

ENTRIA-Arbeitsbericht-08

„Einfluss der Speziation auf die Radionuklidaufnahme von Pflanzen“

Transversalprojekt 4:
Interdisziplinäre Risikoforschung

Autor: Frank Tawussi
Institut für Radioökologie und Strahlenschutz
Leibniz Universität Hannover

Einfluss der Speziation auf die Radionuklidaufnahme von Pflanzen

Von der Fakultät für Mathematik und Physik
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

M.Sc. Frank Tawussi

2017

Referent: Prof. Dr. C. Walther
Korreferent: Prof. Dr. G. Steinhauser
Tag der Promotion: 25.01.2017

Kurzzusammenfassung

Die Pflanzenverfügbarkeit und -aufnahme von Radionukliden ist von diversen Faktoren abhängig. Das Verständnis der chemischen und physikalischen Prozesse dient als Grundlage für den Eintrag in die verschiedenen Pflanzenteile und letztlich für die Abschätzung der Ingestionsdosis nach Verzehr der Pflanzen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Radionuklidaufnahme von Erbsen- (*Pisum sativum*), Paprika- (*Capsicum annuum*) und Kartoffelpflanzen (*Solanum tuberosum*) bei geringen Radionuklidkonzentrationen von 10^{-5} bis 10^{-7} mol L⁻¹ für Uran und von 10^{-7} bis 10^{-9} mol L⁻¹ für Plutonium in flüssigem Nährmedium untersucht. Hierbei lag ein besonderes Augenmerk auf der in Lösung vorliegenden Speziation der Radionuklide, die mit verschiedenen Methoden wie zeitaufgelöster Laser-Fluoreszenz-Spektroskopie (TRLFS), Kapillarelektrophorese-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (CE-ICP-MS) sowie theoretischer Speziationsberechnung mittels PHREEQC bestimmt wurde.

Da die Speziation, die Löslichkeit und damit die Pflanzenverfügbarkeit der Radionuklide besonders vom pH-Wert und vom Redoxpotential der Lösung abhängen, wurden diese Parameter regelmäßig kontrolliert. Während das Redoxpotential innerhalb des Kontaminationszeitraums keine signifikanten Schwankungen zeigte, wies der pH-Wert je nach Pflanzenart charakteristische Veränderungen auf. Der gelöste Anteil der Radionuklidkonzentration korrelierte besonders bei den Kartoffelpflanzen mit den Änderungen des pH-Werts. Insbesondere in den Wurzeln wurden hohe Werte der jeweiligen Radionuklide (10 % bis 50 % der zugefügten Gesamtmenge) gemessen. Neben einer Aufnahme in die Wurzeln besteht die Möglichkeit einer Adsorption der Radionuklide an der äußeren Wurzeloberfläche. Für die Kartoffelknollen lag der Transferfaktor, der das Pu-Aufnahmeverhältnis von der Nährlösung in die Pflanzenteile (Trockenmasse) beschreibt, je nach Pu-Anfangskonzentration zwischen 0,03 und 0,80 (Bq kg⁻¹ / Bq L⁻¹). Der Zusatz des Komplexbildners EDTA (10^{-4} mol L⁻¹) in der Nährlösung erhöhte den Eintrag des Plutoniums in die Kartoffelknollen um 58 % und in die Stängel/Blätter um 155 %. Auf Basis des gemessenen Plutoniumeintrags in die Knollen wurde eine exemplarische Abschätzung der Ingestionsdosis durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigen zum einen, dass bei geringen Radionuklidkonzentrationen der Einfluss der von den Pflanzen ausgeschiedenen Substanzen eine wichtige Rolle bei der Verfügbarkeit der Radionuklide spielt. Zum anderen wird deutlich, dass Plutonium selbst in geringen Konzentrationen im für die Ingestionsdosis nicht zu unterschätzendem Maße von den Pflanzenwurzeln aufgenommen und in verschiedenen Pflanzenteilen akkumuliert wird. Die Arbeit leistet einen Beitrag zum Verständnis der Wechselwirkung zwischen Pflanzen und der Verfügbarkeit von Radionukliden und soll einen Anstoß für intensivere Untersuchungen der komplexen Aufnahme- und Akkumulationsprozesse von Radionukliden in Pflanzen geben.

Schlagnworte: Plutonium, Speziation, Pflanzenaufnahme, Ingestionsdosis

Abstract

The bioavailability for plants and uptake of radionuclides depend on various factors. The knowledge of the chemical and physical processes serves as basis for the transfer to different plant parts and finally for the estimation of the ingestion dose after consumption by man. Within the scope of the present work, the uptake of radionuclides was investigated in pea plants (*Pisum sativum*), paprika plants (*Capsicum annuum*) and potato plants (*Solanum tuberosum*) at low concentration (10^{-5} to 10^{-7} mol l⁻¹ for uranium and 10^{-7} to 10^{-9} mol l⁻¹ for plutonium) in hydroponic solution. Particular attention was paid to the speciation of radionuclides within the solution which was measured by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS), capillary electrophoresis coupled to inductively-coupled-plasma mass-spectrometry (CE-ICP-MS), and theoretically calculated by the speciation code PHREEQC.

The speciation, the solubility and therefore the plant availability of radionuclides mainly depend on the pH value and the redox potential of the solution. These parameters were monitored regularly. During the contamination period, the redox potential did not change significantly. In contrast, the pH value showed characteristic changes depending on plants species. Especially in case of potato plants, the dissolved radionuclide fraction correlated with the changes of the pH value. In the plant roots, high amounts of radionuclides (10 % to 50 % of the added total quantity) were measured. Besides the uptake in the roots, the radionuclides can also adsorb to the exterior root surface. The transfer factor, which describes the Pu uptake ratio from the nutrient solution into the plant parts (dry mass), showed for the potato tubers values between 0.03 and 0.80 (Bq kg⁻¹ / Bq l⁻¹), depending on the initial Pu concentration. In addition of the complexing agent EDTA in solution (10^{-4} mol l⁻¹), the plutonium uptake increases up to 58 % in tubers and up to 155 % in shoots/leaves. An exemplary estimation of the ingestion dose was calculated on basis of the measured plutonium concentration in tubers.

The results show that excreted substances by plants affect bioavailability of radionuclides at low concentration, on the one hand. On the other hand, the uptake of plutonium by roots and the accumulation in different plant parts can lead to non-negligible ingestion doses, even at low concentration. The present work contributes to the basic understanding how plant induced effects on nutrient solution influence bioavailability of radionuclides and fosters the need for more detailed investigations of the complex uptake and accumulation processes of radionuclides into plants.

Keywords: plutonium, speciation, plant uptake, ingestion dose

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	III
Abstract	V
Abkürzungsverzeichnis	XI
Über die Forschungsplattform ENTRIA	XIII
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Radionuklide in der Umwelt und chemisches Verhalten von Actiniden .	5
2.2 Ein kurzer Überblick zur Redoxchemie von Plutonium	7
2.2.1 Oxidationsstufen und Struktur der Pu-Ionen	7
2.2.2 Speziation und Löslichkeit von Plutonium bei unterschiedlichen pH-Werten	9
2.2.3 Bildung von Komplexen mit Oxoanionen	12
2.2.4 Bildung von Komplexen mit organischen Liganden	13
2.3 Die aquatische Chemie von Uran	15
2.4 Transferfaktor Boden – Pflanze	17
2.5 Parameter für den oxidativen Stress von Pflanzen	18
3 Verwendete Messmethoden	19
3.1 Methoden zur Speziationsbestimmung	19
3.1.1 Zeitaufgelöste Laser-Fluoreszenz-Spektroskopie (TRLFS)	19
3.1.2 UV-Vis-NIR-Spektroskopie	20
3.1.3 Kapillarelektrophorese (CE)	20
3.1.4 Theoretische Speziationsberechnung	22
3.2 Methoden zur Konzentrationsbestimmung und Charakterisierung der Nährlösung	22
3.2.1 Optische Emissionsspektrometrie und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, ICP-MS)	22
3.2.2 Messung des pH-Werts und des Redoxpotentials (Eh)	23
3.2.3 Alphaspektrometrie	23
3.2.4 Epifluoreszenz-Mikroskopie	24
3.2.5 Histochemische Untersuchung	24

4	Vorbereitungen der Versuche	25
4.1	Herstellung der Nährlösung und allgemeine Informationen zur Aufzucht	26
4.1.1	Aufzucht von <i>Pisum sativum</i> L. (Erbsenpflanzen)	27
4.1.2	Aufzucht von <i>Capsicum annuum</i> L. (Paprikapflanzen)	27
4.1.3	Aufzucht von <i>Solanum tuberosum</i> L. (Kartoffelpflanzen)	28
4.2	Herstellung der Radionuklidlösungen	28
4.2.1	Herstellung der Uran-Lösungen	28
4.2.2	Herstellung der Plutonium-242-Lösungen	29
4.2.3	Herstellung der Plutonium-238-Lösungen	31
4.3	Probenvorbereitung für verschiedene Messungen	32
4.3.1	Probenpräparation der U-Pflanzenteile für die ICP-OES	34
4.3.2	Probenpräparation der Pu-Pflanzenteile für die Alphaspektrometrie	34
4.3.3	Probenpräparation für die Detektion von Stickstoffoxid (NO) mittels Epifluoreszenz-Mikroskopie	35
4.3.4	Probenpräparation für die Detektion von Wasserstoffperoxid (H ₂ O ₂) mittels Epifluoreszenz-Mikroskopie	36
4.3.5	Probenpräparation für die histochemischen Untersuchungen von Wasserstoffperoxid (H ₂ O ₂), Superoxidradikal (O ₂ ^{•-}), Lipidperoxidation (LP) und Wurzelzellmembranintegrität (PMI)	36
4.3.6	Messung des Chlorophyll- und Carotinoidgehalts in den Blättern	37
5	Ergebnisse der Versuche	39
5.1	Einfluss von Uran in Konzentrationen von 25 µM und 50 µM auf <i>Pisum sativum</i> L.	39
5.1.1	Bestimmung der Uranspezies mittels TRLFS	40
5.1.2	Visuelle Symptome und Nährlösungsverbrauch	42
5.1.3	Uran und weitere Elemente in verschiedenen Pflanzenteilen	43
5.1.4	Chlorophyll- und Carotinoidgehalt der Blätter	46
5.1.5	Stickoxid- (NO) und Wasserstoffperoxidbestimmung (H ₂ O ₂) mittels Epifluoreszenzmikroskopie	46
5.1.6	Histochemische Untersuchung des Wasserstoffperoxid- und Superoxidradikalgehalts sowie der Lipidperoxidation und Wurzelzellmembran	48
5.2	Einfluss von Uran in Konzentrationen von 10 ⁻⁷ M auf <i>Pisum sativum</i> L. und <i>Capsicum annuum</i> L.	48
5.2.1	pH-Wert und Redoxpotential der Nährlösung	49
5.2.2	Uran in der Nährlösung	50
5.2.3	Urangehalt und Uraneinfluss auf andere Elemente in verschiedenen Pflanzenteilen	51

5.2.4	Chlorophyll- und Carotinoidgehalt der Blätter	53
5.3	Aufnahme von Pu-242 (10^{-7} M) in <i>Solanum tuberosum</i> L. und <i>Pisum sativum</i> L.	55
5.3.1	pH-Wert und Redoxpotential der Nährlösung	55
5.3.2	Plutonium in der Nährlösung	56
5.3.3	Plutonium und weitere Elemente in verschiedenen Pflanzenteilen	60
5.3.4	Epifluoreszenzmikroskopische und Histochemische Untersuchungen des Stickoxid-, Wasserstoffperoxid- und Superoxidradikalgehalts sowie der Lipidperoxidation	61
5.4	Aufnahme von Pu-238 (10^{-9} M) in <i>S. tuberosum</i> L.	64
5.4.1	pH-Wert und Redoxpotential der Nährlösung	65
5.4.2	Pu-238 in der Nährlösung	66
5.4.3	Pu-238 in den Pflanzenteilen der <i>S. tuberosum</i> L.	68
6	Diskussion der Ergebnisse	71
6.1	Vergleich der Ergebnisse	71
6.1.1	Vergleich der Radionuklidkonzentration in Lösung	71
6.1.2	Vergleich der Radionuklidspeziation in Lösung	73
6.1.3	Einfluss der Radionuklide auf die Pflanzen	76
6.2	Aufnahme von Plutonium in Pflanzenteile und exemplarische Abschätzung der Ingestionsdosis	82
6.2.1	Aufnahme von Plutonium in die Pflanzenteile der <i>S. tuberosum</i> .	82
6.2.2	Exemplarische Abschätzung der Ingestionsdosis	85
7	Zusammenfassung und Ausblick	91
A	Tabellen mit Messwerten	95
B	Abbildungen mit weiteren Ergebnissen	113
C	Zusammensetzung verschiedener Lösungen und Tabellen mit Koeffizienten	125
D	Angaben zur verwendeten Software und Geräten	129
E	Massenwirkungsgesetz, pH-Wert und Redoxpotential	131
	Abbildungsverzeichnis	133
	Tabellenverzeichnis	135
	Literaturverzeichnis	137

Inhaltsverzeichnis

Wissenschaftlicher Werdegang	150
Publikationsliste	151
Vorträge & Poster	151

Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr
A_0	Anfangsaktivität
a_{e^-}	Aktivität der Elektronen
a_{H^+}	Aktivität der H^+ -Ionen
a_w	Aktivität des Wassers
(am)	amorph vorliegend
(aq)	aquatisch, in Wasser gelöst vorliegend
a.u.	willkürliche Einheit, <i>arbitrary unit</i>
BfS	Bundesamt für Strahlenschutz
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
Bq	Becquerel, Zerfälle pro Sekunde, s^{-1}
c	Konzentration
(coll)	als Kolloid vorliegend
cps	Zählimpulse pro Sekunde, <i>counts per second</i>
(cr)	kristallin vorliegend
DWR	Druckwasserreaktor
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
Eh	Redoxpotential (in Volt), $E_h = 0,059 \cdot pe$
FM	Frischmasse
g	Mittlere Erdbeschleunigung (Zentrifugieren)
(hyd)	hydratisiert vorliegend
hPa	Hektopascal, $1 \text{ hPa} = 100 \text{ Pa} = 1 \text{ mbar}$
I	Ionenstärke (in mol L^{-1})
IRS	Institut für Radioökologie und Strahlenschutz
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KIT-INE	Karlsruher Institut für Technologie - Institut für Nukleare Entsorgung
L.	Botanische Nomenklatur nach Linné
L, l	Liter

Inhaltsverzeichnis

(l)	liquid, flüssig vorliegend
lx	Lux
M	$M = \text{mol L}^{-1}$ (Mol pro Liter), Einheit der Konzentration
m	Masse
μg	Mikrogramm, 10^{-6} g
MeV	Megaelektronenvolt, $1 \text{ MeV} = 1,6 \cdot 10^{-13}$ Joule
μM	$\mu\text{M} = 10^{-6} \text{ M} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
mV	Millivolt, 10^{-3} V
mSv	Millisievert
NEA	Nuclear Energy Agency
ng	Nanogramm, 10^{-9} g
nM	$\text{nM} = 10^{-9} \text{ M} = 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$
nm	Nanometer, 10^{-9} m
p	Luftdruck
p.a.	analysenrein, <i>pro analysi</i>
pe	Negativer dekadischer Logarithmus der Aktivität der Elektronen a_{e^-}
pH	Negativer dekadischer Logarithmus der Aktivität der H^+ -Ionen a_{H^+}
R	Universelle Gaskonstante
(s)	solid, als Feststoff vorliegend
$t_{1/2}$	Halbwertszeit (physikalisch), auch: $t_{1/2, \text{phys}}$
$t_{1/2, \text{biol}}$	Biologische Halbwertszeit
$t_{1/2, \text{eff}}$	Effektive Halbwertszeit, zusammengesetzt aus $t_{1/2, \text{phys}}$ und $t_{1/2, \text{biol}}$
T	Temperatur
TF	Transferfaktor
TM	Trockenmasse
TUC	Technische Universität Clausthal
$u(x)$	Unsicherheit des Wertes x
V	Volumen
(v/v)	Volumenanteil
(w/v)	Masse pro Volumen
(w/w)	Massenanteil

Über die Forschungsplattform ENTRIA

Das Akronym ENTRIA steht für „Entsorgungsoptionen für radioaktive Reststoffe: Interdisziplinäre Analysen und Entwicklung von Bewertungsgrundlagen“. Es handelt sich um ein vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördertes Verbundprojekt¹, in dem verschiedene wissenschaftliche Disziplinen gemeinsam Forschungsarbeiten zu der komplexen Thematik der Entsorgung wärmeentwickelnder, hochradioaktiver Reststoffe durchführen.

In den Vertikalprojekten werden die drei Entsorgungsoptionen „Endlagerung in tiefen geologischen Formationen ohne Vorkehrungen zur Rückholbarkeit (wartungsfreie Tiefenlagerung)“, „Einlagerung in tiefe geologische Formationen mit Vorkehrungen zur Überwachung und Rückholbarkeit“ und „Oberflächenlagerung“ hinsichtlich diverser technischer Aspekte und disziplinübergreifender Kriterien untersucht. Die Transversalprojekte befassen sich optionenübergreifend mit problemrelevanten Fragestellungen aus den Bereichen „Technikfolgenabschätzung und Governance“, „Ethisch-moralische Begründung, rechtliche Voraussetzungen und Implikationen“ und „Interdisziplinäre Risikoforschung“. Hierbei ist die Vernetzung und Zusammenarbeit der Natur-, Ingenieurs-, Rechts-, Sozialwissenschaften sowie der Ethik bei der Herausarbeitung von Bewertungsgrundlagen von zentraler Bedeutung. Die interdisziplinäre Komponente des Projektes spiegelt sich besonders in den diversen Konferenzen und Seminaren wider, in denen unter den Doktoranden und Bearbeitern der Arbeitspakete ein Wissens- und Gedankenaustausch zur Thematik stattfindet. Die ausgearbeiteten Ergebnisse werden zum Teil in verschiedenen Berichten und Publikationen festgehalten. Hervorzuheben ist hierzu der Sammelband „Inter- und Transdisziplinarität bei der Entsorgung radioaktiver Reststoffe“ [Taw16].

Die vorliegende Arbeit gliedert sich im Rahmen von ENTRIA als Arbeitspaket 4.6 „Einfluss der Radionuklidspeziation auf Transferfaktoren“ (Arbeitstitel) in das Transversalprojekt 4 „Interdisziplinäre Risikoforschung“ ein. Disziplinäre Querverbindungen bestehen insbesondere zum Arbeitspaket 2.3 „Kritische Evaluation der AVV zu §47 StrlSchV“, welches sich mit der Radioökologie oberflächennahen Grundwassers beschäftigt und Dosiskonversionsfaktoren sowie Transferfaktoren berücksichtigt. Des Weiteren gibt es interdisziplinäre Verknüpfungspunkte zu den Arbeitspaketen 4.1 „Langzeitsicherheit von Tiefenlagern“ an der TU Clausthal und 4.4 „Radionuklid-

¹Förderkennzeichen: 02S9082A

quellterme für verschiedene Entsorgungsoptionen“ am KIT-INE (Karlsruhe), die die grundlegenden Erkenntnisse dieser Arbeit zur Verfeinerung von Biosphärenmodellen nutzen können.

Weitere Informationen zum Verbundprojekt ENTRIA sind im Memorandum 2014 [ENT14] zu finden sowie auf der offiziellen Webseite www.entria.de und in diversen ENTRIA-Arbeitsberichten.

Kapitel 1

Einleitung

Hochradioaktive Reststoffe müssen zum Schutz heutiger und zukünftiger Generationen gemäß Standortauswahlgesetz (StandAG) über einen Zeitraum von einer Millionen Jahren sicher gelagert werden [Sta13]. Die Auslegung auf einen so langen Zeitraum resultiert aus der Radiotoxizität der sehr langlebigen Radionuklide, die im abgebrannten Kernbrennstoff enthalten sind, wie zum Beispiel einiger Isotope des Plutoniums (Pu) und der minoren Actiniden¹ Neptunium (Np), Americium (Am) und Curium (Cm) [Sta07].

Die umfangreiche Redoxchemie der Actinide, speziell des Plutoniums, ist bereits seit mehreren Jahren Gegenstand aktueller Forschung [Gra15], [Poi12], [Ste12], [Wal08], [Nec07], [Has00], [Run00]. Der Grund hierfür sind die umweltrelevanten Fragestellungen, die für die Bewertung der Langzeitsicherheit möglicher Endlagerstandorte für hochradioaktive Reststoffe eine Rolle spielen. Die Wechselwirkungen der gelagerten Radionuklide mit der Umwelt zu kennen, ist notwendig, um im Störfall mögliche Migrationspfade aus einem Tiefenlager in die Biosphäre zu verstehen und einschätzen zu können. Bei Wasserzutritt im Tiefenlager können die Behälter korrodieren und Radionuklide aus dem Lager migrieren. Zwar ist die Löslichkeit und somit die Mobilität von tetravalentem Plutonium im umweltrelevanten pH-Bereich ($4 < \text{pH} < 10$) relativ gering, jedoch können verschiedene Prozesse und Mechanismen, wie zum Beispiel Komplexierung oder Sorption von Pu an Kolloiden im Wasser, die Mobilität erhöhen. Die Datenlage und Parameter für viele chemische, geochemische und physikalische Prozesse, die die Radionuklidmigration in der Umwelt bestimmen, ist zum Teil beschränkt. Es mangelt an der Kenntnis von Gleichgewichtskonstanten für die Bildung relevanter Pu-Verbindungen sowie am Verständnis verschiedener Polymerisations-, Komplexierungs- und Sorptionsprozesse, vor allem bei der Wechselwirkung mit der Biosphäre [Neu02]. Für eine adäquate Abschätzung des Risikos für Mensch und Umwelt ist daher das Füllen dieser Wissenslücken über das Verhalten von Radionukliden von großer Bedeutung [Poi12].

¹Neben „Actinide“ ist auch die Bezeichnung „Actinoide“ gebräuchlich. Nach IUPAC-Nomenklatur können beide Begrifflichkeiten verwendet werden.

