenwirkungen; 25. Jahrestagung Band I.* Fachverband für Strahlenschutz e. V. 1993.

[62] GSM. *HVS 1500 Bedienungsanleitung* 1998.

[63] M. Hamelmann. Firma Sartorius. Persönliche Mitteilung Hannover 2000.

[64] W. Kiesewetter et al. *Meßanleitung für die Überwachung der Radioaktivität in Luft.* In *Meßanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emmissionen aus kerntechnischen Anlagen.* Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit 1998.

[65] H. Wershofen und D. Arnold. *Die Bestimmung von Spuren künstlicher und natürlicher Radionuklide in der bodennahen Luft.* In M. Winter und A. Wicke, Editoren, *Umweltradioaktivität Radioökologie Strahlenwirkungen; 25. Jahrestagung Band I.* Fachverband für Strahlenschutz e. V. 1993.

[66] R. Winkler. *Seasonal Variation of Natural and Artificial Radionuclide Concentrations in Ground-Level Air.* Naturwissenschaften **84**, 535–539 (1997).

[67] W. Kolb. *Aktivitätskonzentrationen von Radionukliden in der bodennahen Luft Norddeutschlands und Nordnorwegens im Zeitraum von 1963 bis 1990.* PTB, Braunschweig und Berlin 1992.

[68] G. Rosner, H. Hötzl und R. Winkler. *Continuous Wet-only and Dry-only Deposition Measurements of ^{137}Cs and ^{7}Be : an Indicator of their Origin.* Appl. Radiat. Isot. **47**, 1135–1139 (1996).

[69] G. Rosner. Persönliche Mitteilung Neuherberg 1999.

[70] H. Bachhuber und K. Bunzl. *Background Levels of Atmospheric Deposition to Ground and Temporal Variation of ^{129}I, ^{127}I, ^{137}Cs and ^{7}Be in e Rural Area of Germany.* J. Environ. Radioact. **16**, 77–89 (1992).

[71] H. Schulz. *Physik mit Bleistift.* Springer-Verlag 1993.

[72] DIN 25482. *Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen.* Teil 10: Allgemeine Anwendungen. Zum Druck freigegeben.

[73] R. Michel und K. Kirchhoff. *Nachweis-, Erkennungs- und Vertrauensgrenzen bei Kernstrahlungsmessungen.* Fachverband für Strahlenschutz e. V., TÜV-Verlag 1999.

[74] E. T. Jaynes. *Papers on probability, statistics and statistical physics.* R. D. Rosenkrantz, Kluwe Publ. 1989.

Danksagung

Während der Durchführung meiner Diplomarbeit waren ausnahmslos alle Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des ZSR immer offen für meine Fragen und haben mir bereitwillig geholfen. Es fällt daher sehr schwer, einzelne hervorzuheben.

Dank gilt jedoch natürlich besonders Herrn Prof. Dr. Michel, der immer ein offenes Ohr für meine Fragen hatte und mir durch seine gute Betreuung und Unterstützung diese Arbeit ermöglicht hat.
Dank an Dr. Wolfgang Botsch, der jederzeit für Diskussionen aller Art, fachlich und weniger fachlich, zu haben war, meine Computer-Probleme immer sofort lösen konnte, und der sicher nicht in geringem Maße zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.
Dank an Dr. Dieter Jakob für die sorgfältige Durchsicht der Manuskripte und die Vermittlung chemischer Grundkenntnisse.
Dank an Rüdiger Sachse, dessen Computer- und Programmierkenntnisse ich mehr als einmal in Anspruch nehmen durfte, und der jederzeit für Probleme aller Art ansprechbar war.
Dank an die Mitarbeiter der Werkstatt, die meine Wünsche schnell umgesetzt und mir immer gern ihr Werkzeug ausgeliehen haben. Nicht zu vergessen der Service des Freitagsgrillens.
Gabriele Erb-Bunnenberg war unersetzlich, wenn es um das Auffinden verschollen oder gar nicht vorhanden geglaubter Geräte ging.
Dank an Jan Vahlbruch und Uta Weiland für's Korrekturlesen und viele wertvolle Tips.
Dank an Dr. Axel Suckow (GGA), Dr. Raimund Winkler (GfS) und Herrn Kanisch (BFA Fischerei) für ihre Unterstützung.
Bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Biophysik möchte ich mich für die herzliche Gastfreundschaft bedanken, aber ganz besonders bei Melanie Steffens, ohne deren moralische Unterstützung ich die letzten drei Wochen dieser Arbeit mit Sicherheit deutlich schlechter überstanden hätte.
Dank an Michaela Malec und Uta Weiland für diverse Lern- und Mensatreffs.
Dank an Antje Frey für ihr Wissen über Meeresgetier.

Und an alle, die nun nicht einzeln erwähnt wurden:

Danke, Danke, Danke!!

Selbständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln erstellt zu haben.

Hannover, Mai 2000

(Cristina Figl)