Das Szenario der Migration der immobilen Radionuklide aus einem Tiefenlager in die obersten Bodenschichten zieht sich über einen Zeitraum von mehreren 100.000 Jahren. Es ist zudem ungewiss, in welchen Konzentrationen die Radionuklide letztlich in diesen Schichten vorliegen und in welchem Maße sich die Kultivierungs- und Nahrungsgewohnheiten von Generationen in ferner Zukunft verändern. Im Hinblick auf die Wechselwirkung dieser Radionuklide mit Pflanzen sowie auf die Gefährdung des Menschen durch Inkorporation der Radionuklide mit der Nahrung ist auch die Freisetzung der schwerlöslichen Radionuklide aus einem Oberflächenlager ein mögliches Szenario. Diese Freisetzung kann zum Beispiel durch einen Unfall oder einen Anschlag geschehen. Auf diesem Weg gelangen die Radionuklide direkt in die obersten Bodenschichten der Biosphäre.

Selbst geringe Radionuklidkonzentrationen im Boden bzw. in der Pflanze können letztlich bei der Abschätzung der Ingestionsdosis über die Nahrungskette einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss haben. Die Kenntnis und Erforschung der Aufnahmeeinflüsse und -mechanismen von Radionukliden in Pflanzen ist daher von großer Bedeutung. Moderne Messmethoden ermöglichen Konzentrations- und Speziationsbestimmungen im Spurenkonzentrationsbereich von bis zu 10^{-12} mol L⁻¹ [Gra15]. Der Transferfaktor (TF), der die Aufnahme von Radionukliden vom Boden in eine Pflanze beschreibt, ist keine universelle Konstante, sondern variiert zum Teil sehr stark über mehrere Größenordnungen. Für Plutonium liegt er zwischen 10^{-3} und 10^{-10} [IAE09]. Grund hierfür sind diverse Faktoren, die den TF beeinflussen, wie z.B. die Beschaffenheit des Bodens, der Mineralstoffgehalt, die Düngung, das Vorkommen von Mikroorganismen, die jeweilige Pflanzenart, etc. Eine bisher oft vernachlässigte Komponente ist der Einfluss der chemischen Speziation der Radionuklide selbst, insbesondere Oxidationszustand, chemische Verbindung, Bildung von Komplexen, z.B. mit organischen Liganden, etc.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Nutzpflanzen (Erbsen-, Paprika- und Kartoffelpflanzen) in flüssigem Nährmedium aufgezogen. In verschiedenen Versuchsreihen erfolgten Zusätze der Radionuklide Uran in den Konzentrationen $5 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-7} mol L⁻¹ und Plutonium in den Konzentrationen $5 \cdot 10^{-7}$ bis 10^{-9} mol L⁻¹. Des Weiteren wurde der Einfluss des organischen Komplexbildners EDTA auf die Löslichkeit und Pflanzenaufnahme des Pu untersucht.

In den jeweiligen Nährlösungen wurden in regelmäßigen Abständen der pH-Wert, das Redoxpotential und die gelöste Radionuklidkonzentration bestimmt. Die Speziationsanalyse erfolgte mithilfe verschiedener Messmethoden (TRLFS, UV-Vis-Spektroskopie, CE-ICP-MS) sowie thermodynamischer Modellierungen auf Basis der chemischen Gleichgewichtskonstanten mit dem Speziationsprogramm PHREEQC. Am Ende der Versuchsreihen wurde die Radionuklidkonzentration in verschiedenen Pflanzenteilen (Wurzel, Stängel/Blätter, Früchte) ermittelt. Darüber hinaus wurden Parameter für

oxidative Stressreaktionen untersucht, die von der Pflanze als Reaktion auf bzw. als Abwehrmechanismen gegenüber Schwermetalltoxizität beeinflusst werden (Chlorophyllgehalt der Blätter, reaktive Sauerstoffverbindungen, u.a.). Die Ergebnisse der Speziationsbestimmung und der Pu-Konzentration in den Pflanzenteilen dienen als Grundlage für die Ermittlung der Korrelation zwischen Pu-Speziation und Pu-Aufnahme in die Pflanzen. Zusätzlich wurde aus dem Pu-Eintrag in die Pflanzen eine Dosisabschätzung für den Ingestionspfad modelliert.

Ziel dieser Arbeit ist es, einen Anstoß für die intensive Untersuchung von chemischen und physikalischen Aufnahmemechanismen von Radionukliden in Pflanzen zu geben sowie Vorschläge für eine adäquate Betrachtung auf mikroskopischer Ebene im Hinblick auf die Radionuklidspeziation zu liefern. Die Arbeit gliedert sich in sieben Abschnitte:

Im Anschluss an die Einleitung befasst sich Kapitel 2 mit dem chemischen Verhalten von Actiniden in der Umwelt. Hierbei wird speziell auf die Redoxchemie von Uran und Plutonium eingegangen. Ferner werden die Parameter zur Bestimmung von oxidativen Stressreaktionen dargestellt.

Die in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden werden in Kapitel 3 beschrieben. Sie unterteilen sich in Methoden zur Bestimmung der Radionuklidspeziation und Methoden zur Konzentrationsbestimmung sowie Charakterisierung der Nährlösung. In Kapitel 4 werden die Vorbereitungen für die durchgeführten Versuche vorgestellt. Es wird auf die Herstellung der verwendeten Nährlösung und auf die Aufzucht der Pflanzen eingegangen. Des Weiteren erfolgt eine Beschreibung der Präparation der Radionuklidlösungen.

In Kapitel 5 werden die Ergebnisse der verschiedenen Messungen und Versuchsreihen vorgestellt. Es folgt in Kapitel 6 ein Vergleich und eine ausführliche Diskussion und Interpretation der Ergebnisse sowie eine exemplarische Abschätzung der Ingestionsdosis. Abschließend folgt in Kapitel 7 eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit sowie ein Ausblick auf zukünftige Forschungsaufgaben.

Theoretische Grundlagen

2.1 Radionuklide in der Umwelt und chemisches Verhalten von Actiniden

Bei der Betrachtung von Radionukliden in der Umwelt unterscheidet man zwischen natürlich vorkommenden und künstlich (anthropogen) erzeugten. Die natürlichen Radionuklide werden zum einen in die *primordialen* unterteilt. Hierzu gehören die Mutternuklide der drei Zerfallsreihen Uran-238 (U-238), Uran-235 (U-235) und Thorium-232 (Th-232) sowie Kalium-40 (K-40), welche Halbwertszeiten von mehreren Milliarden Jahren aufweisen und sich hauptsächlich im Gestein und Boden befinden. Die *radiogenen* Radionuklide entstehen durch Zerfall innerhalb einer Zerfallsreihe und weisen stark variierende Halbwertszeiten zwischen Bruchteilen von Sekunden bis hin zu mehreren zehntausend Jahren auf. Außerdem gibt es die *kosmogenen* Radionuklide, die kontinuierlich durch die Wechselwirkung von hochenergetischer, kosmischer Strahlung und der Atmosphäre gebildet werden (z.B. H-3, Be-7, C-14) [Taw12].

Künstlich erzeugte Radionuklide werden zum einen in kerntechnischen Anlagen erzeugt, zum Beispiel durch die Aktivierung mit Neutronen oder als Spaltprodukte, und werden zur Energieerzeugung oder in der Medizin verwendet. Durch Kernwaffentests und Unfälle (z.B. Tschernobyl, Fukushima) gelangten diese Radionuklide unkontrolliert in die Biosphäre. Ihr Anteil an der gesamten Strahlenexposition ist allerdings in Deutschland verschwindend gering: Sie beträgt $< 0,03$ mSv pro Jahr (Effektive Dosis pro Person im Jahr 2013). Zum Vergleich dazu liegt die durchschnittliche natürliche Strahlenexposition bei 2,1 mSv pro Jahr [Bun15a].

Eine besondere Stellung nehmen die radioaktiven Reststoffe aus Kernkraftwerken (abgebrannte Brennelemente) ein, die neben unverbrauchtem Brennstoff zum einen Spaltprodukte wie Strontium-90 (Sr-90) und Caesium-137 (Cs-137) und zum anderen Actinide wie Neptunium (Np), Plutonium (Pu), Americium (Am) und Curium (Cm) enthal-

ten, die durch Neutroneneinfang entstehen. Letztere weisen eine hohe Radiotoxizität und zum Teil Isotope mit Halbwertszeiten von mehreren hunderttausend Jahren auf (z.B. Pu-239: 24.110 Jahre, Pu-242: 375.000 Jahre), sodass eine sichere Verwahrung von einer Millionen Jahren als notwendig festgelegt wurde (Standortauswahlgesetz, Stand-AG, [Sta13]). Auf Dauer sollen die wärmeentwickelnden, hochradioaktiven Reststoffe in geeigneten Behältern isoliert von der Biosphäre in tiefen geologischen Formationen gelagert werden. Vor der untertägigen Einlagerung werden die radioaktiven Reststoffe für mehrere Jahrzehnte an der Oberfläche zwischengelagert. Dies dient zum einen als Abklingzeit zur Reduzierung der Wärmeleistung und der Aktivität (der kurzlebigen Radionuklide) und ermöglicht eine Verminderung des benötigten Lagervolumens sowie eine bessere Handhabung. Zum anderen kann die Zwischenlagerungszeit zur Suche eines Standortes und Errichtung eines Endlagers mit „bestmöglicher Sicherheit“ genutzt werden, wie es nach dem Standortauswahlgesetz in Deutschland vorgesehen ist [Sta13].

Zur Einschätzung der Sicherheit eines Lagerungsstandortes gehört unter anderem die Modellierung der Radionuklidmigration aus dem Lager in die Biosphäre. Dies kann bei einem Tiefenlager durch Wasserzutritt und Korrosion der Behälter nach einem langen Zeitraum geschehen. Bei einem Oberflächenlager sind Unfälle oder Anschläge mögliche Szenarien für die Freisetzung von Radionukliden, insbesondere der hochradiotoxischen Actinide, in die obersten Bodenschichten der Biosphäre. Die Kenntnis der Wechselwirkung der Radionuklide unter Umwelt relevanten Bedingungen ist für die Abschätzung der Migrationspfade von großer Bedeutung. Das besondere chemische Verhalten der Actinide, speziell von Pu, zeichnet sich dadurch aus, dass sie mehrere verschiedene Oxidationszustände annehmen, die zum Teil gleichzeitig in Lösung vorliegen können. Leichte Änderungen des pH-Werts oder des Redoxpotentials der Lösung haben bereits einen großen Einfluss auf die Oxidationsstufe. Hiermit einher geht die Bildung zahlreicher Hydrolyseprodukte, Komplexe mit organischen und anorganischen Liganden sowie Polymere, die sich zu größeren Kolloiden verbinden können. Die verschiedenen Spezies weisen zum Teil sehr unterschiedliche Löslichkeiten auf [Gui03].

In der Umwelt führt dieses komplexe Verhalten zu einer Vielzahl an Möglichkeiten bezüglich der Mobilität, Ausbreitung und (Pflanzen-)Verfügbarkeit. Durch Wassertransport können sich Actinide in gelöster Form oder durch Sorption an mobilen Partikeln verbreiten. In niedrigen Konzentrationen setzen sich Actinide bevorzugt an Oberflächen (z.B. an Tonmineralen) ab oder diffundieren in Gesteinsformationen und werden dort eingebunden. Des Weiteren besteht auch die Möglichkeit, dass Mikroorganismen die Redoxprozesse von Actiniden beeinflussen. Zudem kann die Aufnahme in Mikroorganismen einen möglichen Transport fördern oder einschränken [Run00]. Die Kenntnis und das Verständnis dieser komplexen, zum Teil zusammenhängenden Prozesse ist

notwendig, um geeignete Migrationsmodelle für Radionuklide in der Umwelt entwickeln und das damit einhergehende Risiko abschätzen zu können. Ferner spielt der Aspekt der Pflanzenverfügbarkeit und -aufnahme von Actiniden eine wichtige Rolle im Hinblick auf die Gefährdung des Menschen. Aufgrund ihrer hohen Toxizität sind Actinide durch Inkorporation (z.B. durch Nahrungsaufnahme) bereits in sehr geringen Mengen schädlich. Neben der radiotoxischen sind auch die chemotoxischen Eigenschaften von Schwermetallen zu berücksichtigen.

2.2 Ein kurzer Überblick zur Redoxchemie von Plutonium

In der vorliegenden Arbeit wird unter anderem das Verhalten von Plutonium in aquatischer Lösung untersucht. Plutonium weist eine umfangreiche Redoxchemie auf, die hauptsächlich durch den pH-Wert und das Redoxpotential beeinflusst wird. Zum besseren Verständnis des folgenden Abschnitts sind in Anhang E die chemischen Grundlagen zum Massewirkungsgesetz, pH-Wert und Redoxpotential kurz erläutert. Die Bildung von Polymeren, Kolloiden sowie Komplexen können sich auf die Löslichkeit auswirken. Bei der Lagerung radioaktiver Reststoffe ist das Migrationsverhalten von Plutonium in der Umwelt sowie die Wechselwirkung mit Nutzpflanzen zur Langzeitsicherheitsanalyse Gegenstand aktueller Forschung [Poi12], [Tho09], [IAE09].

2.2.1 Oxidationsstufen und Struktur der Pu-Ionen

In Lösung kann Plutonium in fünf verschiedenen Oxidationszuständen auftreten: +III, +IV, +V, +VI, +VII. Die Stabilität der Pu-Spezies ist vor allem vom pH-Wert der Lösung abhängig: Die niedrigen Oxidationsstufen (+III, +IV) sind besonders bei sauren Bedingungen stabil, die höheren (+VI, +VII) bei alkalischen [Cla10]. Pu(III) und Pu(IV) liegen in Lösung als hydratisierte Ionen vor, Pu(V) und Pu(VI) als Plutonyl-Ionen PuO_2^+ und PuO_2^{2+} . Die effektive Ladung der Pu-Ionen entspricht bei den hydratisierten Ionen der Gesamtladung (+3 und +4). Bei den Plutonyl-Ionen ist die positive Ladung aufgrund der großen Elektronegativität des Sauerstoffs nicht gleichmäßig über das Ion verteilt. Die Werte für die effektive Ladung liegen bei +2,3 für Pu(V) und +3,3 für Pu(VI) [Run00]. Die Tendenz zur Komplexbildung und zur Hydrolyse nimmt daher in folgender Reihenfolge ab:

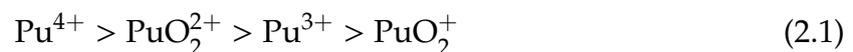


Abbildung 2.1 stellt in einem Pourbaix-Diagramm die dominierenden Pu-Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert und Redoxpotential in einer wässrigen Lösung mit Carbonat-, Hydroxyl- und Fluoridionen dar [Hec00]. Das eingezeichnete grüne Rechteck kennzeichnet den für diese Arbeit relevanten pH-Eh-Bereich mit einem pH-Wert von 5,5 bis 7,0 und einem Eh-Wert von 350 mV bis 500 mV. In diesem Bereich dominieren die Oxidationsstufen Pu(IV) und Pu(V). Bei geringen Pu-Gesamtkonzentrationen ($<10^{-6}$ M) ist Pu(V) im umweltrelevanten pH-Bereich relativ stabil. Da es eine hohe Löslichkeit und damit eine große Mobilität aufweist, ist es bei der Betrachtung von geringen Pu-Kontamination in der Umwelt von besonderem Interesse [Cla10].

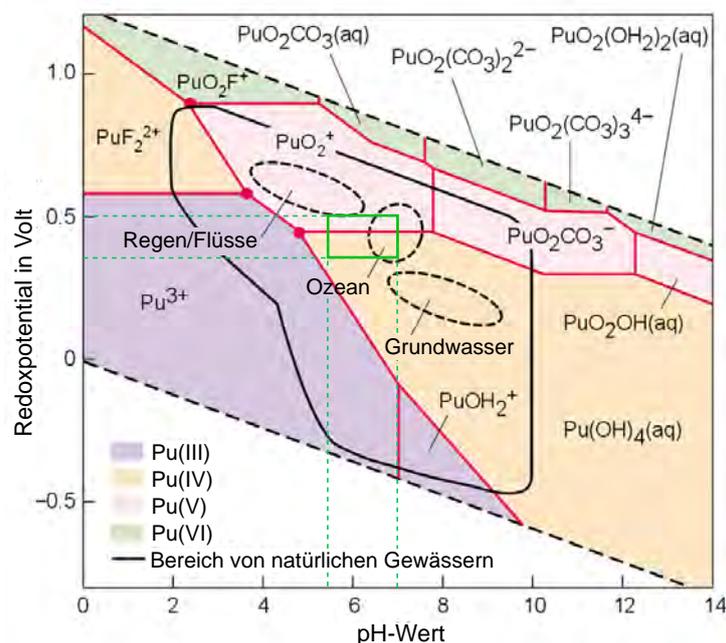


Abbildung 2.1: Dominierende Pu-Speziationen und -Komplexe abhängig vom pH-Wert und Redoxpotential (Pourbaix-Diagramm) [Hec00]. Das eingezeichnete grüne Rechteck zeigt den für diese Arbeit relevanten pH-Eh-Bereich.

In Abbildung 2.2 ist die schematische Struktur der Plutonium- bzw. Plutonyl-Aquationen dargestellt. Die Pu-O-Abstände sowie die Koordinationszahlen wurden jeweils mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS) bestimmt. Pu(III) ist in wässriger Lösung neun- bis zehnfach koordiniert; die Pu-O-Abstände betragen 2,48 Å und 2,51 Å [All97]. Beim achtfach koordiniertem Pu(IV) wurden Pu-O-Abstände von 2,39 Å ermittelt. Durch die Doppelbindungen der Plutonyl-Ionen ist der Sauerstoff stärker an das Pu gebunden. Der Bindungsabstand Pu=O ist daher wesentlich kleiner. Er beträgt

1,81 Å für Pu(V) und 1,75 Å für Pu(VI). Die vier bis fünf koordinierten Wassermoleküle weisen Abstände von 2,47 Å beziehungsweise 2,41 Å auf [Con04].

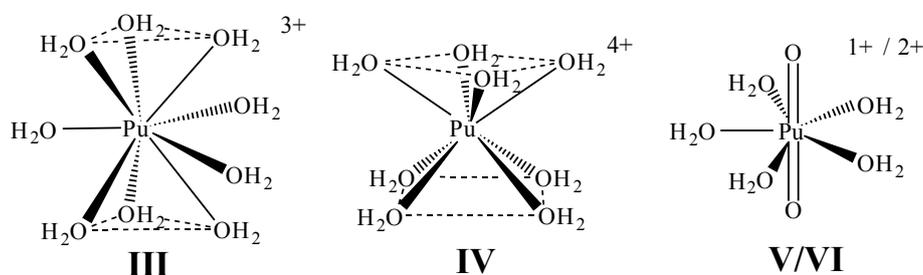
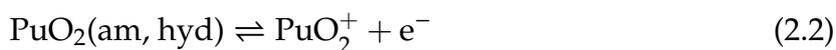


Abbildung 2.2: Schematische Struktur der Plutonium- bzw. Plutonyl-Aquoionen für die Oxidationsstufen III, IV, V und VI [Cla10].

2.2.2 Speziation und Löslichkeit von Plutonium bei unterschiedlichen pH-Werten

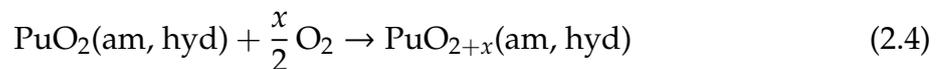
Die Kenntnis der Hydrolyse von Plutonium ist Voraussetzung, um die Mechanismen zur Bildung und die thermodynamische Stabilität von Pu-Komplexen zu verstehen. Aufgrund seiner großen effektiven Ladung bildet das Pu(IV)-Aquoion von allen Oxidationsstufen bevorzugt Hydrolyseprodukte. Die Hydrolyse setzt bereits signifikant ab pH-Werten >0 ein. Mit steigendem pH-Wert entstehen zunehmend Hydrolyseprodukte: Zunächst der Monohydroxid-Komplex $\text{Pu}(\text{OH})^{3+}$, dann die Di- und Trihydroxid-Komplexe $\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$ und $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$. Ab $\text{pH} > 6$ liegt hauptsächlich der $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$ -Komplex in Lösung vor [Cho03], [Leh11]. Hieraus bildet sich ein amorpher, hydratisierter $\text{PuO}_2(\text{am, hyd})$ -Komplex, der durch einen Alterungsprozess über mehrere Monate zu einem schwer löslichen $\text{PuO}_2(\text{s})$ -Feststoff heranreifen kann [Lem01].

Neck et al. untersuchten die Löslichkeit von Plutonium in Abhängigkeit des pH-Werts unter Ausschluss von Sauerstoff (Argon-Atmosphäre) sowie unter Luft-Atmosphäre [Nec07]. Im niedrigen pH-Bereich 1 – 3 liegt der pe-Wert der Lösung in Luft-Atmosphäre vier Größenordnungen höher als der in Argon-Atmosphäre. Die Pu-Konzentration und das Redoxpotential werden durch den oxidativen Lösungsprozess von $\text{PuO}_2(\text{am, hyd})$ und das Gleichgewicht zwischen PuO_2^+ und PuO_2^{2+} bestimmt [Rai84]:



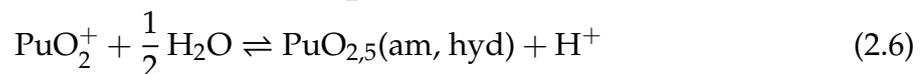
Im pH-Bereich 3–4 fällt der pe-Wert drastisch um etwa sieben Größenordnungen, während die gelöste Pu-Konzentration $\log[\text{Pu}]_{\text{total}} \approx \log[\text{PuO}_2^+]$ kontinuierlich mit einer Steigung von -1 abnimmt. Für pH-Werte > 5 kann eine Unabhängigkeit des pe-Wertes vom Partialdruck des Sauerstoffs festgestellt werden. Des Weiteren sind die pe-Werte mehrere Größenordnungen kleiner als der berechnete Wert des Sauerstoffpartialdrucks. Die gelöste Pu-Konzentration ist allerdings viel geringer als der gelöste Sauerstoffgehalt, was bedeutet, dass die Pu(aq)-Spezies nicht den gesamten Sauerstoff aufgenommen haben können.

Die beobachteten Phänomene führen zu der Schlussfolgerung, dass der Sauerstoff ab $\text{pH} > 3$ von der $\text{PuO}_2(\text{am, hyd})$ -Festphase aufgenommen wird:



Die gemischte $\text{PuO}_{2+x}(\text{am, hyd})$ -Festphase steht im Gleichgewicht mit Pu(V) und Pu(IV) und beeinflusst die Löslichkeiten [Has01], [Has02a], [Has02b]. Da die Redoxreaktionen zwischen PuO_2^+ und Pu^{4+} und ihren Hydroxidkomplexen kinetisch gehindert sind, stellt sich ihr Gleichgewicht über die Löslichkeit der Fraktionen $\text{PuO}_{2,5}(\text{am, hyd})$ und $\text{PuO}_2(\text{am, hyd})$ in $\text{PuO}_{2+x}(\text{am, hyd})$ ein.

Im niedrigen pH-Bereich 1–3 sind die Pu(V)-Fraktionen der $\text{PuO}_{2+x}(\text{am, hyd})$ -Festphase unterhalb der Sättigungskonzentration und daher gänzlich löslich. Für $\text{pH} > 4$ bilden sich Pu(IV)-Kolloide/-Polymere, welche die gelöste Pu-Konzentration stark beeinflussen. Diese können wie festes $\text{PuO}_{2+x}(\text{am, hyd})$ durch den vorhandenen Sauerstoff oxidieren. Die Pu(IV)-Kolloide stehen im Gleichgewicht mit der gelösten PuO_2^+ -Konzentration, welche die Löslichkeit von $\text{PuO}_{2,5}(\text{am, hyd})$ in $\text{PuO}_{2+x}(\text{am, hyd})$ beschränkt:



Des Weiteren hat auch die Partikelgröße Einfluss auf den pe-Wert und die Löslichkeit. Die gebildeten Pu(IV)-Kolloide haben eine Größe von 1,5 – 2 nm, was einer größeren molaren Oberfläche entspricht im Vergleich zur $\text{PuO}_2(\text{am, hyd})$ -Spezies mit einer Größe von 3 – 5 nm [Nec07].

In Abbildung 2.3 sind die verschiedenen Pu-Speziationen und ihre Redox-Gleichgewichte in Lösung übersichtlich dargestellt. In Tabelle 2.1 sind die Stöchiometrie und die dazugehörigen Gleichgewichtskonstanten für die Pu-Reaktionen mit Oxidationsstufenänderung sowie für die der Hydrolyseprodukte aufgeführt [Lem01], [Gui03].

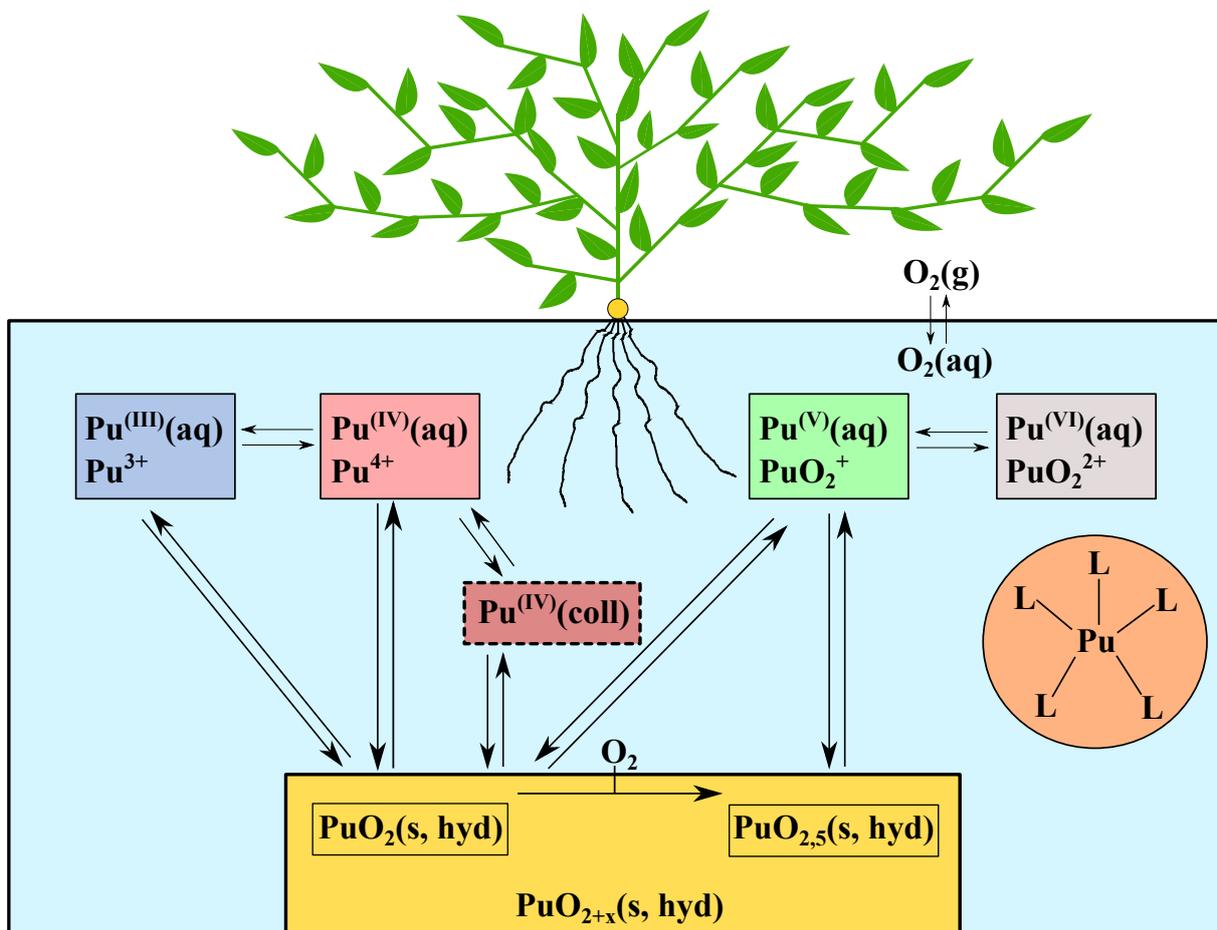


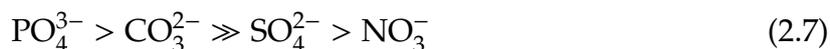
Abbildung 2.3: Redox-Gleichgewichte verschiedener Oxidationsstufen von Pu in aquatischer Lösung [Nec07]. Die Übergänge können auch über kolloide Phasen (braunes Rechteck, Mitte) oder Festphasen (gelbes Rechteck, unten) erfolgen. Durch die Wechselwirkung mit Pflanzen können diese pH-ändernde Substanzen oder organische Liganden in die Lösung abgeben, die Komplexe mit dem Pu bilden und die Löslichkeit beeinflussen können (oranger Kreis, rechts).

Tabelle 2.1: Stöchiometrie und Stabilitätskonstanten verschiedener Pu-Reaktionen mit Oxidationsstufenänderung sowie einiger Pu-Hydrolyseprodukte bei $T = 25\text{ °C}$ und $p = 1000\text{ hPa}$ für eine unendliche Verdünnung ($I = 0$) [Lem01], [Gui03]

Reaktion	$\log_{10} K^0$
$\text{Pu}^{4+} + 0,5\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Pu}^{3+}$	$17,69 \pm 0,04$
$\text{PuO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{Pu}^{3+}$	$-51,85 \pm 0,10$
$\text{PuO}_2^{2+} + 0,5\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PuO}_2^+$	$15,82 \pm 0,09$
$\text{Pu}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{PuO}_2(\text{am, hyd})$	$58,33 \pm 0,52$
$\text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PuOH}^{3+}$	$0,60 \pm 0,20$
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$	$0,60 \pm 0,30$
$\text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{Pu}(\text{OH})_3^+$	$-2,30 \pm 0,40$
$\text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$	$-8,50 \pm 0,50$
$\text{PuO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PuO}_2\text{OH}(\text{am})$	$-5,00 \pm 0,50$
$\text{PuO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PuO}_2\text{OH}(\text{aq})$	$\leq -9,73$

2.2.3 Bildung von Komplexen mit Oxoanionen

Plutonium kann Verbindungen mit Oxoanionen wie Phosphaten, Sulfaten und Nitraten eingehen, welche essentielle Pflanzennährstoffe sind. Ab $\text{pH} > 7$ steigt zudem die Relevanz von Carbonatkomplexen. Die folgende Reihenfolge stellt die Komplexierungsstärke der Oxoanionen mit Pu dar:



Actinidphosphate gelten im Allgemeinen als sehr schwer löslich. Da Phosphate zudem unterschiedliche Protonierungszustände aufweisen können, die zum Teil komplizierte, dreidimensionale Strukturen in der Festphase bilden können, sind Pu-Phosphat-Verbindungen besonders schwer zu charakterisieren [Cla10]. Für Pu(IV) sind im neutralen pH-Bereich mögliche Phosphat-Komplexe $\text{Pu}(\text{HPO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_x^{(2+x)-}$ ($x = 1, 2$) und unter basischen Bedingungen $\text{Pu}(\text{HPO}_4)_x^{4-2x}$ ($x = 1, 2, 3$). In Tabelle 2.2 sind die Stöchiometrie und die dazugehörigen Gleichgewichtskonstanten für Pu-Komplexe mit verschiedenen Oxoanionen aufgeführt [Gui03].

Tabelle 2.2: Stöchiometrie und Gleichgewichtskonstanten einiger Pu-Komplexe mit den Oxoanionen PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} und NO_3^- bei $T = 25^\circ\text{C}$ und $p = 1000\text{ hPa}$ für eine unendliche Verdünnung ($I = 0$) [Gui03]

Reaktion	$\log_{10} K^0$
$\text{Pu}^{4+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PuH}_3\text{PO}_4^{4+}$	$2,40 \pm 0,30$
$\text{Pu}^{4+} + 2 \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{HPO}_4)_2(\text{am, hyd})$	$30,45 \pm 0,51$
$\text{Pu}^{4+} + 4 \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	$37,00 \pm 1,10$
$\text{Pu}^{4+} + 5 \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	$35,65 \pm 1,13$
$\text{PuO}_2^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{CO}_3^-$	$5,12 \pm 0,14$
$\text{PuO}_2^+ + 3 \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$	$5,03 \pm 0,92$
$\text{Pu}^{4+} + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PuSO}_4^{2+}$	$4,91 \pm 0,22$
$\text{Pu}^{4+} + 2 \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{Pu}(\text{SO}_4)_2(\text{aq})$	$7,18 \pm 0,32$
$\text{Pu}^{4+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{PuNO}_3^{3+}$	$1,95 \pm 0,15$

2.2.4 Bildung von Komplexen mit organischen Liganden

Die Bildung von Pu-Komplexen mit organischen Liganden ist ein wichtiger Untersuchungsaspekt, da sie das Löslichkeitsverhalten und die Mobilität des Plutoniums stark beeinflusst. Organische Liganden wie Citrat und Oxalat können von Pflanzen durch die Wurzeln ins Nährmedium abgegeben werden (Wurzelexsudat) [Ger95]. Für analytische Untersuchungen wird oft EDTA (Ethyldiamintetraacetat) verwendet, da es sehr stabile, lösliche Chelatkomplexe¹ bildet. Als sechszähliger Ligand, d.h. er besitzt sechs freie Elektronenpaare, koordiniert er das Zentralatom oktaedrisch (siehe Abbildung 2.4) [Rie90]. Des Weiteren wird EDTA in Düngemitteln eingesetzt, um durch Chelatisierung die Eisen-Aufnahme in die Pflanzen zu fördern [Gow09].

In Lösungen mit einem pH-Wert > 5 oxidieren Pu(III)-Komplexe zu Pu(IV). Die Untersuchung von EDTA-Komplexen des tetravalenten Plutoniums ist besonders wichtig, da EDTA durch die Stabilisierung von Pu^{4+} das chemische Verhalten von Pu(IV) stark beeinflusst und so die Ausbreitung von Plutonium in der Umwelt fördern kann. Die Untersuchung von Pu-EDTA-Komplexen gestaltet sich jedoch aufgrund der starken Hydrolyse von Pu^{4+} und der geringen Löslichkeit von Pu-Hydroxiden als schwierig [Cla10]. Die NEA Thermochemical Database für organische Liganden [Hum05] beinhaltet für Pu-EDTA-Komplexe lediglich zwei Gleichgewichtskonstanten für die Oxi-

¹Chelatkomplexe (kurz: Chelate) sind chemische Verbindungen, bei denen ein mehrzähliger Ligand mehrere Bindungsstellen des Zentralatoms einnimmt.

dationstufe Pu(III). Sie verweist jedoch auf die Veröffentlichung von Boukhalfa et al. [Bou04], welche bei Herausgabe der Datenbank noch nicht validiert war. Die Konstanten für die Pu(IV)-EDTA-Komplexe wurden aus [Bou04] entnommen. In Tabelle 2.3 sind die Stöchiometrie und die dazugehörigen Gleichgewichtskonstanten für Pu-EDTA-Komplexe aufgeführt.

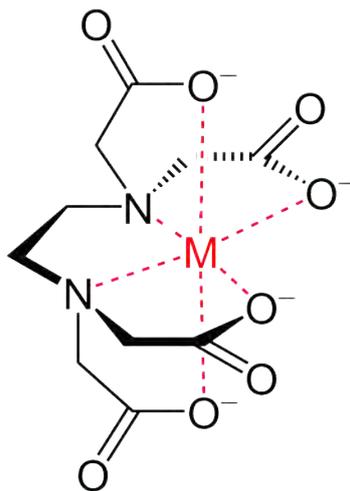


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines EDTA-Metallion-Chelatkomplexes [Wik16]. Der sechszählige Ligand koordiniert das Zentralatom oktaedrisch.

Tabelle 2.3: Stöchiometrie und Gleichgewichtskonstanten der Pu-EDTA-Komplexe bei $T = 25\text{ °C}$ und $p = 1000\text{ hPa}$ für eine unendliche Verdünnung ($I = 0$) [Bou04], [Cau73]

Reaktion	$\log_{10} K^0$
$\text{Pu}^{4+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{EDTA})$	$26,44 \pm 0,20$
$\text{Pu}(\text{EDTA})(\text{OH})^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Pu}(\text{EDTA})$	4,49
$2 \text{Pu}(\text{EDTA}) + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{Pu}_2(\text{EDTA})_2(\text{OH})_2^{2-}$	6,66
$\text{Pu}(\text{EDTA}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{EDTA})\text{H}^+$	$2,60 \pm 0,20$

2.3 Die aquatische Chemie von Uran

Uran kann in wässriger Lösung in den Oxidationsstufen III, IV, V oder VI vorliegen. Das III-wertige U^{3+} ist lediglich unter sehr sauren und stark reduzierenden Bedingungen stabil. Das IV-wertige U^{4+} ist hauptsächlich unter Ausschluss von Sauerstoff stabil; auch das V-wertige UO_2^+ besitzt nur einen kleinen Stabilitätsbereich. Der VI-wertige Oxidationszustand ist in aquatischer Lösung ($E_h > 200$ mV) der stabilste und liegt als Uranyl-Ion UO_2^{2+} vor [Ste12]. In Abbildung 2.5 ist der Aufbau des Uranyl-Aquoions dargestellt. Es ist mit vier oder fünf Wassermolekülen koordiniert.

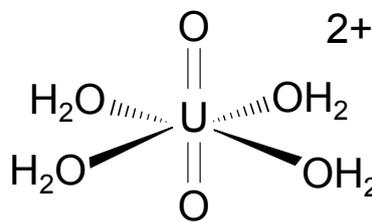


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau des Uranyl(VI)-Aquoions

Der Hydrolyseprozess der Uran-Ionen folgt der Reaktionsgleichung:



Hierbei steht M allgemein für UO_2^{2+} , UO_2^+ , U^{4+} oder U^{3+} , $p, q \in \{1, 2, 3, \dots\}$ [Gre10].

Das Uranyl-Ion ist eine starke LEWIS-Säure und geht daher starke Bindungen mit anorganischen Liganden mit freien Elektronenpaaren wie PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} und NO_3^- ein. In Tabelle 2.4 sind die Stöchiometrie und die entsprechenden thermodynamischen Stabilitätskonstanten der U(VI)-Hydrolysekomplexe sowie einiger U(VI)-Komplexe mit Phosphat-, Carbonat-, Sulfat-, Nitratliganden bei $T = 25$ °C und $p = 1000$ hPa für eine unendliche Verdünnung ($I = 0$) aufgeführt [Gui03].

Die Anwesenheit von Phosphat kann zur Präzipitation von Uranylphosphat-Phasen wie UO_2HPO_4 und $(UO_2)_3(PO_4)_2$ führen. Die zusätzliche Anwesenheit von Calcium fördert die Bildung von Autunit bzw. Meta-Autunit $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot n H_2O$. In diesen schwer löslichen Verbindungen mit $n = 10-12$ koordinierten Wassermolekülen für Autunit und $n = 2-6$ für Meta-Autunit ist das Uran nicht mehr pflanzenverfügbar. Die Löslichkeit dieser Komplexe liegt in der Größenordnung von 10^{-8} mol L^{-1} (pH = 5,5) [Wel07].

Tabelle 2.4: Stöchiometrie und Gleichgewichtskonstanten einiger U(VI)-Hydrolyseprodukte und U(VI)-Komplexe mit den Oxoanionen PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} und NO_3^- bei $T = 25^\circ\text{C}$ und $p = 1000\text{ hPa}$ für eine unendliche Verdünnung ($I = 0$) [Gui03]

Reaktion	$\log_{10} K^0$
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{U}^{4+}$	$9,04 \pm 0,04$
$\text{UO}_2^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2^+$	$1,48 \pm 0,02$
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{UO}_2\text{OH}^+$	$-5,25 \pm 0,24$
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$	$-12,15 \pm 0,07$
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	$-20,25 \pm 0,07$
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$	$-32,40 \pm 0,68$
$\text{UO}_2^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{PO}_4^-$	$13,23 \pm 0,15$
$\text{UO}_2^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$	$7,24 \pm 0,26$
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$	$1,12 \pm 0,06$
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{H}_3\text{PO}_4^{2+}$	$0,76 \pm 0,15$
$\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	$9,94 \pm 0,03$
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$16,61 \pm 0,09$
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	$21,84 \pm 0,04$
$\text{UO}_2^+ + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$	$6,95 \pm 0,36$
$\text{UO}_2^{2+} + \text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{SO}_3(\text{aq})$	$6,60 \pm 0,60$
$\text{UO}_2^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$	$2,80 \pm 0,30$
$\text{UO}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	$3,15 \pm 0,02$
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}(\text{aq})$	$4,14 \pm 0,07$
$\text{UO}_2^{2+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{NO}_3^+$	$0,30 \pm 0,15$

2.4 Transferfaktor Boden – Pflanze

Der Transferfaktor (TF) ist eine charakteristische Größe für die Aufnahme eines Radionuklids vom Boden in die Pflanze. Er setzt sich aus dem Verhältnis der Aktivität des Radionuklids pro Trockenmasse des Pflanzenteils und der Aktivität pro Trockenmasse des Bodens zusammen [Cie04]:

$$TF = \frac{a[\text{Bq/kg}] (\text{Pflanzentrockenmasse})}{a[\text{Bq/kg}] (\text{Bodentrockenmasse})} \quad (2.9)$$

Für Plutonium variieren die Transferfaktoren zwischen 10^{-3} bis 10^{-10} sehr stark [IAE09]. Die Gründe für diese großen Schwankungen sind die diversen Faktoren für die Pflanzenverfügbarkeit und -aufnahme von Pu. Neben dem pH-Wert und dem Redoxpotential, die hauptsächlich die Speziation und Mobilität der Radionuklide bestimmen, beeinflussen auch die Beschaffenheit des Bodens, der Mineralstoffgehalt und die Düngung den Aufnahmeprozess. Des Weiteren bestehen Unterschiede zwischen verschiedenen Pflanzenarten sowie der Anlagerung in verschiedenen Pflanzenteilen (Wurzeln, Stängel, Blätter, Früchte). Unter dem Aspekt der Ingestionsdosis durch die Nahrungsaufnahme von Radionukliden ist besonders die Anreicherung in den essbaren Teilen der Nutzpflanzen von Bedeutung. Hierbei kann es sich zum einen um oberirdische Früchte handeln (z.B. Erbsen), zum anderen aber auch um unterirdische, wurzelnahe Knollen (z.B. Kartoffeln).

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden ausschließlich in einer flüssigen Nährlösung und nicht in einem Nährboden durchgeführt. Der Grund hierfür war, die Komplexität des Nährmediums, z.B. durch diverse Sorptionsprozesse oder Einfluss von Mikroorganismen, zunächst so gering wie möglich zu halten. Die direkte Anwendung und der Vergleich mit Transferfaktoren aus der Literatur gestaltet sich dadurch schwierig. Ersatzweise wird das Verhältnis von der Konzentration der in Pflanzenteilen gemessenen Radionuklide und der Konzentration der ursprünglich in der Nährlösung verfügbaren Radionuklide betrachtet. Die hier ermittelten Ergebnisse können als Grundlage für künftige, komplexere Versuche mit Erdboden dienen und zur Entwicklung verbesserter Biosphärenmodelle und dem Verständnis von Radionuklidenaufnahmeprozessen auf mikroskopischer Ebene beitragen.

2.5 Parameter für den oxidativen Stress von Pflanzen

Eine oxidative Stressreaktion bezeichnet bei Pflanzen die Überproduktion von reaktiven Sauerstoffverbindungen (ROS, *Reactive Oxygen Species*). Hierzu gehört die Produktion von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) sowie des Superoxidradikals ($\text{O}_2^{\bullet-}$), welche zum Beispiel bei Lipiden zur Lipidperoxidation und dadurch zu Zellschädigungen führt [Gup16].

Die Aufnahme von Metallen hängt von ihrer Bioverfügbarkeit ab. Pflanzen besitzen zudem Mechanismen, um sich Metalle verfügbar zu machen [Che05]. Allerdings können bereits geringe Konzentrationen von Schwermetallen indirekt einen Schaden bewirken, indem sie die Aufnahme wichtiger Nährstoffe stören bzw. verhindern [Fod96], [Päi02]. Des Weiteren fördern Schwermetalle die Produktion von ROS, was die Schädigung von Zellmembranen, Nukleinsäuren und Proteinen zur Folge haben kann [Hal15]. In Pflanzensystemen wirken ROS als Auslöser für die Abwehrmechanismen der Zellen gegen biotische und abiotische Belastung. Es wird angenommen, dass ROS und Pflanzenhormone im Zusammenspiel zwischen der Steuerung von Wachstum und Entwicklung der Pflanze und der Reaktion auf Stresseinflüsse stehen [Gup12]. In Anwesenheit von Radionukliden ist zudem eine ROS-Bildung durch emittierte, ionisierende Strahlung zu beachten. Bei geringer Konzentration bzw. Aktivität überwiegt jedoch die chemische Toxizität durch Schwermetalleinfluss.

Neben ROS sind auch reaktive Stickstoffverbindungen (RNS, *Reactive Nitrogen Species*) wie das Stickstoffmonoxid (NO) bei der Steuerung von Stressreaktionen von Bedeutung [Nei08], [Cor11], [Bes08], [Gup13b]. Die Gegenwart von Schwermetallen beeinflusst die NO-Produktion der Pflanzenzellen sowie die H_2O_2 - und $\text{O}_2^{\bullet-}$ -Produktion [Del98], [Cla00]. Diese Moleküle spielen eine wichtige Rolle bei verschiedenen physiologischen Prozessen in Pflanzen und gelten als Signalmoleküle für oxidativen Stress. Auch die Produktion von Pflanzenfarbstoffen wie Chlorophyll (grün) und Carotinoid (gelb) kann durch solche Stressreaktionen beeinflusst werden [Váz87].

Verwendete Messmethoden

Im Folgenden werden die verwendeten Messmethoden der vorliegenden Arbeit kurz vorgestellt. Sie unterteilen sich in Methoden zur Bestimmung der Speziation der Radionuklide und Methoden zur Konzentrationsbestimmung sowie Charakterisierung der Nährlösung.

3.1 Methoden zur Speziationsbestimmung

3.1.1 Zeitaufgelöste Laser-Fluoreszenz-Spektroskopie (TRLFS)

Die TRLFS (Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy) erlaubt eine Bestimmung des Komplexierungszustands und der chemischen Umgebung von Ionen (hier: Uranyl) im Spurenkonzentrationsbereich. Hierfür wird die flüssige Probe in einer Quarzglasküvette mit dem Licht eines gepulsten Nd:YAG-Lasers (*Diva II, Soliton Laser und Messtechnik GmbH*) der Wellenlänge 266 nm angeregt. Die Fluoreszenzemission der Probe wird senkrecht zum eingestrahlteten Laserlicht über eine Glasfaser in den Spektrographen (*Shamrock 303i*) geleitet und mittels einer ICCD-Kamera (*iStar, Andor*) aufgenommen. Der gepulste Laser erlaubt eine verzögerte Aufnahme des Fluoreszenzspektrums. Nimmt man das Spektrum zu verschiedenen Delayzeiten (Verzögerungszeit) nach einem Laserpuls auf, lassen sich aus der zeitlichen Abnahme der Fluoreszenzintensität charakteristische Fluoreszenzlebensdauern ermitteln. Mithilfe eines biexponentiellen Fits der Intensität über die Delayzeit können die Lebensdauern von mehreren Spezies bestimmt werden. Die charakteristische Bandenform und die Peakposition im Spektrum sowie die Fluoreszenzlebensdauern geben Rückschlüsse auf die in den Proben vorliegenden Komplexe.

Eine ausführliche Beschreibung der Methodik der zeitaufgelösten Laser-Fluoreszenz-Spektroskopie ist in [Lak99] dargestellt. Die TRLFS eignet sich nicht zur Bestimmung von Pu-Speziationen, da diese keine ausgeprägte Fluoreszenz besitzen.

Die Messungen der Uran-Spezies erfolgten je nach Probe mit einer Delayzeit von 50 ns bis 10250 ns bei einer Schrittweite von 50 ns bzw. von 100 ns bis 40100 ns bei einer Schrittweite von 100 ns. Die Belichtungszeit des Photodetektors betrug zwischen 1 und 10 ms. Es wurde jeweils 20 bis 40 mal über 0,8 bis 1,0 s akkumuliert. Die Unsicherheiten für die Lebensdauern ergaben sich aus den Standardunsicherheiten der bilinearen Fit-Kurve.

3.1.2 UV-Vis-NIR-Spektroskopie

Die Funktionsweise der UV-Vis-NIR-Spektroskopie beruht auf der Anregung von Molekülen durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung im ultravioletten (UV), sichtbaren (Vis) oder nahinfraroten (NIR) Wellenlängenbereich und der damit einhergehenden Streuung (Extinktion) [Owe96]. Die Probenlösung befindet sich hierbei in einer 1 cm breiten Quarzglasküvette. Ein Detektor misst die Intensität der Wellenlängen nach dem Durchgang durch die Küvette. Für die Baselinekorrektur wird zunächst die Matrixlösung ohne Probenmaterial gemessen. Je nach Probe werden bestimmte charakteristische Wellenlängen absorbiert und gestreut und erscheinen als Peak im Absorptionsspektrum. Kolloide streuen Wellenlängen < 500 nm sehr stark. Befinden sich diese in der Probelösung, kommt es im Absorptionsspektrum in diesem Wellenlängenbereich zu einem starken Anstieg, wodurch auch charakteristische Peaks überlagert werden können.

In dieser Arbeit wurde die UV-Vis-Spektroskopie zum einen für die Bestimmung der Pu-Speziation in der Stammlösung verwendet; die verschiedenen Oxidationsstufen besitzen unterschiedliche Absorptionsbanden (vgl. Abbildung B.4 im Anhang) [Ste12], [Lee06]. Es wurde in einem Wellenlängenintervall von 400 nm bis 1000 nm gemessen. Die Nachweisgrenze für Pu lag mit dieser Methode zwischen 10^{-5} und 10^{-6} mol L⁻¹ [Bür07]. Zum anderen wurde diese Methode für die Messungen des Chlorophyll- und Carotinoidgehalts in den Blättern der Pflanzen verwendet. Die erst genannte Anwendung wurde mit einem UV-Vis-NIR-Spektrometer von *Agilent Technologies* (Cary 5000) gemessen, die zweit genannte mit einem Spektrophotometer von *Hatachi* (U-2000). Die Vorbereitung der Blattproben für die Chlorophyll- und Carotinoidbestimmung wird in Abschnitt 4.3.6 beschrieben.

3.1.3 Kapillarelektrophorese (CE)

Bei der Kapillarelektrophorese migrieren die zu untersuchenden Teilchen der Probenlösung durch eine Kapillare, an der ein elektrisches Feld anliegt. Je nach Ladung und Masse bewegen sich die Teilchen schneller oder langsamer durch die Kapillare. Auf

diese Weise entsteht eine zeitliche Selektion der verschiedenen Oxidationszustände. Abhängig von der stöchiometrischen Zusammensetzung variieren die effektiven Ladungen der komplexierten Spezies von denen der nicht komplexierten, was einen Effekt auf die elektrophoretische Mobilität hat. Für Pu ist die Migrationsreihenfolge der Oxidationszustände durch die Kapillare wie folgt: +III, +VI, +V, +IV. Eine intensive Behandlung der Messmethodik ist in [Ban06], [Bür07] und [Gra15] zu finden. Die technischen Daten der CE sind in Tabelle D.2 im Anhang aufgeführt.

Die Einkopplung der Kapillaren in ein Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma ((CE-)ICP-MS, siehe Abschnitt 3.2.1) ermöglicht die Separation der verschiedenen Oxidationsstufen sowie die Detektion nach dem Masse/Ladungsverhältnis. Auf diese Weise können die Speziationen der in der Probelösung vorhandenen Radionuklide ermittelt werden. In Abbildung 3.1 sind vier via CE-ICP-MS gemessene Spektren einer $2,1 \cdot 10^{-10}$ M Pu-242-Lösung in 1 M HClO₄ kombiniert dargestellt [Gra15]. Die zeitliche Verschiebung der verschiedenen Oxidationsstufen ist deutlich zu erkennen. Der Pu(IV)-Peak besitzt zudem ein Tailing bei $t > 600$ s, was charakteristisch für Pu(IV)-Polymer-Spezies oder sorbierte Rückstände an der Kapillarwand ist. Für die vorliegende Arbeit wurde diese Speziationsanalyse am KIT-INE (Karlsruhe) an den mit Plutonium versetzten Nährlösungen (100 nM und 500 nM, siehe Abschnitt 5.3) durchgeführt.

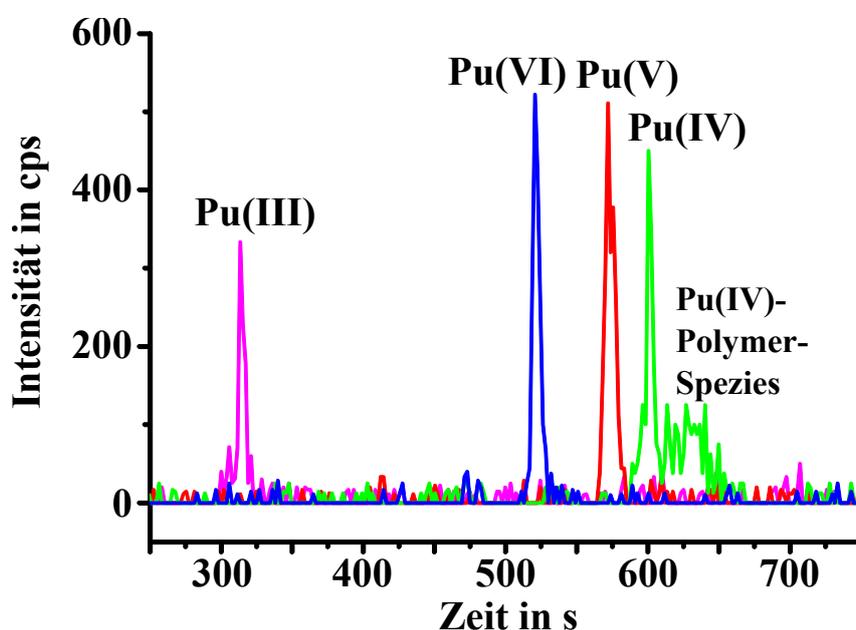


Abbildung 3.1: Kombiniertes Elektropherogramm einer $2,1 \cdot 10^{-10}$ M Pu-242-Lösung in 1 M HClO₄ [Gra15]

3.1.4 Theoretische Speziationsberechnung

Die theoretische Speziationsberechnung erfolgte mit dem Programm PHREEQC (Version 3.3.7) unter Verwendung der Specific Ion Interaction Theory (SIT) [Par13]. Die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten zur Berechnung wurden aus der NEA Thermochemical Database ([Lem01], [Gui03]) entnommen sowie aus [Bou04] für die Pu(IV)-EDTA-Komplexe (siehe Tabellen 2.1 bis 2.4). Die Konstanten beziehen sich in der Regel auf eine Temperatur von $T = 25\text{ °C}$ und einen Luftdruck von $p = 1000\text{ hPa}$ bei einer unendlichen Verdünnung, d.h. eine Ionenstärke von Null ($I = 0\text{ mol L}^{-1}$). PHREEQC berechnet die Ionenstärke der Lösung und berücksichtigt diese bei der Erstellung der Speziationsdiagramme. Sie lag bei allen Berechnungen unterhalb von 4 mM .

3.2 Methoden zur Konzentrationsbestimmung und Charakterisierung der Nährlösung

Dieser Abschnitt beschreibt kurz die verwendeten Messmethoden zur Charakterisierung der Nährlösung sowie zur Bestimmung der Uran- bzw. Plutoniumkonzentration und den Makro- und Mikroelementen in den Nährlösungen und in den verschiedenen Pflanzenteilen.

3.2.1 Optische Emissionsspektrometrie und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, ICP-MS)

Die ICP-OES und die ICP-MS arbeiten mit einem Argon-Plasma ($T \approx 10.000\text{ K}$), das die Verbindungen der zu untersuchenden Elemente der Probelösung (Nährlösung oder in Säure gelöste Pflanzenteile) aufbricht und die Atome ionisiert. Bei der OES wird hierbei die Anregung zur optischen Emission der Elemente genutzt. Aus der Intensität der charakteristischen Wellenlängen, die mit einem CID-Detektor gemessen werden, lässt sich die Konzentration der jeweiligen Elemente in der Probe ermitteln. Bei der MS gelangen die Ionen in ein Quadrupol-Massenspektrometer, das sie nach Masse/Ladungsverhältnis selektiert und detektiert. Auf diese Weise besteht auch die Möglichkeit isotopenselektiert zu messen. Für Plutonium lassen sich mit der MS Konzentrationen im Bereich von 10^{-8} bis $10^{-12}\text{ mol L}^{-1}$ bestimmen [Gra15].

In der vorliegenden Arbeit wurde in den zuerst durchgeführten Uran-Versuchsreihen die Bestimmung der Elementkonzentrationen in den Nährlösungen und in den Pflanz-

zenteilen mittels ICP-OES durchgeführt (iCap 6000, *Thermo Scientific*). Die Kalibrierung erfolgte mittels Elementstandards bekannter Konzentration. Für die im späteren Verlauf durchgeführten Experimente mit Plutonium stand ein ICP-Massenspektrometer zur Verfügung (iCap Q, *Thermo Scientific*). Für die Kalibrierung wurde vor und nach jeder Probenmessreihe eine Standardmessreihe von unterschiedlichen Konzentrationen (0,05 ppb bis 2 ppb) des zu messenden Radionuklids durchgeführt. Hieraus wurde ein zeitlich linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Zählrate ermittelt. Nach jedem Standard und jeder Probe wurde das System mehrere Male mit HNO₃ (2 %) gespült. Die Messwerte setzten sich aus dem Mittelwert von fünf einzelnen Messungen der jeweiligen Probe mit der dazugehörigen Standardabweichung zusammen. Für Messergebnisse, bei denen die Werte der Standardmessreihe vor und nach den Messungen stark voneinander abwichen, was aufgrund längerer Inbetriebnahme der Fall sein kann, wurden die Unsicherheiten konservativ auf 15 % abgeschätzt.

In Tabelle D.3 im Anhang sind die technischen Daten der ICP-OES und der ICP-MS dargestellt. Umfangreiche Literatur zu den Funktionsweisen und den Verwendungen der ICP-OES und der ICP-MS findet man in [Nöl02] und [Tho13].

3.2.2 Messung des pH-Werts und des Redoxpotentials (Eh)

Die pH-Messungen wurden mit einer pH-Kombinationselektrode (Orion Ross, *Thermo Scientific*) durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte mit Pufferlösungen mit pH-Werten von 4,01 und 7,00. Für die Messung des Redoxpotentials wurde eine Redox/ORP-Elektrode mit Ag/AgCl-Fülllösung (*Thermo Scientific*) verwendet. Die Kalibrierung erfolgte mit einer entsprechenden Standardlösung (Eh = 422 mV). Die Angaben der Eh-Werte beziehen sich auf die Standardwasserstoffelektrode. Nach Angaben des Herstellers beträgt die Unsicherheit der Eh-Elektrode ± 50 mV.

3.2.3 Alphaspektrometrie

Im Alphaspektrometer wird die Energie der emittierten α -Teilchen, die beim Zerfall von Radionukliden entstehen, gemessen. Der Detektor (Alpha Analyst, *Canberra 7200*) besteht aus einer Silizium-Halbleiterdiode (PIPS¹), an der eine Hochspannung in Sperrrichtung anliegt. Durch das Eintreffen der ionisierenden α -Strahlung auf die Diode werden Elektron-Loch-Paare abhängig von der deponierten Energie erzeugt und als elektrischer Impuls registriert [Lie91]. Die diskreten, charakteristischen α -Energien geben Rückschlüsse auf die Radionuklide in der Probe. Über die Zugabe eines Tracers

¹PIPS: Passivated Implanted Planar Silicon detector

(Isotop mit anderer α -Energie) bekannter Konzentration in die Probe und den Vergleich der Peakflächen im Spektrum lässt sich die Konzentration des zu messenden Radionuklids ermitteln. Eine ausführliche Beschreibung dieser Messmethode sowie die Berechnung der Unsicherheiten ist in [Bis09] und [Sch13] zu finden.

In dieser Arbeit wurde die Alphaspektrometrie zur Bestimmung der Pu-Konzentration in den Pflanzenteilen verwendet. Sie erfordert eine aufwändige Aufarbeitung zur Herstellung der Messpräparate aus den Pflanzenteilen bestehend aus Veraschung, Aufschluss, Festphasenextraktion und Elektrodeposition. Der Präparationsvorgang wird in Abschnitt 4.3.2 ausführlich beschrieben.

3.2.4 Epifluoreszenz-Mikroskopie

Die Epifluoreszenz-Mikroskopie arbeitet mit der Anregung der Probe durch bestimmte Wellenlängen und der Beobachtung des von der Probe emittierten Fluoreszenzlichts. Die zu untersuchenden Stoffe werden mithilfe von fluoreszierenden Farbstoffen (Fluorochrome) eingefärbt. Durch die Verwendung von speziellen Filtern kann ausschließlich das von der Probe zurückgestrahlte Fluoreszenzlicht beobachtet werden.

In dieser Arbeit wurde ein Epifluoreszenz-Mikroskop (LV-DAF, *Nikon*) zur Untersuchung von Stickstoffoxid (NO) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) in verschiedenen Pflanzenteilen verwendet. Die Probenpräparationen werden in den Abschnitten 4.3.3 und 4.3.4 beschrieben.

3.2.5 Histochemische Untersuchung

Die Histochemie befasst sich mit der Chemie von Zellen und Gewebe und dient der Untersuchung von Stoffwechselprozessen. Durch verschiedene Färbemethoden lassen sich bestimmte Substanzen innerhalb des Pflanzengewebes optisch sichtbar machen und lokalisieren. Zudem können durch erhöhte und verringerte Produktion Rückschlüsse auf einen gestörten Stoffwechsel gezogen werden.

In dieser Arbeit werden mithilfe diverser Färbemethoden die Wasserstoffperoxid (H_2O_2), die Superoxidradikalproduktion ($\text{O}_2^{\bullet-}$) und die Lipidperoxidation (LP) in verschiedenen Pflanzenteilen sowie die Wurzelzellmembran (PMI) im Hinblick auf den Einfluss von Radionukliden/Schwermetallen untersucht. Die Probenvorbereitungen für die jeweiligen Messungen werden in Abschnitt 4.3.5 vorgestellt.

Kapitel 4

Vorbereitungen der Versuche

Alle Experimente wurden im flüssigen Nährmedium durchgeführt. Auf den Einsatz von Boden als natürliches Nähr- und Haltematerial der Pflanzen wurde bewusst verzichtet, da die Wechselwirkungen zwischen Erdboden und den Radionukliden sehr vielfältig und im Labor schwer beherrschbar sind. Bereits bei der Verwendung von flüssiger Nährlösung sind zahlreiche chemische und physikalische Prozesse zu berücksichtigen, die die Speziation der Radionuklide und ihre Löslichkeit und Mobilität beeinflussen. Hinzu kommt die meist unvorhersehbare Beeinflussung der Nährlösung durch die Pflanze selbst, zum Beispiel durch die Abgabe pH-Wert-ändernder Stoffe oder organischer, komplexbildender Substanzen. Die hohe Komplexität von Versuchen mit Boden resultiert zusätzlich von möglichen Adsorptionsprozessen und dem starken Einfluss von Mikroorganismen [Neu02]. Bakterien, Pilze etc. bilden ein umfangreiches Mikroökosystem. Ihr Gehalt und ihre Wechselwirkung mit Radionukliden ist im Boden deutlich umfangreicher im Vergleich zur Nährlösung.

Das Augenmerk der vorliegenden Arbeit lag auf der Abschätzung und Bestimmung der Speziationen der Radionuklide in der Nährlösung und ihrem Einfluss auf die Radionuklidaufnahme in die Pflanze. Die Abschätzung erfolgte hierbei durch die Berechnung von Speziationsdiagrammen, die diverse speziationsbeeinflussenden Faktoren wie pH-Wert und Redoxpotential sowie die Ionenkonzentrationen in der Lösung berücksichtigen und hieraus die in der Lösung vorliegenden Radionuklidspeziationen ermitteln. Für die direkte Bestimmung sowie die Radionuklidkonzentration in Lösung und Pflanzenteilen wurden verschiedene hochempfindliche, physikalische Messmethoden verwendet, die bereits in Kapitel 3 vorgestellt wurden.

In diesem Kapitel wird die Herstellung der verwendeten Nährlösung und die Aufzucht der unterschiedlichen Pflanzenarten beschrieben. Ferner werden die Stammlösungen der Radionuklide sowie die Präparation der Pflanzenteile für die verschiedenen Messmethoden dargestellt.

4.1 Herstellung der Nährlösung und allgemeine Informationen zur Aufzucht

Die für die Pflanzen verwendete Nährlösung bestand zum einen aus den essentiellen Makroelementen Kalium, Calcium, Magnesium sowie Nitrat und Sulfat. Zum anderen waren geringe Konzentrationen der Mikroelemente Bor, Mangan, Zink, Kupfer und Molybdän vorhanden. Des Weiteren wurde Eisen für eine fördernde Pflanzenaufnahme vor der Zugabe mit dem organischen Komplexbildner EDTA chelatisiert. Die Phosphat-Zugabe erfolgte separat in zwei verschiedenen Konzentrationen: Für die Aufzucht der Pflanzen wurde eine phosphatreiche Nährlösung verwendet, für die Radionuklidversuche eine phosphatarme (fünffach geringerer Phosphatgehalt). Der Grund hierfür war, eine möglichst geringe Präzipitation von Radionukliden (vor allem von Uran) als Phosphatverbindung zu erreichen und dennoch eine ausreichende Phosphatversorgung für die Pflanze gewährleisten zu können. Um einen geeigneten Vergleich zu ermöglichen, wurden auch die Kontrollpflanzen ohne Radionuklidzusatz zu Beginn der Versuchsreihe in eine phosphatarme Nährlösung überführt. Die genaue Zusammensetzung der Nährlösung ist in Tabelle C.1 im Anhang aufgeführt.

Die Zugabe der Nährstoffe erfolgte in hochreinem Milli-Q-Wasser. Alle verwendeten Chemikalien sind analysenrein (p.a., *Sigma-Aldrich*). Die Angaben der Radionuklidkonzentrationen entsprechen der ursprünglich hinzugefügten Konzentration. Die zeitliche Veränderung der Konzentration in Lösung durch Präzipitation oder Pflanzenaufnahme kann den jeweiligen Diagrammen entnommen werden.

Die Aufzucht aller verwendeten Pflanzenarten und die Durchführung der Versuche erfolgte in Klimaschränken (*Phytotron*) mit wechselndem Tag-Nachtmodus. Der Tagmodus dauerte 16 Stunden mit einer Beleuchtungsstärke von $120 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ($\approx 7200 \text{lx}$) durch Leuchtstoffröhren und einer Temperatur von 22°C . Der Nachtmodus dauerte acht Stunden ohne Beleuchtung und einer Temperatur von 18°C . Die Luftfeuchtigkeit lag kontinuierlich bei 65 %.

Für die verschiedenen Versuchsreihen wurden kleine Aufzuchtbehälter mit einem Fassungsvermögen von 1,5 Litern sowie große Behälter mit 4 bis 5 Litern Nährlösung verwendet. Jeder Behälter erhielt über einen Schlauch eine Luftzufuhr, um eine homogene Sauerstoffverteilung in der Nährlösung zu gewährleisten. Zur Schonung der lichtempfindlichen Wurzeln wurden die verwendeten Aufzuchtbehälter von außen schwarz lackiert. Vor der ersten Nutzung erfolgte eine Innenreinigung mit verdünnter Salzsäure und Milli-Q-Wasser. Während der Versuchsphase beinhaltete jeder Behälter vier Pflanzen unter denselben Bedingungen, um eine statistische Analyse gewährleisten zu können.



Abbildung 4.1: Jungpflanzen der a) *Pisum sativum*, b) *Capsicum annuum* und c) *Solanum tuberosum* vor Beginn der Versuchsreihen

4.1.1 Aufzucht von *Pisum sativum* L. (Erbsenpflanzen)

Die trockenen Samen der *Pisum sativum* L. („Boretta“, N.L. Chrestensen) wurden zunächst für zwölf Stunden in destilliertem Wasser eingelegt und weitere 48 Stunden in feuchten Tüchern im Dunkeln gelagert, um die Keimung zu fördern. Die gesunden Jungpflanzen wurden in die Behälter mit Nährlösung (phosphatreich) überführt. Die Aufzucht vor dem Start der Versuchsreihe erfolgte für drei Wochen in Klimaschränken mit wechselndem Tag-Nachtmodus (Abbildung 4.1 a)).

4.1.2 Aufzucht von *Capsicum annuum* L. (Paprikapflanzen)

Die Samen der *Capsicum annuum* L. („California“, Syngenta Seeds) wurden zunächst mehrere Male mit Ethanol und Milli-Q-Wasser gewaschen. Danach wurden sie im sterilisierten, mit Nährlösung versetztem Agar-Agar-Medium (gallertartig) in Petrischalen für 14 Tage zum Keimen gebracht. Es erfolgte das Einsetzen der Jungpflanzen in die Aufzuchtbehälter mit Nährlösung. Nach vier weiteren Wochen begann die Versuchsreihe mit verschiedenen Urankonzentrationen (Abbildung 4.1 b)).

4.1.3 Aufzucht von *Solanum tuberosum* L. (Kartoffelpflanzen)

Die Knollen der *Solanum tuberosum* L. (Heilmann AG) wurden zunächst für eine Woche trocken und dunkel gelagert und danach im Erdboden großgezogen, um die Entwicklung der Triebe zu fördern. Nach 20 Tagen wurden die entstandenen Wurzeln schonend mit Milli-Q-Wasser gereinigt und es erfolgte die Überführung der Pflanzen in Nährlösung (phosphatreich). Der Beginn der Versuchsreihe erfolgte nach zwei weiteren Wochen. (Abbildung 4.1 c)).

4.2 Herstellung der Radionuklidlösungen

Im Folgenden werden die Herstellungsverfahren der verschiedenen Radionuklid-Stammlösungen beschrieben sowie die Vorbereitungen der jeweiligen Radionuklid-Nährlösungen. Insgesamt wurden für diese Arbeit vier Versuchsreihen mit den Radionukliden U-238, Pu-242 und Pu-238 durchgeführt:

1. Uran, 25 μM und 50 μM (Abschnitt 5.1)
2. Uran, 100 nM und 500 nM (5.2)
3. Plutonium-242, 100 nM und 500 nM (5.3)
4. Plutonium-238, 10^{-9} M (5.4)

In jeder Versuchsreihe wurden für jede Pflanzenart separat Kontrollpflanzen unter denselben Bedingungen in der gleichen Nährlösungszusammensetzung ohne Radionuklidzugabe aufgezogen („Kontrolle“).

4.2.1 Herstellung der Uran-Lösungen

Für die Uranversuche wurde eine 0,1 molare Stammlösung aus $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën AG, U-238-Anteil >99,6 %) in HNO_3 (0,5 M) hergestellt. Die Nährlösungen (phosphatarm) der ersten Versuchsreihe wurden mit Urankonzentration von 25 μM und 50 μM präpariert, für die zweite Versuchsreihe wurden Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-7}$ M (100 nM) und $5 \cdot 10^{-7}$ M (500 nM) verwendet¹. In jedes Nährmedium wurden vier Pflanzen eingesetzt. Nach der Uranzugabe erfolgte die pH-Werteinstellung auf 5,5 mittels NaOH-Titration. Die Nährlösungen (mit der jeweiligen

¹Durch Präzipitation ist die Urankonzentration in Lösung geringer. Dies gilt im Folgenden auch für die angegebenen Plutoniumkonzentrationen. Die tatsächliche Konzentration wurde mittels ICP-OES bzw. ICP-MS bestimmt. Dies wird in den Kapiteln 5 und 6 diskutiert.

U-Konzentration) der zweiten Versuchsreihe wurden jeweils alle drei bis vier Tage nachgefüllt, um den Flüssigkeitsstand möglichst konstant zu halten.

4.2.2 Herstellung der Plutonium-242-Lösungen

Für die Pu-Versuchsreihe wurde 99,96 % isotonenreines Plutonium-242 in 4 M HNO₃ (Eckert & Ziegler Nuclitec GmbH) verwendet (siehe Tabelle C.2 im Anhang). Die Lösung wurde mehrere Male mit konzentrierter HNO₃ aufgefüllt und mittels Evaporation eingengt, um möglichst das gesamte Pu auf die Oxidationsstufe VI zu bringen.

Für einen Testversuch zur Bestimmung der Pu-Speziation mittels UV-Vis wurde die Lösung bis zur Trockenheit eingedampft und der Rückstand in 20 mL 3 M HNO₃ gelöst. In Abbildung 4.2 a) ist das UV-Vis-Spektrum dargestellt. Der große Peak bei 832 nm sowie die kleinen Peaks bei 951 nm und 982 nm weisen deutlich auf Pu(VI) hin [Lee06]. Es ist zudem ein kleiner Peak bei 476 nm zu erkennen, der auf einen geringen Anteil Pu(IV) in der Lösung hindeutet.

Um im Folgenden bei der Pu-Zugabe den pH-Wert der Nährlösung nicht zu stark zu ändern, wurde die Pu-Stammlösung zuvor nochmals auf ca. 1 mL eingedampft und mit 0,1 M HNO₃ auf 30 mL aufgefüllt, sodass die Säurekonzentration ungefähr 0,6 M betrug. Das gemessene Spektrum (Abb. 4.2, b)) zeigte neben dem Pu(VI)-Peak einen hohen Untergrund auf, der mit der Abnahme der Wellenlänge sehr stark anstieg. Dieses Verhalten wies auf die Existenz von Pu(IV)-Kolloiden in der Lösung hin, die die niedrigen Wellenlängen besonders stark streuen, was zu einem Anstieg im Absorptionsspektrum führt. Da mit der Zugabe der Stammlösung in die Nährlösung eine drastische pH-Erhöhung erfolgte (von ca. 0,2 auf 5,5), was zu einer weiteren Förderung der Kolloid- und Pu(IV)-Bildung führt, wurden für die Stammlösung keine weiteren Maßnahmen zur Verringerung der Kolloidkonzentration ergriffen. Die ermittelte Pu-Konzentration der finalen Stammlösung via ICP-MS betrug $(162 \pm 5) \mu\text{mol L}^{-1}$. Aufgrund der geringen Pu-Konzentration in der Nährlösung konnten keine weiteren Speziationsbestimmungen mittels UV-Vis durchgeführt werden.

In den entsprechenden Behältern wurden Nährlösungen mit jeweils zwei verschiedenen Pu-Konzentration von $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (100 nM) und $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (500 nM) angesetzt. Der pH-Wert wurde nach der Zugabe unter Rühren durch NaOH-Titration auf 5,5 reguliert. Um die Ausgangssituation gleich zu halten, wurde die Nährlösung der Kontrollpflanzen ohne Plutonium in gleichen Teilen mit HNO₃ angesäuert und der pH-Wert mit NaOH auf 5,5 eingestellt.

Die *Solanum tuberosum*- und die *Pisum sativum*-Pflanzen wurden zwei Tage nach dem Ansetzen der Lösungen in die jeweilige Nährlösung überführt, da der Pflanzenkontakt

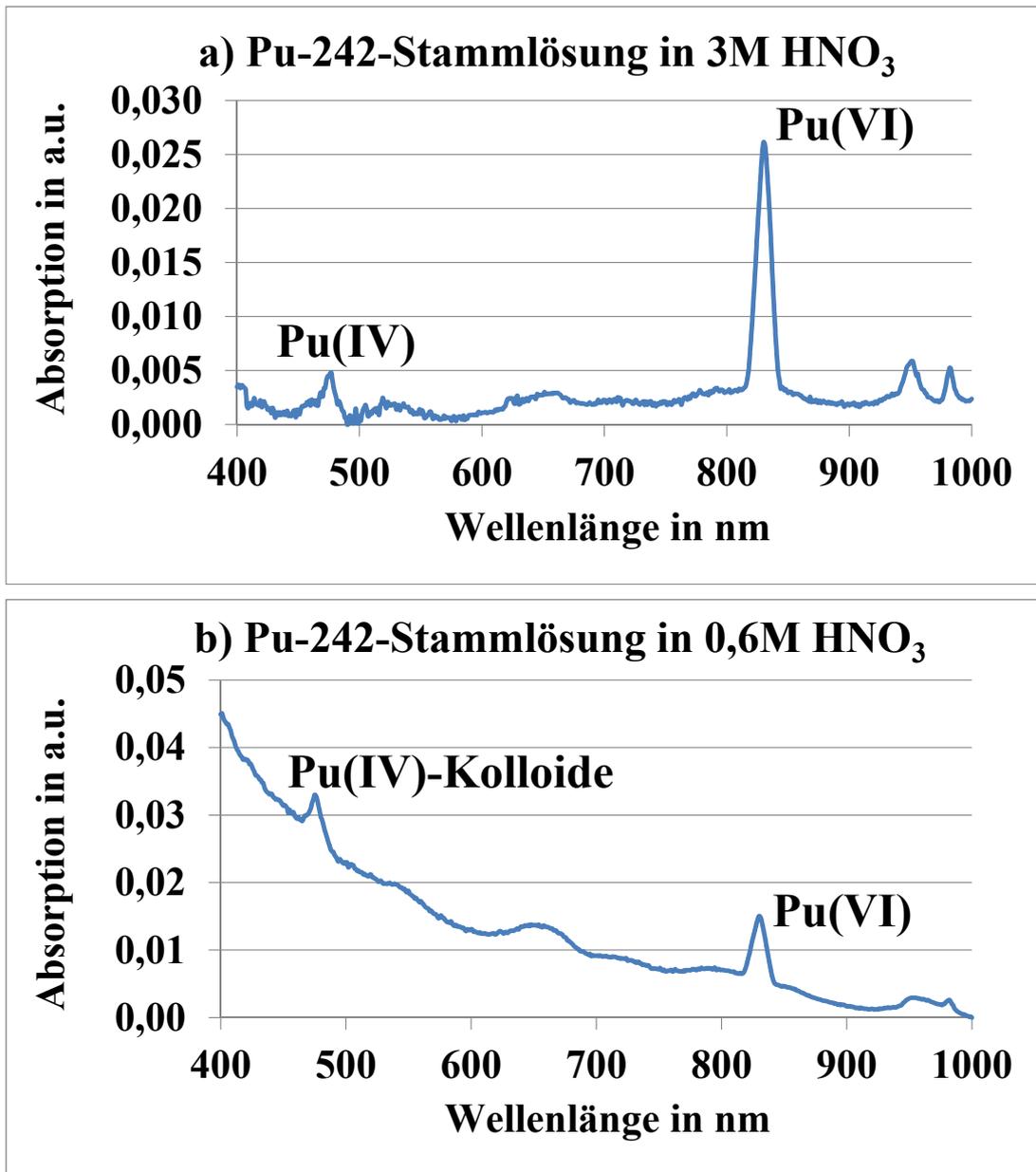


Abbildung 4.2: UV-Vis-Spektren der Pu-242-Stammlösung

und die Ermittlung der Pu-Speziation mittels CE-ICP-MS möglichst zeitgleich erfolgen sollten, um Veränderung der Lösung z.B. durch Hydrolyseprozesse zu erfassen. Dieser Zeitpunkt wird im Folgenden als Kontaminationsstart bezeichnet. Zum Start, nach 4 Tagen und danach alle 7 Tage erfolgte die Messung der pH- und Eh-Werte aller Lösungen sowie die Bestimmung der Pu-Konzentrationen in Lösung mittels ICP-MS über insgesamt 80 bzw. 45 Tage. Die Nährlösungen wurden jeweils alle drei bis vier Tage ohne Zusatz von Pu nachgefüllt, um den Flüssigkeitsstand möglichst konstant zu halten.

4.2.3 Herstellung der Plutonium-238-Lösungen

Für die letzte Versuchsreihe wurde das kurzlebigere Isotop Pu-238 verwendet ($t_{1/2} = 87,7$ a). Dies hatte den Vorteil, die erwartungsgemäß geringe Pu-Konzentration nach der Aufnahme in den Pflanzenteilen mittels radiometrischer Messmethoden (Alpha-spektrometrie) bestimmen zu können.

Für die Herstellung der Pu-238-Stammlösung wurde 89,1 % isotopenreines Pu-238 in 4 M HNO₃ (*Eckert & Ziegler Nuclitec GmbH*) mit einer Gesamtaktivität von 3,7 MBq und einem Anteil von 9,9 % Pu-239 verwendet (siehe Tabelle C.3 im Anhang). Die Lösung wurde mehrere Male mit konzentrierter HNO₃ (suprapur) aufgefüllt und mittels Evaporation eingeeengt, um möglichst das gesamte Pu zum VI-wertigen zu oxidieren. Im letzten Schritt wurde ein Volumen von 20 mL mit 0,5 M HNO₃ (suprapur) aufgefüllt. Die Stammlösung hatte eine finale Pu-238-Konzentration von $(1,096 \pm 0,028) \mu\text{mol L}^{-1}$. Aufgrund der geringen Konzentration war eine Speziationsbestimmung mittels UV-Vis nicht möglich.

Es erfolgte die Pu-Zugabe in die Nährlösung. Hierbei wurden zwei Behälter mit identischer Konzentration von 10^{-9} M präpariert, genannt a) und b). Der pH-Wert wurde mittels Titration von NaOH auf 5,5 eingestellt. Des Weiteren wurde in dieser Versuchsreihe der Einfluss des organischen Komplexbildners EDTA auf die Löslichkeit und Pflanzenaufnahme von Plutonium untersucht. Aus diesem Grund wurden zwei weitere Pflanzenboxen mit Pu-Nährlösung (10^{-9} M) und EDTA-Konzentration von 10^{-4} M (0,1 mM EDTA) und 10^{-3} M (1,0 mM EDTA) sowie die dazugehörigen Kontrolllösungen präpariert. Auch bei dieser Versuchsreihe wurden die Nährlösungen jeweils alle drei bis vier Tage ohne Zusatz von Pu nachgefüllt, um den Flüssigkeitsstand möglichst konstant zu halten.

4.3 Probenvorbereitung für verschiedene Messungen

In den Tabellen 4.1 und 4.2 ist der Übersicht halber eine Auflistung aller in dieser Arbeit durchgeführten Versuchsreihen und Messungen dargestellt. Im Folgenden werden die Probenvorbereitungen für die einzelnen Messungen beschrieben.

Tabelle 4.1: Übersicht der durchgeführten Uran-Versuchsreihen

1. Uran (25 μM, 50 μM)	Lösungsvolumen	Dauer
<i>Pisum sativum</i> L.	1,5 Liter	5 Tage
Durchgeführte Messung	Messmethode	
U-Spezies in Nährlösung	TRLFS	
Uran in Wurzeln und Stängeln/Blättern	ICP-OES	
Weitere Elemente in Wurzeln und Stängeln/Blättern	ICP-OES	
NO und H ₂ O ₂ in Wurzeln/Blättern	Epifluoreszenzmikr.	
H ₂ O ₂ , O ₂ ^{•-} , LP und PMI in Wurzeln/Blättern	Histochemisch	
Chlorophyll und Carotinoid in Blättern	UV-Vis	

2. Uran (100 nM, 500 nM)	Lösungsvolumen	Dauer
a) <i>Pisum sativum</i> L.	5 Liter	60 Tage
b) <i>Capsicum annuum</i> L.	5 Liter	120 Tage
Durchgeführte Messung	Messmethode	
Speziationsberechnung	PHREEQC	
pH-, Eh-Messung	Elektroden	
Uran in Nährlösung	ICP-OES	
Uran und Elemente in Wurzeln, Stängeln/Blättern, Früchten	ICP-OES	
- a) nach 30, 60 Tagen; b) nach 30, 120 Tagen		
Chlorophyll und Carotinoid in Blättern	UV-Vis	

Tabelle 4.2: Übersicht der durchgeführten Plutonium-Versuchsreihen

3. Plutonium-242 (100 nM, 500 nM)	Lösungsvolumen	Dauer
a) <i>Pisum sativum</i> L.	1,5 L	45 Tage
b) <i>Solanum tuberosum</i> L.	4 L	80 Tage
Durchgeführte Messung	Messmethode	
Pu-Speziation in Stammlösung	UV-Vis	
Pu-Speziation in Nährlösung	CE-ICP-MS	
Speziationsberechnung	PHREEQC	
pH-, Eh-Messung	Elektroden	
Pu in Nährlösung	ICP-MS	
Pu in Wurzeln, Stängeln/Blättern, Knollen	Alphaspek.	
- Nur b) nach 80 Tagen		
- a)-Proben gingen verloren (siehe Text)		
Elemente in Wurzeln, Stängeln/Blättern	ICP-OES	
- Nur b) nach 80 Tagen		
NO und H ₂ O ₂ in Wurzeln/Blättern	Epifluoreszenzmikr.	
- Nur b) nach 21 Tagen		
O ₂ ^{•-} und LP in Blättern	Histochemisch	
- Nur b) nach 21 Tagen		

4. Plutonium-238 (10⁻⁹ M), EDTA-Zusatz	Lösungsvolumen	Dauer
<i>Solanum tuberosum</i> L.	4 Liter	67 Tage
Durchgeführte Messung	Messmethode	
Speziationsberechnung	PHREEQC	
pH-, Eh-Messung	Elektroden	
Pu in Nährlösung	ICP-MS	
Pu in Wurzeln, Stängeln/Blättern, Knollen	Alphaspek.	

4.3.1 Probenpräparation der U-Pflanzenteile für die ICP-OES

Die Bestimmung der Urankonzentration sowie weiterer Makro- und Mikroelemente in Wurzeln, Stängeln/Blättern und Früchten erfolgte mittels ICP-OES. Zur Aufbereitung des Messpräparats wurden 0,01 bis 0,25 g des getrockneten Pflanzenmaterials (Trockenmasse, TM) in 5 mL konzentrierter HNO_3 unter Erhitzung bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ für zwei Stunden aufgeschlossen. Nach dem Aufschluss erfolgte jeweils eine Verdünnung der Proben mit Milli-Q-Wasser zu einem Volumen von 50 mL. Die gemessenen Werte setzten sich als Mittelwerte mit Standardunsicherheit von je drei unabhängigen Proben mit identischen Nährlösungsbedingungen zusammen.

4.3.2 Probenpräparation der Pu-Pflanzenteile für die Alphaspektrometrie

Die Pu-Konzentration in den Pflanzenteilen wurde nach Ablauf der Kontaminationszeit mittels Alphaspektrometrie bestimmt. Die folgenden Schritte basieren auf der Probenpräparation aus [Sch13].

Zur Erstellung der Messpräparate wurden die Pflanzen zunächst in Wurzeln, Stängel/Blätter und Früchte (Erbsenfrüchte bzw. Kartoffelknollen) aufgeteilt und im Trockenschrank bei $105\text{ }^\circ\text{C}$ Umluft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In Abbildung 4.3 sind die Pflanzenteile der *Solanum tuberosum* vor der Trocknung dargestellt. Zur Zerstörung der organischen Matrix wurden die Pflanzenteile in einem Muffelofen verascht (12 Stunden bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ und 6 Stunden bei $600\text{ }^\circ\text{C}$). Mit der Asche wurde ein Aufschluss durch die wiederholte, vorsichtige Zugabe von Salpetersäure sowie Fluorssäure unter einer Heizlampe durchgeführt. Im letzten Schritt wurde der Rückstand in Salpetersäure (3 M) mit Aluminiumnitrat (1 M) aufgenommen, wobei das Aluminiumnitrat der Bindung verbliebener Fluoridionen dient.

Als Separationsschritt zur Isolierung des Plutoniums wurde eine Festphasenextraktion durchgeführt. Hierfür wurden zunächst die Pu-Ionen höherer Oxidationsstufe durch die Zugabe einer Eisensulfamat-Lösung (0,6 M) zum Pu(III) reduziert. Es folgte eine Oxidation zum Pu(IV) durch Natriumnitrit (3,5 M), um im nächsten Schritt die Bindung des Pu an der Trennungssäule (TEVA Resin) zu gewährleisten. Anschließend wurde die Säule mit 15 ml Salpetersäure (3 M) und 5 ml Salzsäure (9 M) mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 3 ml min^{-1} gespült. Das Pu wurde auf diese Weise von sonstigen Stoffen, die ohne Bindung durch die Säule liefen, getrennt. Zum Lösen des Pu von der Säule erfolgte eine Eluation mit Hydroxylamin (0,1 %), wobei das Pu zum Pu(III) reduziert wurde. Für die endgültige Herstellung des Messpräparats für



Abbildung 4.3: Aufteilung der geernteten *Solanum tuberosum* in Wurzeln, Stängel/Blätter und Knollen

die Alphaspektrometrie wurde das abtrennte Pu mittels Elektrodeposition auf einer Edelstahlscheibe fixiert.

Die Pflanzenproben der *Pisum sativum* in der Pu-242-Versuchsreihe wurden zunächst mittels hochsensitiver Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) hinsichtlich der Pu-Konzentration gemessen, da von einem sehr geringen Pu-Gehalt innerhalb der Pflanze ausgegangen wurde. Die Konzentration erwies sich jedoch für diese Messmethode als zu hoch. Da verfahrensbedingt von Crosskontamination unter den Proben auszugehen war, wurde von dem Versuch abgesehen, andere Messverfahren einzusetzen. Aus diesem Grund konnte keine adäquate Pu-Konzentrationsbestimmung in den Pflanzenteilen der *P. sativum* durchgeführt werden. Die weiteren Pflanzenproben wurden daraufhin mittels Alphaspektrometrie gemessen.

4.3.3 Probenpräparation für die Detektion von Stickstoffoxid (NO) mittels Epifluoreszenz-Mikroskopie

Als fluoreszierender Farbstoff für die Detektion von NO wurde 10 μM DAF-2 DA (4,5-Diaminofluorescein diacetate) in 10 mM Tris-HCl (pH 7,4) hergestellt und bei 25 °C

für eine Stunde im Dunkeln gelagert [Cor08]. Die Wurzel- und Blattproben wurden jeweils zweimal für 15 Minuten in der Lösung eingelegt. Die Untersuchung mit dem Epifluoreszenz-Mikroskop erfolgte unter Verwendung von Standardfiltern und -einstellungen für den Farbstoff DAF-2 (Anregung bei 495 nm, Emission bei 515 nm).

4.3.4 Probenpräparation für die Detektion von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) mittels Epifluoreszenz-Mikroskopie

Für die Detektion von H_2O_2 wurde 25 μM DCF-DA (2',7'-Dichlorofluorescein diacetate) in 10 mM Tris-HCl (pH 7,4) hergestellt und bei 37 °C für eine Stunde im Dunkeln gelagert [Rod06]. Die Wurzel- und Blattproben wurden jeweils zweimal für 15 Minuten in der Lösung eingelegt. Die Untersuchung mit dem Epifluoreszenz-Mikroskop erfolgte unter Verwendung der Standardeinstellungen für DCF-DA (Anregung bei 485 nm, Emission bei 530 nm).

4.3.5 Probenpräparation für die histochemischen Untersuchungen von Wasserstoffperoxid (H_2O_2), Superoxidradikal ($\text{O}_2^{\bullet-}$), Lipidperoxidation (LP) und Wurzelzellmembranintegrität (PMI)

Die histochemischen Untersuchungen wurden jeweils mit fünf zufällig gewählten Wurzelspitzen bzw. Blättern durchgeführt. Die dargestellten Abbildungen zeigen die repräsentativsten Proben.

H_2O_2 : Für die histochemische Untersuchung von Wasserstoffperoxid H_2O_2 wurden die Blätter und Wurzeln über Nacht im Dunkeln in eine Lösung aus 10 mM Kaliumphosphat-Puffer, 10 mM NaN_3 und 0,1 % DAB (3,3'-Diaminobenzidine) bei pH 7,8 eingelegt [Sig13], [Tho97]. Es erfolgte eine Reinigung mit 0,15 % (w/v) Trichloressigsäure (TCA) in 4:1 (v/v) Ethanol:Chloroform 48 Stunden vor den Aufnahmen mit der Digitalkamera (Coolpix, Nikon).

$\text{O}_2^{\bullet-}$: Für die histochemische Untersuchung von Superoxidradikalen ($\text{O}_2^{\bullet-}$) wurden die Proben in eine Lösung aus 10 mM Kaliumphosphat-Puffer (pH 7,8), 10 mM NaN_3 , 0,1 % (w/v) NBT (Nitroblautetrazoliumchlorid) und 0,05 % (v/v) Tween[®] 20 (Polysorbit 20) über Nacht im Dunkeln eingelegt [Sig13], [Jab96]. Vor den Aufnahmen wurden die mit der Lösung behandelten Blätter für 30 Minuten bei Tageslicht getrocknet und mit TCA und Ethanol/Chloroform behandelt (wie bei H_2O_2).

LP: Die Wurzelproben wurden für 20 Minuten in Schiffscher Reagenz eingelegt und danach mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Blattproben wurden zunächst für 60

Minuten in der Reagenz eingelegt. Es erfolgte ein Bleichprozess in kochendem Ethanol für 60 Minuten. Eine rosa Färbung weist auf die Anwesenheit von Aldehyden durch Lipidperoxidation hin [Yam01], [Let12].

PMI: Für die Untersuchung der Wurzelzellmembranintegrität (Root Plasma Membrane Integrity, PMI) wurden die Wurzelproben für 30 Minuten in der Farbstofflösung Evans Blue (0,025 % (w/v)) mit 100 μM CaCl_2 bei pH 5,6 eingelegt. Vor den Aufnahmen erfolgten drei Reinigungsgänge mit destilliertem Wasser. Eine erhöhte blaue Färbung weist auf eine beschädigte Zellmembran hin [Yam01], [Let12].

4.3.6 Messung des Chlorophyll- und Carotinoidgehalts in den Blättern

Für die Untersuchung des Chlorophyll- und Carotinoidgehalts in den Blättern wurde 0,2 g Blattmaterial zufällig von einer Pflanze entnommen und im Dunkeln in Aceton (80 %) eingelegt. Nach dem Zentrifugieren für zehn Minuten bei 10000 g und 4 °C wurde das Absorptionsvermögen des Überstandes mit einem UV-Vis-Spektrometer bei den Wellenlängen 663 nm, 645 nm, 510 nm und 480 nm gemessen. Die Gesamtchlorophyll- und Carotinoidkonzentrationen in den Blättern lassen sich mit folgenden Formeln bestimmen [Arn49], [DY56]:

Chlorophyll-Gehalt in mg g^{-1} Frischmasse (FM):

$$\text{Chl}_{\text{ges}} = \frac{(20,2 \cdot A_{645} + 2,02 \cdot D_{663}) \cdot V}{1000 \cdot m} \quad (4.1)$$

Carotinoid-Gehalt in mg g^{-1} Frischmasse (FM):

$$\text{Caro}_{\text{ges}} = \frac{7,6 \cdot (D_{480} - 1,49 \cdot D_{510}) \cdot V}{1000 \cdot m} \quad (4.2)$$

Hierbei stehen D_{480} , D_{510} , D_{645} und D_{663} für die optische Dichte der Probe bei der jeweiligen Wellenlänge, V für das Extraktionsvolumen in mL und m für die Masse der Probe in g.

Kapitel 5

Ergebnisse der Versuche

In diesem Kapitel werden die Beobachtungen und Ergebnisse der durchgeführten Messungen vorgestellt. Es teilt sich in vier Abschnitte zu den vier Versuchsreihen auf:

5.1 Uran, 25 μM und 50 μM , *P. sativum*, 5 Tage

5.2 Uran, 100 nM und 500 nM, *P. sativum*, 60 Tage; *C. annuum*, 120 Tage

5.3 Plutonium-242, 100 nM und 500 nM, *S. tuberosum*, 80 Tage; *P. sativum*, 45 Tage

5.4 Plutonium-238, 10^{-9} M, *S. tuberosum*, 67 Tage; EDTA-Zusätze (0,1 mM, 1,0 mM)

Die Zahlenwerte und Unsicherheiten zu den dargestellten Abbildungen sind in den Tabellen in Anhang A zu finden.

5.1 Einfluss von Uran in Konzentrationen von 25 μM und 50 μM auf *Pisum sativum* L.

Für diese Versuchsreihe wurden *P. sativum*-Pflanzen (Erbsen) in Nährlösung mit Uran-Konzentrationen von $2,5 \cdot 10^{-5}$ M (25 μM) und $5,0 \cdot 10^{-5}$ M (50 μM) untersucht. Die Pflanzen wurden fünf Tage nach Kontaminationsstart geerntet und mit Kontrollpflanzen ohne Uran in der Nährlösung verglichen (siehe hierzu auch [Gup16]).

Diese ersten Untersuchungen mit Uran dienten neben der Analyse auch dem Erlernen des Umgangs mit den Pflanzen und sind als Vorversuche anzusehen. Die U-Konzentrationen wurden im μM -Bereich gewählt und die Kontaminationsdauer auf fünf Tage festgelegt, um vergleichbare Untersuchungen nach dem Vorbild früherer Studien (mit zum Teil anderen Schwermetallen) durchzuführen, wie z.B. Ebbs et al. [Ebb98] ([U] = 5 μM , *P. sativum*, 7 Tage), Vanhoudt et al. [Van11] ([U] = 0,1, 1, 10 und 100 μM , *Arabidopsis thaliana*, 1 bis 7 Tage), Saenen et al. [Sae13] ([U] = 25 μM , *A. thaliana*, 3 Tage), Gupta et al. [Gup13b] ([As] = 25 und 50 μM , *A. thaliana*, 5 Tage).

5.1.1 Bestimmung der Uranspezies mittels TRLFS

Die Uran-Nährlösungen wurden im Vorfeld mittels Fluoreszenzspektroskopie untersucht, um zu ermitteln, welche Uranspezies in den Nährlösungen vorliegen. Die Abbildungen B.1, B.2 und B.3 im Anhang zeigen die Fluoreszenzspektren der Nährlösungen. Zusammenfassend sind in Tabelle 5.1 zum einen die für die Proben ermittelten Fluoreszenzlinien und -lebensdauern aufgelistet, zum anderen ist eine Auswahl verschiedener Uranylkomplexe aus der Literatur zum Vergleich angegeben.

In Abbildung B.1 (Anhang) ist das Fluoreszenzspektrum der U(25 μM)-Nährlösung dargestellt. Es ließen sich zwei Spezies indentifizieren: Die kurzlebige besaß Fluoreszenzlinien bei 501,7 nm, 522,1 nm, 545,6 nm und 572,1 nm; die langlebigere bei 497,9 nm, 519,8 nm, 544,8 nm und 571,5 nm. Die ermittelten Fluoreszenzlebensdauern lagen bei $(0,76 \pm 0,30) \mu\text{s}$ und $(30,6 \pm 2,5) \mu\text{s}$. Die kürzere Lebensdauer deutete auf den Feststoff Metaautunit hin [Gei00]; die lange Lebensdauer auf UO_2OH^+ [Bra02]. Da die Linien des Metaautunits in guter Näherung mit denen des UO_2PO_4^- übereinstimmen, ist auch ein Vorliegen des Uranylphosphat-Komplexes nicht auszuschließen¹.

Da das Fluoreszenzspektrum der U(50 μM)-Nährlösung aufgrund vieler verschiedener Spezies schwer zu analysieren war, wurde die Probe zentrifugiert und die Festphase und der Überstand separat gemessen. In Abbildung B.2 ist das Fluoreszenzspektrum der Festphase dargestellt. Es waren deutliche Peaks bei 502,1 nm, 524,0 nm, 547,8 nm und 573,5 nm zu erkennen, die auch bei längerer Delayzeit keinen Shift aufwiesen, was zunächst auf genau eine Spezies hinwies. Es wurden allerdings zwei Fluoreszenzlebensdauern von $(0,70 \pm 0,07) \mu\text{s}$ und $(5,74 \pm 0,84) \mu\text{s}$ ermittelt. Die Lebensdauern deuteten auf die Feststoffe Metaautunit und Autunit hin [Gei00]. Da die Linien beider Spezies sehr nah beieinander lagen, war kein Shift im Spektrum zu erkennen. Wie bei der U(25 μM)-Lösung ist auch hier der gelöste UO_2PO_4^- -Komplex nicht auszuschließen.

Das Fluoreszenzspektrum des Überstands ist in Abbildung B.3 dargestellt. Es konnten zwei Spezies indentifiziert werden: Die kurzlebige wies Fluoreszenzlinien von 491,6 nm, 513,6 nm, 537,2 nm und 563,4 nm sowie eine Lebensdauer von $(1,3 \pm 0,1) \mu\text{s}$ auf; die langlebigere besaß Linien bei 493,0 nm, 514,5 nm und 538,5 nm bei einer Lebensdauer von $(3,7 \pm 0,8) \mu\text{s}$. Die Werte der langlebigen Spezies deuteten auf $\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ hin [Gei96]. Die kürzere Lebensdauer wies zunächst auf UO_2^{2+} hin [Bon07], was allerdings nicht mit den Linien dieser Spezies übereinstimmte. Es ist jedoch möglich, dass die Peaks durch den Einfluss der anderen Spezies verbreitert bzw. verschoben sind, da die Lebensdauern beider Spezies nah beieinander liegen.

¹Die Fluoreszenzlebensdauer des UO_2PO_4^- von $1,0 \mu\text{s}$ wurde aufgrund diverser Unsicherheiten als fraglich eingestuft [Bon07].

5.1 Einfluss von Uran in Konzentrationen von 25 μM und 50 μM auf *Pisum sativum* L.

Tabelle 5.1: Übersicht der TRIFS-gemessenen Spezies der Nährlösungen sowie verschiedener Uranylkomplexe mit ihren Fluoreszenzwellenlängen und -lebensdauern

Probe/ Spezies	Fluoreszenzlinien [nm]						Lebens- dauer [μs]	Mögliche Spezies
25 μM direkt		501,7	522,1	545,6	572,1		$0,76 \pm 0,30$	Metaautunit
50 μM Festphase		497,9	519,8	544,8	571,5		$30,6 \pm 2,5$	UO_2PO_4^- UO_2OH^+
		502,1	524,0	547,8	573,5		$0,70 \pm 0,07$	Metaautunit
50 μM Überstand		491,6	513,6	537,2	563,4		$5,74 \pm 0,84$	Autunit
		493,0	514,5	538,5			$1,3 \pm 0,1$ $3,7 \pm 0,8$	UO_2^{2+} $\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$
UO_2^{2+}		488,0	510,0	533,0	560,0		$1,5 \pm 0,1$	Referenz [Bon07]
UO_2OH^+	482,0	498,0	519,0	543,0	570,0	599,0	35 ± 2	[Bra02]
$\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$		503,7	523,7	541,1	562,1		$2,9 \pm 0,8$	[Bre06]
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	481,3	498,3	519,7	543,4	566,7	602,8	$9,5 \pm 0,3$	[Eli95]
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	484,0	498,0	514,0	534,0	557,0	583,0	$19,8 \pm 1,8$	[Sac07]
$\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	477,0	493,0	515,0	538,0	563,0	590,0	$4,3 \pm 0,5$	[Gei96]
$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$		493,0	515,0	538,0			11 ± 1	[Gei96]
$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$		493,0	515,0	538,0			$18,3 \pm 1,0$	[Gei96]
UO_2PO_4^-		502,0	524,0	548,0	574,0		$(1,0)^1$	[Bon07]
$\text{UO}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$		497,0	517,0	541,0	572,0		$10,0 \pm 0,6$	[Bon07]
$\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$		494,0	515,0	539,0	566,0		14 ± 2	[Bon07]
Autunit	488,6	504,0	524,2	548,0	573,9		$5,15 \pm 0,28$	[Gei00]
Metaautunit	491,3	501,8	522,9	546,9	572,2		$0,74 \pm 0,10$	[Gei00]

5.1.2 Visuelle Symptome und Nährlösungsverbrauch

Die *P. sativum*-Pflanzen in den uranhaltigen Nährlösungen zeigten nach 5 Tagen deutliche Symptome einer Uranvergiftung: Die Farbe der Wurzeln veränderte sich von weiß zu hellgelb und die Blätter der Pflanzen in der 50 μM -Lösung wiesen erste Anzeichen einer Nekrose auf (siehe Abbildung 5.1).

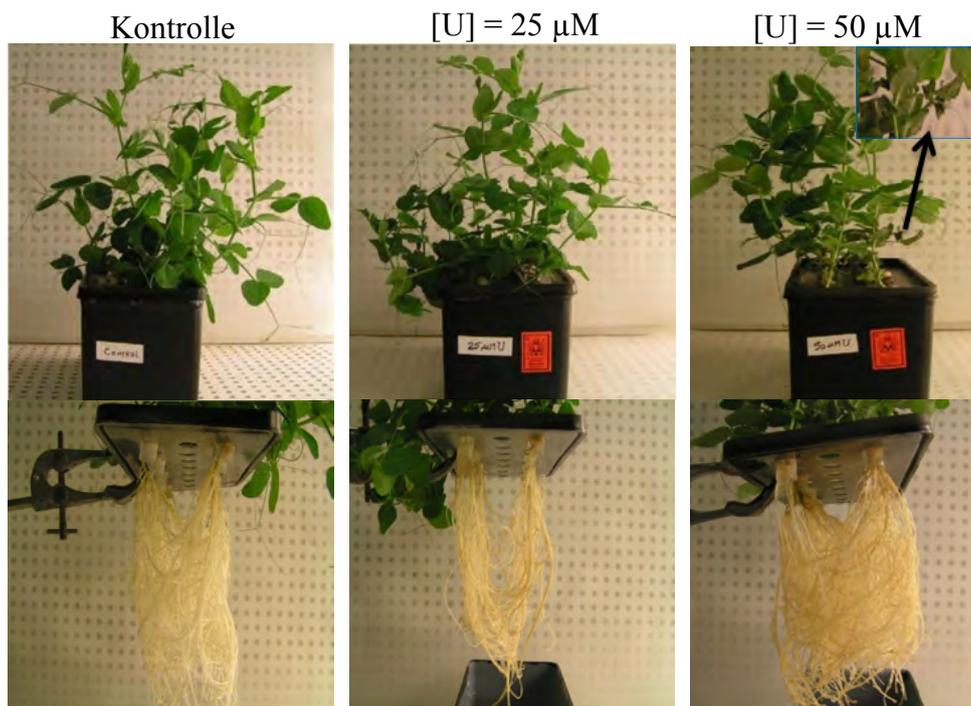


Abbildung 5.1: Blätter und Wurzeln der *Pisum sativum* nach 5 Tagen Kontaminationszeit, [U] = 25 und 50 μM

Auffällig war zudem die deutliche Abnahme des Nährlösungsverbrauchs bei steigender Urankonzentration (Abbildung 5.2) Die Kontrollpflanzen nahmen innerhalb der fünf Tage im Durchschnitt (507 ± 93) mL Nährlösung auf. Die Pflanzen der U(25 μM)-Lösung verbrauchten im gleichen Zeitraum (363 ± 13) mL Nährlösung (1,4 mal geringer) und die der U(50 μM)-Lösung lediglich (222 ± 20) mL (2,3 mal geringer).

5.1 Einfluss von Uran in Konzentrationen von 25 μM und 50 μM auf *Pisum sativum* L.

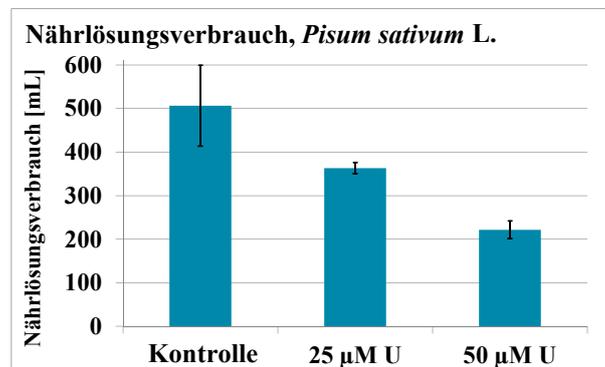


Abbildung 5.2: Nährlösungsverbrauch der *P. sativum* nach 5 Tagen Kontaminationszeit, [U] = 25 und 50 μM

5.1.3 Uran und weitere Elemente in verschiedenen Pflanzenteilen

Die Uranakkumulation wurde mittels ICP-OES in Wurzeln sowie in Stängeln/Blättern bestimmt. Abbildung 5.3 zeigt den Urangehalt in Milligramm pro Gramm Trockenmasse in den verschiedenen Pflanzenteilen. Der höchste Wert wurde mit $(5,6 \pm 0,7)$ mg g^{-1} TM² in den Wurzeln der U(50 μM)-Lösung gemessen. Er lag damit 2,4 mal höher als in den Wurzeln der U(25 μM)-Pflanzen³. Der Urantransport von den Wurzeln in die oberirdischen Pflanzenteile war relativ gering: In den Stängeln/Blättern betrug der U-Gehalt $(0,011 \pm 0,001)$ mg g^{-1} (25 μM) bzw. $(0,012 \pm 0,006)$ mg g^{-1} (50 μM), was lediglich 0,5 % bzw. 0,2 % des Gehalts in den Wurzeln entsprach.

Unter den Makroelementen war der Calciumgehalt (Ca) in den Wurzeln der U(50 μM)-Pflanzen mit einem Wert von $(5,3 \pm 0,2)$ mg g^{-1} nicht signifikant höher im Vergleich zu den Kontrollpflanzen mit $(4,0 \pm 1,3)$ mg g^{-1} (siehe Abbildung 5.4)⁴. Im Gegensatz dazu war der Ca-Gehalt in den Stängeln/Blättern mit einem Wert von $(9,6 \pm 0,3)$ mg g^{-1} um den Faktor 1,5 deutlich geringer als in den Kontrollpflanzen mit $(14,2 \pm 0,6)$ mg g^{-1} .

²In diesem Abschnitt beziehen sich die Angaben auf die Trockenmasse (TM).

³Es ist möglich, dass ein Großteil des U präzipitiert und außerhalb der Wurzel an der Wurzeloberfläche adsorbiert. Eine ausführliche Diskussion hierzu ist in den Abschnitten 6.1.2 und 6.2.1 zu finden.

⁴Die höheren Unsicherheiten der Kontrollproben (Wurzeln) resultieren aus zum Teil geringeren Probenmassen, da ein Teil dieser Proben verloren ging.

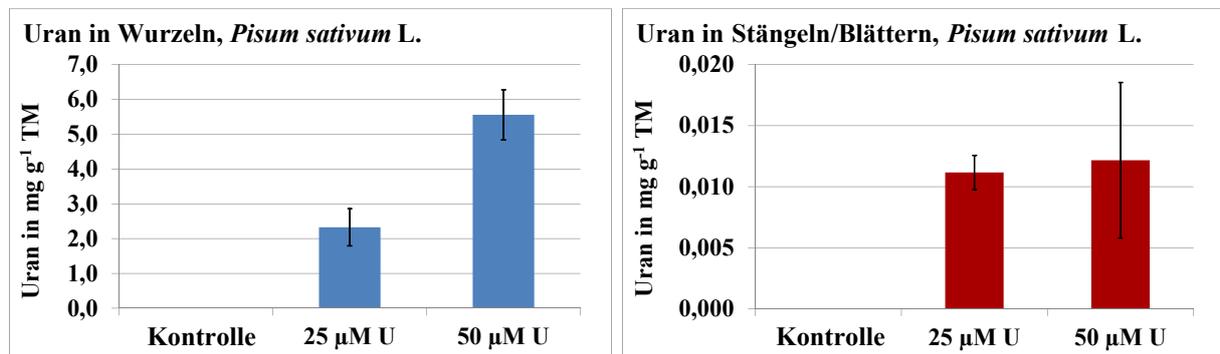


Abbildung 5.3: Urangehalt in den Wurzeln und Stängeln/Blättern der *P. sativum* nach 5 Tagen Kontaminationszeit, [U] = 25 und 50 μM

Von allen untersuchten Elementen wurde der Phosphorgehalt (P) in der Pflanze durch die Anwesenheit von Uran am stärksten beeinflusst. In den Wurzeln der U(50 μM)-Pflanzen war er mit einem Wert von $(28,4 \pm 2,0) \text{ mg g}^{-1}$ 5,7 mal höher als in den Kontrollpflanzen; in den Stängeln/Blättern war er mit $(19,7 \pm 3,1) \text{ mg g}^{-1}$ doppelt so hoch.

Die Akkumulationen der Elemente Kalium (K), Magnesium (Mg) und Eisen (Fe) in Wurzeln und Stängeln/Blättern nahmen im Gegensatz zum Phosphor durch die Anwesenheit von Uran ab. Der K-Gehalt der U(50 μM)-Pflanzen war 1,3 mal (Wurzeln) bzw. 1,2 mal (Stängel/Blätter) geringer, der Mg-Gehalt war 2,6 mal (Wurzeln) bzw. 1,3 mal (Stängel/Blätter) geringer und der Fe-Gehalt war 3,7 mal (Wurzeln) bzw. 2,4 mal (Stängel/Blätter) geringer als der der Kontrollpflanzen. Auch der Kupfer-Gehalt (Cu) sowie der Zink-Gehalt (Zn) in den Wurzeln waren in den U(50 μM)-Pflanzen geringer als in den Kontrollpflanzen (Cu: 1,4 mal bzw. Zn: 1,7 mal geringer). Ebenso war in den Stängeln/Blättern eine Abnahme des Cu-Gehalts zu erkennen (1,3 mal geringer).

5.1 Einfluss von Uran in Konzentrationen von 25 μM und 50 μM auf *Pisum sativum* L.

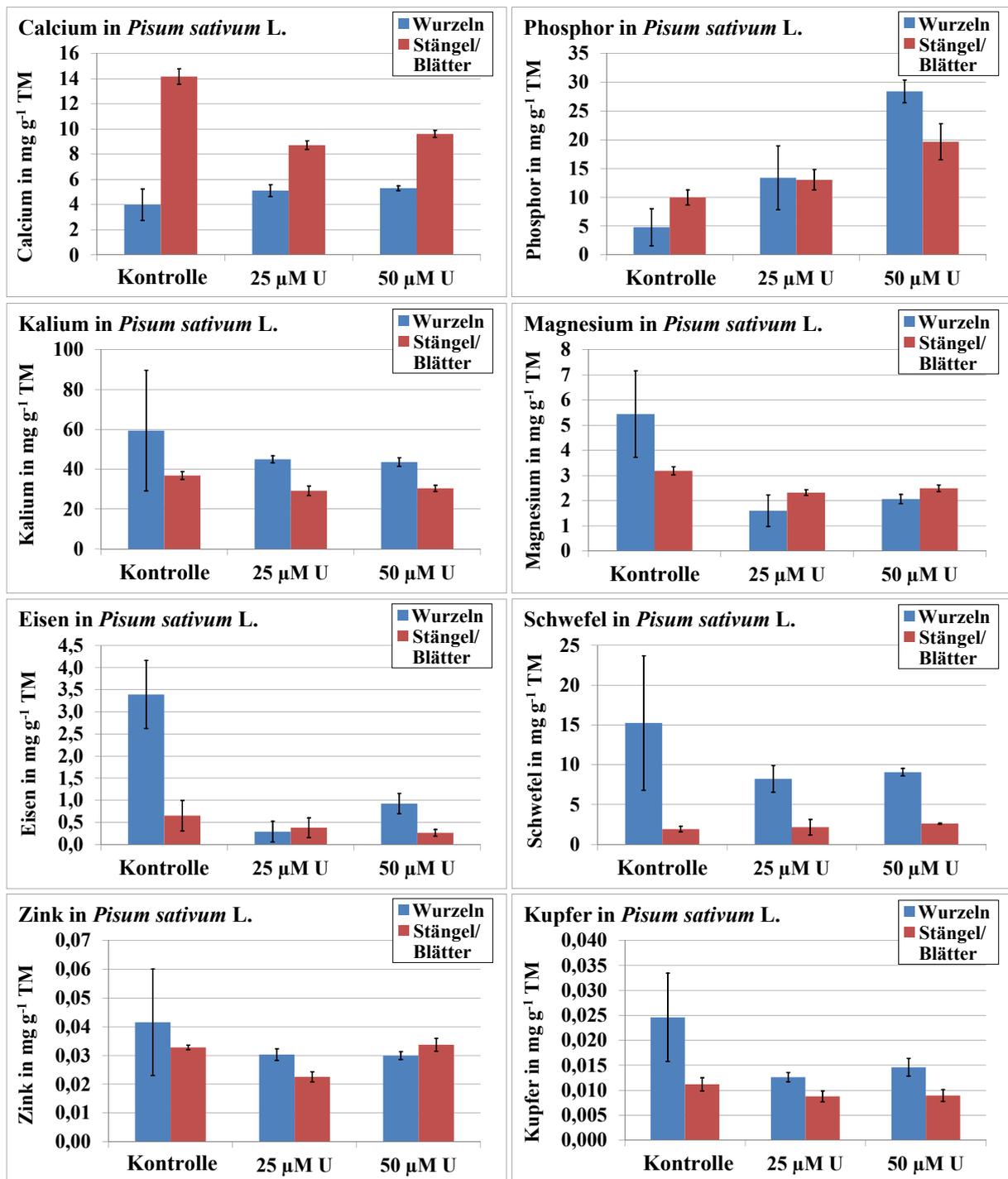


Abbildung 5.4: Gehalt verschiedener Makro- und Mikroelemente in den Wurzeln und Stängeln/Blättern der *P. sativum* nach 5 Tagen Kontaminationszeit, [U] = 25 und 50 μM

5.1.4 Chlorophyll- und Carotinoidgehalt der Blätter

Der Chlorophyllgehalt der Blätter nahm mit zunehmender U-Konzentration ab (siehe Abbildung 5.5). Er betrug in den Kontrollpflanzen ($2,43 \pm 0,10$) mg g^{-1} FM, in den U($25 \mu\text{M}$)-Pflanzen ($2,24 \pm 0,05$) mg g^{-1} FM (1,1 mal geringer) und in den U($50 \mu\text{M}$)-Pflanzen ($1,94 \pm 0,05$) mg g^{-1} FM (1,3 mal geringer).

Der Carotinoidgehalt nahm im gleichen Maße ab. Er betrug in den Kontrollpflanzen ($0,62 \pm 0,02$) mg g^{-1} FM, in den U($25 \mu\text{M}$)-Pflanzen ($0,55 \pm 0,02$) mg g^{-1} FM (1,1 mal geringer) und in den U($50 \mu\text{M}$)-Pflanzen ($0,51 \pm 0,02$) mg g^{-1} FM (1,2 mal geringer).

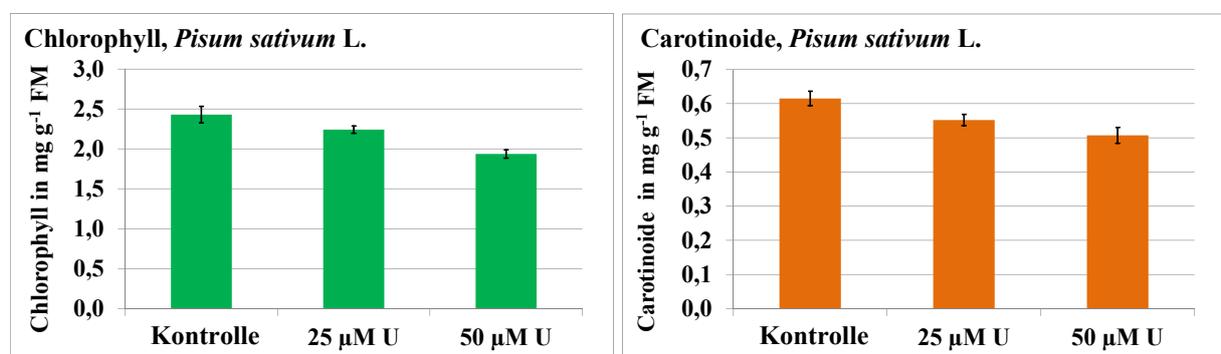


Abbildung 5.5: Chlorophyll- und Carotinoidgehalt der Blätter (*P. sativum*) nach 5 Tagen Kontaminationszeit, [U] = 25 und 50 μM

5.1.5 Stickoxid- (NO) und Wasserstoffperoxidbestimmung (H_2O_2) mittels Epifluoreszenzmikroskopie

In den Pflanzen beider U-Konzentrationen konnte in den Wurzeln und Blättern eine Reduzierung der NO-Produktion im Vergleich zu den Kontrollpflanzen beobachtet werden (siehe Abbildung 5.6, Abnahme der grünen Fluoreszenz). Die H_2O_2 -Produktion wies dagegen in Anwesenheit von Uran eine erhöhte Aktivität in Wurzeln und Blättern auf (siehe Abbildung 5.7, Zunahme der grünen Fluoreszenz).

5.1 Einfluss von Uran in Konzentrationen von 25 μM und 50 μM auf *Pisum sativum* L.

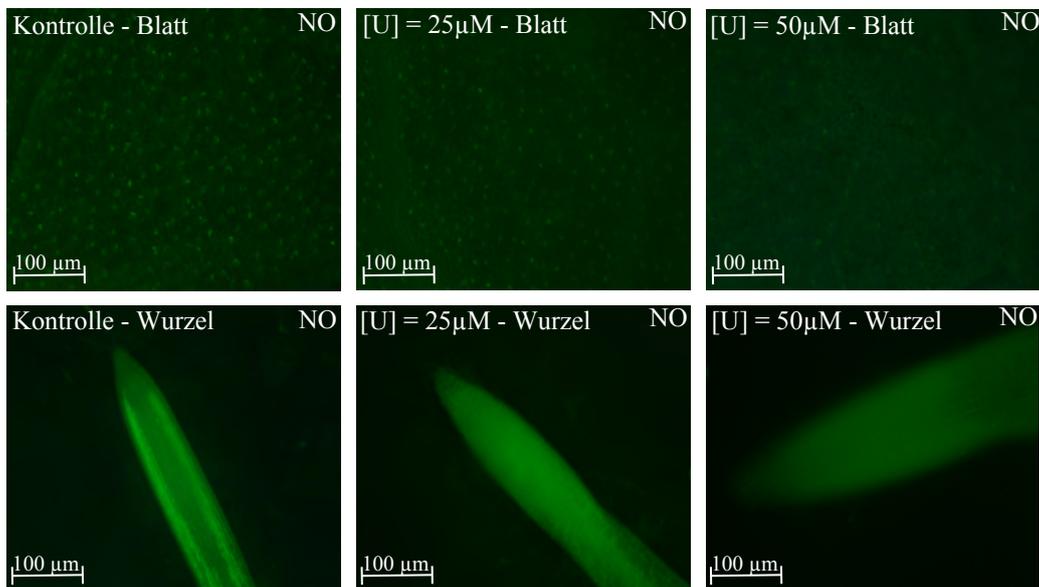


Abbildung 5.6: Epifluoreszenzmikroskopische Untersuchung des Stickoxidgehalts (NO) in Wurzeln und Blättern nach 5 Tagen Kontaminationszeit (*P. sativum*), [U] = 25 und 50 μM

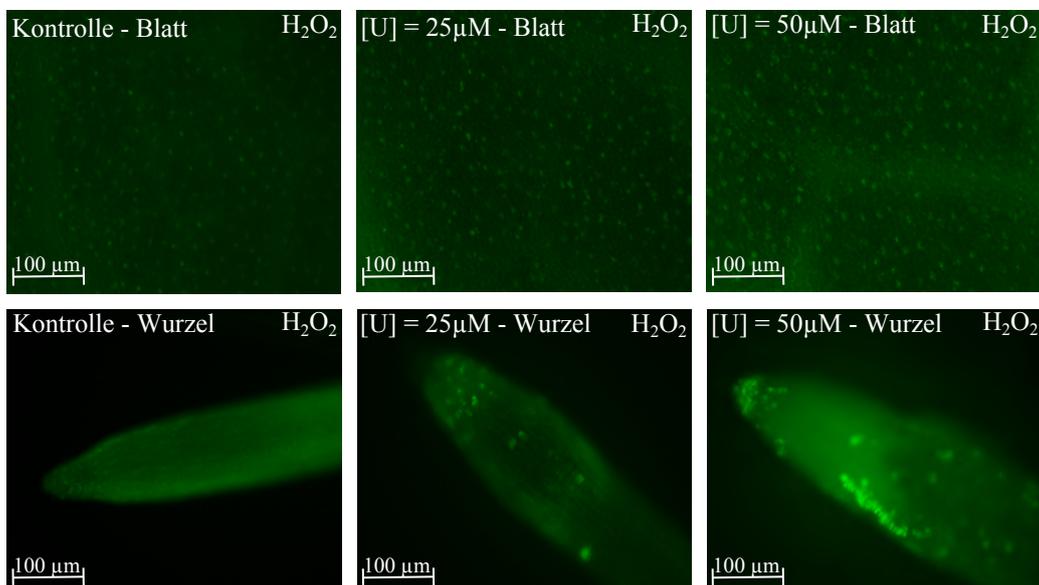


Abbildung 5.7: Epifluoreszenzmikroskopische Untersuchung des Wasserstoffperoxidgehalts (H₂O₂) in Wurzeln und Blättern nach 5 Tagen Kontaminationszeit (*P. sativum*), [U] = 25 und 50 μM

5.1.6 Histochemische Untersuchung des Wasserstoffperoxid- und Superoxidradikalgehalts sowie der Lipidperoxidation und Wurzelzellmembran

Die histochemische Untersuchung von H_2O_2 deutete auf eine erhöhte Anhäufung von ROS (Reaktive Sauerstoffverbindungen) in Wurzeln und Blättern der U(25 μM)- und U(50 μM)-Pflanzen hin im Vergleich zu den Kontrollpflanzen (Farbänderung von grün zu hellbraun, siehe Abbildung B.5 im Anhang, oben). Es konnte zudem eine zunehmende Anreicherung von Superoxidradikalen $\text{O}_2^{\bullet-}$ sowohl in den Wurzeln (Farbänderung von dunkelblau zu gelb) als auch in den Blättern (dunkelblaue Flecken) der U(50 μM)-Pflanzen beobachtet werden (siehe Abbildung B.5 im Anhang, unten).

Die mit Schiffscher Reagenz behandelten Blätter und Wurzeln der urankontaminierten Pflanzen wiesen eine deutliche Rosafärbung auf, die mit höherer Konzentration intensiver ausfiel (siehe Abbildung B.6 im Anhang). Dies deutete auf eine zunehmende Produktion von Aldehyden durch Lipidperoxidation hin. Eine weitere Untersuchung mit dem Indikator *Evans Blue* zeigte eine intensive Blaufärbung der Wurzeln der 50 μM Uran-Nährlösung im Vergleich zu denen der Kontrollpflanzen (siehe Abbildung B.6 im Anhang, untere Reihe). Diese Beobachtung deutete auf eine Schädigung der Wurzelzellmembran hin.

5.2 Einfluss von Uran in Konzentrationen von 10^{-7} M auf *Pisum sativum* L. und *Capsicum annuum* L.

Für diese Versuchsreihe wurden *Pisum sativum*- (Erbsen) und *Capsicum annuum*-Pflanzen (Paprika) in Nährlösung mit Urankonzentrationen von $1 \cdot 10^{-7}$ M (100 nM) und $5 \cdot 10^{-7}$ M (500 nM) untersucht. Die Pflanzen wurden 30 und 60 Tage (*P. sativum*) bzw. 30 und 120 Tage (*C. annuum*) nach Kontaminationsstart geerntet und mit Kontrollpflanzen ohne Uran in der Nährlösung verglichen.

Die im Vergleich zum vorigen Abschnitt um zwei Größenordnungen niedrigere U-Konzentration diente der Vorbereitung und dem Vergleich der späteren Versuche mit Plutonium. Es wurden zudem Langzeitversuche über den gesamten Lebenszyklus der Pflanzen durchgeführt, um langfristige Beobachtungen durchzuführen und letztlich die Früchte der Pflanzen untersuchen zu können. Neben der bereits in der vorigen Versuchsreihe verwendeten *P. sativum* wurde die *C. annuum* als weitere Pflanzenart untersucht, da diese einfach in Nährlösung zu halten ist und verhältnismäßig große Früchte ausbildet.

5.2.1 pH-Wert und Redoxpotential der Nährlösung

In Abbildung 5.8 ist die Änderung des pH-Werts der Nährlösungen durch die Wechselwirkung mit den *P. sativum*-Pflanzen dargestellt. Die Ausgangsnährlösung hatte einen pH-Wert von $(5,5 \pm 0,1)$. In allen Proben war ein deutlicher Anstieg nach 30 bzw. 60 Tagen zu beobachten. Der pH-Wert der Kontrolllösung stieg nach 30 Tagen auf 6,9 und erreichte nach 60 Tagen den von allen Proben höchsten gemessenen Wert von 7,6. In den uranhaltigen Nährlösungen wies er einen etwas geringeren Anstieg auf; 6,7 (100 nM) bzw. 7,0 (500 nM) nach 60 Tagen.

Der pH-Wert der Nährlösungen mit den *C. annuum*-Pflanzen änderte sich bei der Kontroll- und der U(100 nM)-Lösung in den ersten 90 Tagen kaum und schwankte leicht um den Ausgangswert von 5,5 (Abbildung 5.8, rechts). In der U(500 nM)-Lösung stieg er in dieser Zeitspanne langsam bis auf 6,1. Gegen Ende des Lebenszyklus der Pflanzen stieg der pH-Wert nach 120 Tagen in der Kontrolllösung stark an bis auf 6,3; in der U(500 nM)-Lösung bis auf 6,9.

Innerhalb der 60 bzw. 120 Tage Kontaminationszeit ließ sich keine signifikante Änderung des Redoxpotentials der Nährlösung feststellen (Abbildung 5.8, unten). Die gemessenen Werte lagen bei allen Proben im Bereich zwischen 280 mV und 360 mV (± 50 mV).

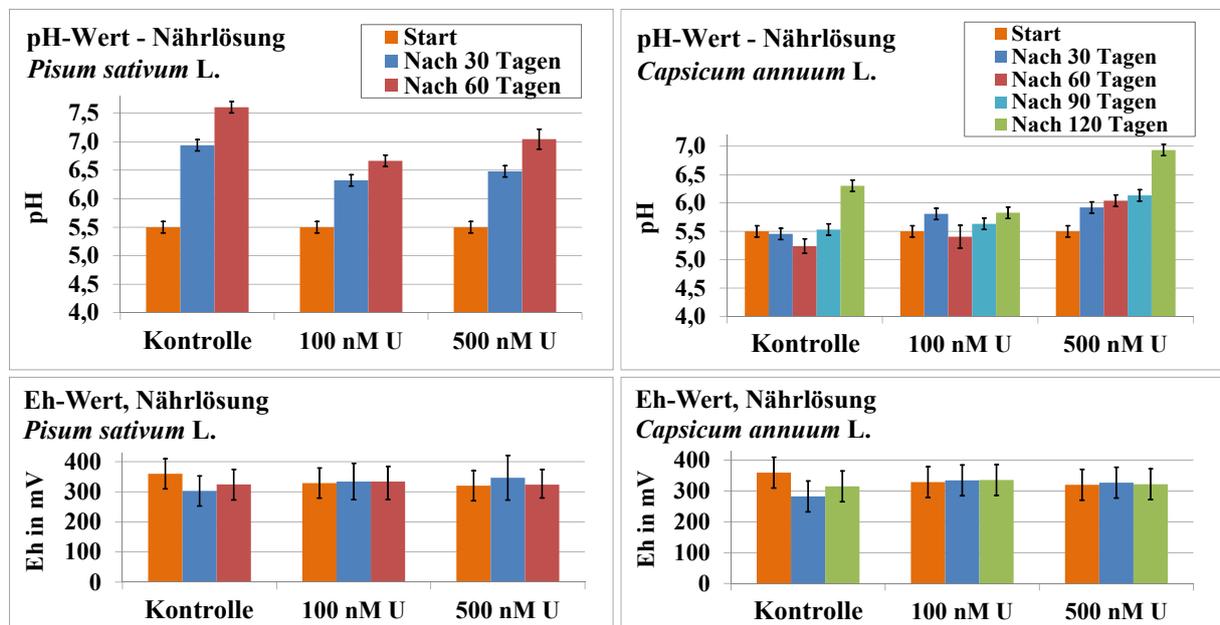


Abbildung 5.8: pH- und Eh-Werte der Nährlösungen von *P. sativum* und *C. annuum*, [U] = 100 und 500 nM

5.2.2 Uran in der Nährlösung

Die Uranzugabe aus der Stammlösung zur Präparation der Nährlösungen der *P. sativum* erfolgte so, dass die Lösungen eine Urankonzentration von 100 bzw. 500 nmol L⁻¹ enthielten. Direkt nach der Zugabe und der pH-Wert-Einstellung auf 5,5 wurden die Urankonzentrationen gemessen (siehe Abbildung 5.9): In der U(100 nM)-Lösung lag der gelöste U-Gehalt bei (132 ± 37) nmol L⁻¹, in der U(500 nM)-Lösung bei (300 ± 42) nmol L⁻¹, was lediglich 60 % der ursprünglich zugefügten Konzentration entsprach. Weitere Messungen ergaben nach 30 Tagen mit *P. sativum*-Kontakt (39 ± 2) nmol L⁻¹ (100 nM) bzw. (69 ± 2) nmol L⁻¹ (500 nM). Nach 60 Tagen waren mit (20 ± 14) nmol L⁻¹ (100 nM) bzw. (41 ± 6) nmol L⁻¹ (500 nM) lediglich geringe Anteile der ursprünglichen U-Menge in Lösung (zwischen 7 % bis 34 %). Der gelöste U-Gehalt der Nährlösungen der *C. annuum* wies in guter Näherung das gleiche Verhalten auf.

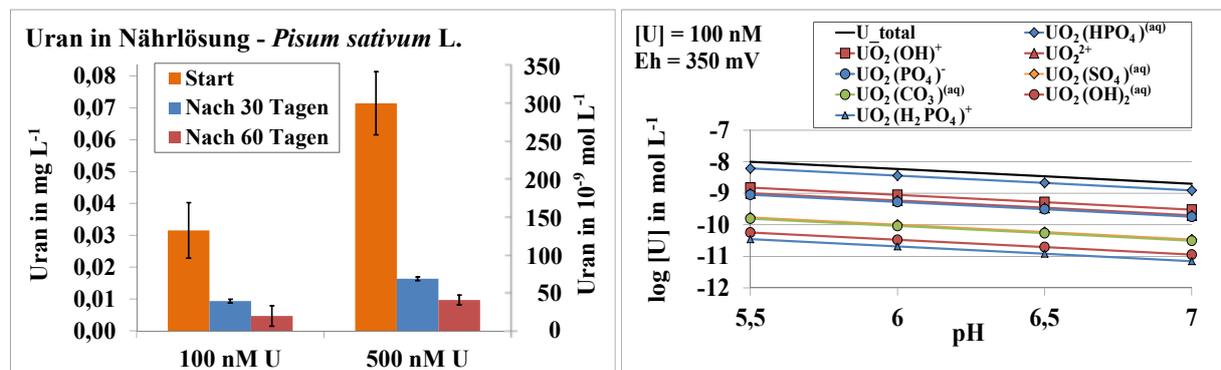


Abbildung 5.9: Gemessene Urankonzentrationen in den Nährlösungen der *P. sativum* (links), [U] = 100 und 500 nM; berechnete U-Spezies in der 100 nM-Nährlösung bei Eh = 350 mV für verschiedene pH-Werte (rechts)

In Abbildung 5.9 (rechts) sind die berechneten, gelösten U-Spezies in der 100 nM-Nährlösung bei einem Eh-Wert von 350 mV für verschiedene pH-Werte dargestellt⁵. Es handelt sich ausschließlich um U(VI)-Komplexe. Die gesamte, gelöste U-Konzentration liegt in der Berechnung zwischen 10⁻⁸ und 10⁻⁹ mol L⁻¹. Dies deckt sich mit der gemessenen Konzentration nach 60 Tagen. Den größten Anteil nimmt nach der Berechnung der hydratisierte Phosphat-Komplex UO₂(HPO₄)(aq) (62 %) ein. Die nächst größeren Anteile weisen UO₂(OH)⁺ (15 %), UO₂²⁺ (10 %), UO₂(PO₄)⁻ (9 %) und UO₂(SO₄)(aq) (2 %) auf.

⁵Die Berechnung basiert auf den Gleichgewichtskonstanten aus Tabelle 2.4, Abschnitt 2.3.

5.2.3 Urangehalt und Uraneinfluss auf andere Elemente in verschiedenen Pflanzenteilen

Die Akkumulation von Uran sowie weiteren Elementen (Ca, K, Mg, P, S, Zn, Cu) wurde in den Wurzeln, Stängeln/Blättern und in den reifen Erbsen- bzw. Paprikafrüchten untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse aufgezeigt.

Der höchste U-Gehalt wurde in den Wurzeln der U(500 nM)-Pflanzen (*P. sativum*) nach 60 Tagen gemessen⁶ (Abbildung 5.10). Er lag bei $(0,38 \pm 0,07)$ mg g⁻¹ und war damit 1,9 mal höher als in den Wurzeln der U(100 nM)-Pflanzen und 3,7 mal höher als in den Pflanzen nach 30 Tagen Kontamination. In den Wurzeln der *C. annuum* betrug der U-Gehalt nach 120 Tagen $(0,23 \pm 0,04)$ mg g⁻¹. Im Vergleich zu den U(100 nM)-Pflanzen war der Wert 5,9 mal höher; im Vergleich zu den Pflanzen nach 30 Tagen war er 2,7 mal höher. In den Stängel/Blätter-Proben sowie in den Erbsen- und Paprikafrüchten lag der U-Gehalt unterhalb der Nachweisgrenze von $0,01$ mg g⁻¹. Dies ließ auf einen sehr geringen Transport von Uran von den Wurzeln in die höheren Pflanzenteile schließen.

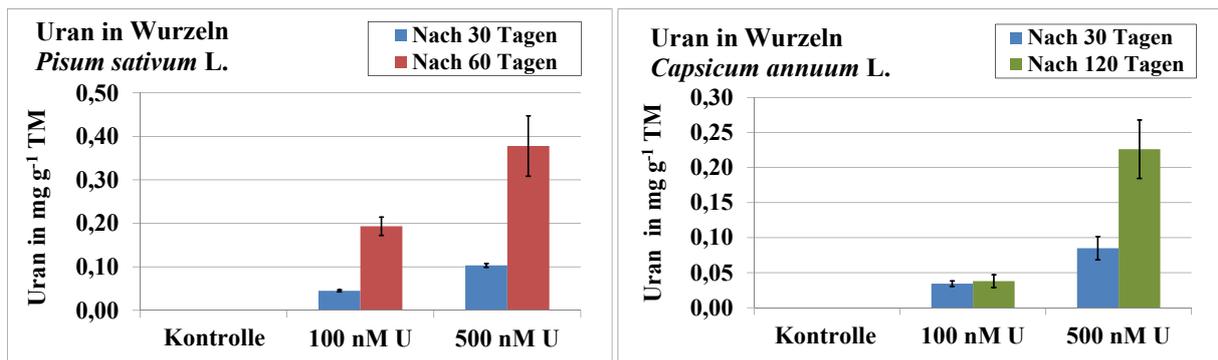


Abbildung 5.10: Urangehalt in den Wurzeln der *P. sativum* und *C. annuum* nach 30 und 60 bzw. 120 Tagen Kontaminationszeit, [U] = 100 und 500 nM

In den Abbildungen B.7 a) und b) sowie in B.8 im Anhang sind die Ergebnisse der weiteren Elemente für die *P. sativum* dargestellt. Die Abbildungen B.9 a), b) und B.10 zeigen die Werte für die *C. annuum*.

Der Calciumgehalt war in den Wurzeln der U(500 nM)-Pflanzen nach 60 Tagen mit $(14,1 \pm 0,7)$ mg g⁻¹ (*P. sativum*) 1,4 mal höher, bzw. nach 120 Tagen mit $(4,5 \pm 0,5)$ mg g⁻¹ (*C. annuum*) ebenfalls 1,4 mal höher als in den jeweiligen Kontrollpflanzen.

⁶Die Werte beziehen sich auf die getrocknete Pflanzenmasse (TM).

Der Kaliumgehalt der Wurzeln zeigte bei der *P. sativum* keinen Einfluss durch Uran ((264 ± 20) mg g⁻¹ nach 60 Tagen). Bei der *C. annuum* wies der K-Gehalt nach 120 Tagen mit (50,0 ± 5,0) mg g⁻¹ einen 1,5 mal geringeren Wert im Vergleich zu den Kontrollpflanzen auf.

Der Magnesiumgehalt der Wurzeln war bei der *P. sativum* nach 30 Tagen mit (9,3 ± 0,7) mg g⁻¹ (U(500 nM)) 2,1 mal höher im Vergleich zu den Kontrollpflanzen. Nach 60 Tagen wies er mit (3,9 ± 0,2) mg g⁻¹ einen 3,5 mal geringeren Wert auf. Bei der *C. annuum* besaßen die U(100 nM)-Pflanzen mit (3,0 ± 0,2) mg g⁻¹ einen 1,6 mal höheren Mg-Gehalt, während dieser bei den U(500 nM)-Pflanzen auf dem Niveau der Kontrollpflanzen lag. Nach 120 Tagen war der Mg-Gehalt mit einem Wert um (1,8 ± 0,2) mg g⁻¹ bei allen Pflanzenproben im Rahmen der Unsicherheit identisch.

Der Phosphor- sowie der Schwefelgehalt in den Pflanzenteilen nahmen mit höherer Urankonzentration in der Nährlösung deutlich zu. In den Wurzeln der *P. sativum* lag der P-Gehalt nach 30 Tagen mit (93,9 ± 4,8) mg g⁻¹ (U(500 nM)) 21,7 mal höher im Vergleich zu den Kontrollpflanzen, nach 60 Tagen lag er mit (33,7 ± 2,9) mg g⁻¹ 4,9 mal höher. Der S-Gehalt war nach 30 Tagen mit (35,2 ± 2,3) mg g⁻¹ 1,7 mal höher und nach 60 Tagen mit (75,5 ± 5,6) mg g⁻¹ 1,4 mal höher.

In den Wurzeln der *C. annuum* lag der P-Gehalt nach 30 Tagen mit (16,7 ± 2,2) mg g⁻¹ (U(500 nM)) 4,6 mal höher im Vergleich zu den Kontrollpflanzen, nach 120 Tagen lag er mit (6,5 ± 0,4) mg g⁻¹ 2,8 mal höher. Der S-Gehalt der Wurzeln besaß mit einem Wert von (4,4 ± 0,8) mg g⁻¹ nach 120 Tagen keine signifikante Veränderung verglichen mit den Kontrollpflanzen.

In den Stängeln/Blättern der *P. sativum* lag der P-Gehalt nach 30 Tagen mit (56,1 ± 7,8) mg g⁻¹ (U(500 nM)) 6,0 mal höher im Vergleich zu den Kontrollpflanzen, nach 60 Tagen lag er mit (10,0 ± 2,0) mg g⁻¹ 4,6 mal höher. Der S-Gehalt war nach 30 Tagen mit (2,3 ± 0,5) mg g⁻¹ 1,2 mal höher und nach 60 Tagen mit (2,6 ± 0,3) mg g⁻¹ 1,5 mal höher.

In den Stängeln/Blättern der *C. annuum* lag der P-Gehalt nach 30 Tagen mit (9,4 ± 0,4) mg g⁻¹ (U(500 nM)) 2,9 mal höher im Vergleich zu den Kontrollpflanzen, nach 120 Tagen lag er mit (3,8 ± 0,3) mg g⁻¹ 1,9 mal höher. Der S-Gehalt der Stängeln/Blättern besaß mit einem Wert von (10,3 ± 1,1) mg g⁻¹ nach 120 Tagen wie bei den Wurzelproben keine signifikante Veränderung zu den Kontrollpflanzen.

Der Ca-Gehalt wies in den Stängeln/Blättern der U(100 nM)-Pflanzen (*P. sativum*) nach 60 Tagen einen 2,5 mal höheren Wert als in den Kontrollpflanzen auf; die U(500 nM)-Pflanzen zeigten keine signifikante Änderung. Für die *C. annuum* war der Ca-Gehalt der U(500 nM)-Pflanzen nach 120 Tagen 1,2 mal geringer als der der Kontrollpflanzen. Bei beiden Pflanzenarten ließen sich jeweils ähnliche Trends (mit leichten Abweichungen) für die Elemente K, Mg, S, Zn und Cu nach 60 bzw. 120 Tagen erkennen.

5.2 Einfluss von Uran in Konzentrationen von 10^{-7} M auf *Pisum sativum* L. und *Capsicum annuum* L.

In den reifen Erbsenfrüchten (60 Tage, *P. sativum*) konnte ein deutlich höherer P-Gehalt durch U-Einfluss festgestellt werden (siehe Abbildung B.8 im Anhang). Er war bei den Früchten der U(500 nM)-Pflanzen mit $(4,5 \pm 0,4) \text{ mg g}^{-1}$ 1,9 mal höher als in den Früchten der Kontrollpflanzen. Die anderen untersuchten Elemente wiesen in den Früchten keine signifikanten Änderungen durch die Präsenz von Uran in der Nährlösung auf. Der mit Abstand höchste Wert in den Erbsenfrüchten war der Kaliumgehalt. Er lag in allen Proben um 10 mg g^{-1} .

In den reifen Paprikafrüchten (120 Tage, *C. annuum*) lag der P-Gehalt mit $(3,9 \pm 0,1) \text{ mg g}^{-1}$ (U(500 nM)) 2,2 mal höher im Vergleich zu den Kontrollfrüchten. Des Weiteren ließ sich eine leichte Zunahme des K- (1,2 mal höher) und des S-Gehalts (1,3 mal höher) sowie eine leichte Abnahme des Zn-Gehalts (1,7 mal geringer) feststellen.

5.2.4 Chlorophyll- und Carotinoidgehalt der Blätter

Der Chlorophyllgehalt der Blätter der *P. sativum* (U(500 nM)) betrug nach 30 Tagen $(0,43 \pm 0,02) \text{ mg g}^{-1} \text{ FM}^7$ und lag damit leicht über dem Wert der Kontrollpflanzen mit $(0,35 \pm 0,08) \text{ mg g}^{-1}$ (siehe Abbildung 5.11). Der Carotinoidgehalt lag nach dieser Zeit bei den U(500 nM)-Pflanzen mit $(0,050 \pm 0,001) \text{ mg g}^{-1}$ leicht unterhalb des Wertes der Kontrollpflanzen mit $(0,060 \pm 0,001) \text{ mg g}^{-1}$. Nach 60 Tagen ließ sich ein deutlicher Anstieg des Chlorophyll- sowie des Carotinoidgehalts bei allen Blattproben erkennen. Die Kontrollpflanzen wiesen mit $(1,12 \pm 0,08) \text{ mg g}^{-1}$ den höchsten Chlorophyllgehalt auf. Bei den U(100 nM)- und U(500 nM)-Pflanzen lag der Gehalt bei $(0,77 \pm 0,07) \text{ mg g}^{-1}$ bzw. $(0,69 \pm 0,09) \text{ mg g}^{-1}$ 1,5 mal (68,9%) bzw. 1,6 mal (61,6%) niedriger. Beim Carotinoidgehalt ließ sich kein signifikanter Unterschied feststellen; er lag bei allen Proben im gleichen Bereich von $(0,12 \pm 0,01) \text{ mg g}^{-1}$.

Der Chlorophyllgehalt der *C. annuum*-Blätter der Pflanzen in den uranversetzten Nährlösungen stieg in den ersten 30 Tagen deutlich stärker an als der der Kontrollpflanzen (siehe Abbildung 5.12). Er betrug in den U(500 nM)-Pflanzen $(0,43 \pm 0,07) \text{ mg g}^{-1}$ und war damit 2,3 mal höher als in den Kontrollpflanzen ($(0,19 \pm 0,05) \text{ mg g}^{-1}$). Während der Chlorophyllgehalt der U-Pflanzen in den nächsten Wochen wieder abnahm, erreichte er in den Kontrollpflanzen nach 60 Tagen den höchsten gemessenen Wert von $(0,55 \pm 0,08) \text{ mg g}^{-1}$. Die nächsten ermittelten Werte nach 90 und 120 Tagen waren bei allen Proben deutlich geringer: Der Chlorophyllgehalt lag nach 120 Tagen in den U(500 nM)-Pflanzen bei $(0,09 \pm 0,01) \text{ mg g}^{-1}$ und war damit 1,9 mal geringer als in den Kontrollpflanzen ($(0,17 \pm 0,03) \text{ mg g}^{-1}$). Der Carotinoidgehalt stieg in allen Proben in den ersten 60 Tagen zunächst stark an und fiel nach 90 Tagen auf den gleichen Wert wie nach 30 Tagen. Die gemessenen Werte der urankontaminierten Pflanzen lagen in den

⁷Die Werte beziehen sich in diesem Abschnitt auf die Frischmasse (FM) der Blätter.

ersten 90 Tagen leicht unterhalb derer der Kontrollpflanzen. Der Maximalwert betrug nach 60 Tagen in den Blättern der Kontrollpflanzen ($0,157 \pm 0,004$) mg g^{-1} und in denen der U(500 nM)-Pflanzen ($0,143 \pm 0,014$) mg g^{-1} . Nach 120 Tagen lag der Carotinoidgehalt der Kontrollpflanzen bei ($0,067 \pm 0,002$) mg g^{-1} und der der U(500 nM)-Pflanzen bei ($0,039 \pm 0,003$) mg g^{-1} .

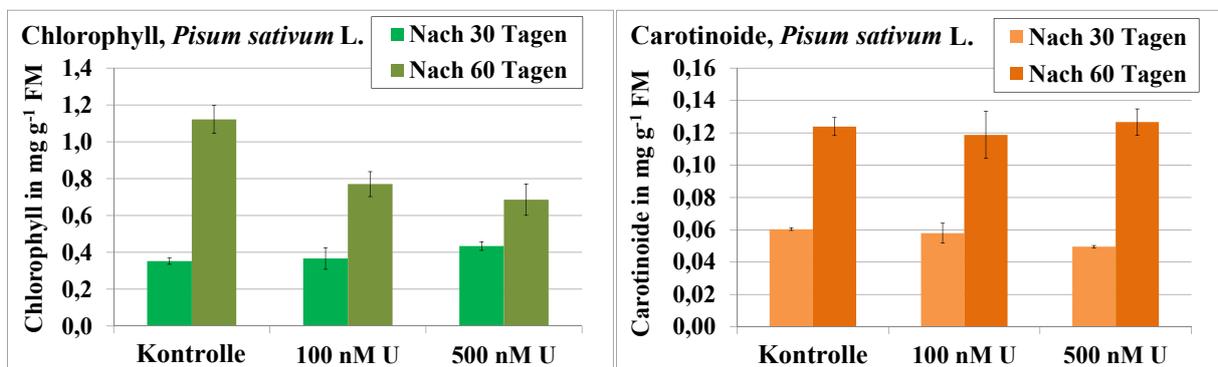


Abbildung 5.11: Chlorophyll- und Carotinoidgehalt der Blätter der *P. sativum*, [U] = 100 und 500 nM

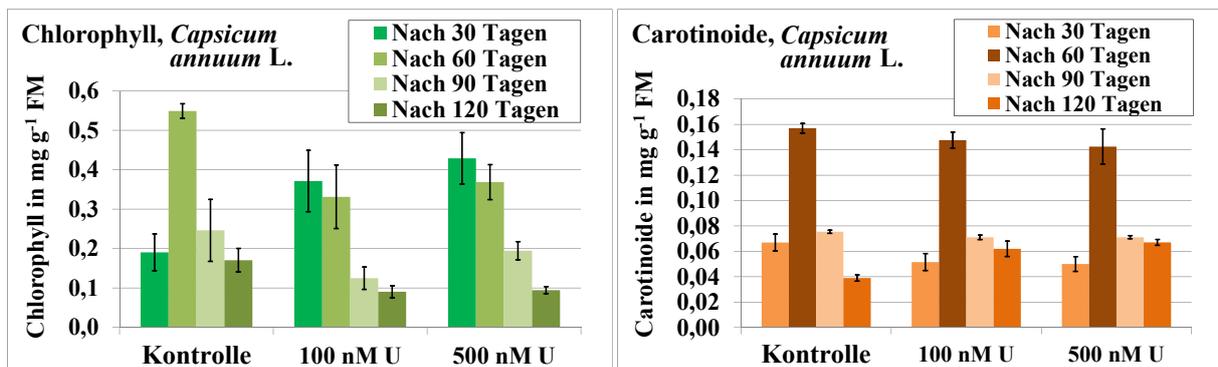


Abbildung 5.12: Chlorophyll- und Carotinoidgehalt der Blätter der *C. annuum*, [U] = 100 und 500 nM

5.3 Aufnahme von Pu-242 (10^{-7} M) in *Solanum tuberosum* L. und *Pisum sativum* L.

Für diese Versuchsreihe wurden *Solanum tuberosum*- (Kartoffeln) und *Pisum sativum*-Pflanzen (Erbsen) in Nährlösung mit Plutonium-Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-7}$ M (100 nM) und $5 \cdot 10^{-7}$ M (500 nM) untersucht. Die Pflanzen wurden 45 Tage (*P. sativum*) bzw. 80 Tage (*S. tuberosum*) nach Kontaminationsstart geerntet und mit Kontrollpflanzen ohne Plutonium in der Nährlösung verglichen. Die Pflanzenteile der *P. sativum* wurden zunächst mittels hochsensitiver Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) hinsichtlich der Pu-Konzentration gemessen, da von einem sehr geringen Pu-Gehalt innerhalb der Pflanze ausgegangen wurde. Die Konzentration war jedoch für diese Messmethode zu hoch. Da nach dieser erfolglosen Messung von einer Crosskontamination unter den einzelnen Proben auszugehen war, wurde kein weiterer Bestimmungsversuch unternommen. Aus diesem Grund konnte keine adäquate Pu-Konzentrationsbestimmung in den Pflanzenteilen der *P. sativum* durchgeführt werden.

Die *S. tuberosum*-Pflanzen wurden für diese Versuche im Hinblick auf den vergleichsweise hohen Nahrungsanteil der essbaren Knollen (Kartoffeln) ausgewählt⁸. Dieser Aspekt ist besonders für die Abschätzung der Ingestionsdosis durch Nahrungsaufnahme von Interesse.

5.3.1 pH-Wert und Redoxpotential der Nährlösung

Die pH-Werte der Nährlösungen der *S. tuberosum* wiesen in allen Proben in den ersten zehn Tagen nach Kontaminationsstart einen Anstieg von 5,5 auf 7,5 auf (siehe Abbildung 5.13). Im weiteren Verlauf sanken sie auf 5,5 nach 45 Tagen in der Kontroll- und 100 nM-Lösung. In der 500 nM-Lösung sank der pH-Wert langsamer und wies nach 52 Tagen einen Wert von 6,0 auf. Nach 59 Tagen stiegen die pH-Werte in allen Proben noch einmal an und erreichten zum Zeitpunkt der Pflanzenernte nach 80 Tagen Kontaminationszeit Werte von 6,6 (Kontrolle), 5,9 (100 nM) und 6,8 (500 nM).

In den Nährlösungen der *P. sativum* wiesen die pH-Änderungen ein anderes Verhalten auf: In den ersten zehn Tagen stiegen sie von 5,5 auf 6,5 (Kontrolle), 6,9 (100 nM) und 6,8 (500 nM). Nach 24 Tagen wurde ein pH-Niveau um 7,5 erreicht, das mit leichten Schwankungen bis zum Erntezeitpunkt nach 45 Tagen gehalten wurde.

Der Eh-Wert lag in allen Lösungen beider Pflanzenarten über den gesamten Zeitraum in einem Bereich von 385 und 460 mV (± 50 mV).

⁸In Deutschland wurden 2012/13 durchschnittlich 58,7 kg Kartoffeln pro Kopf verzehrt [Bun15b].

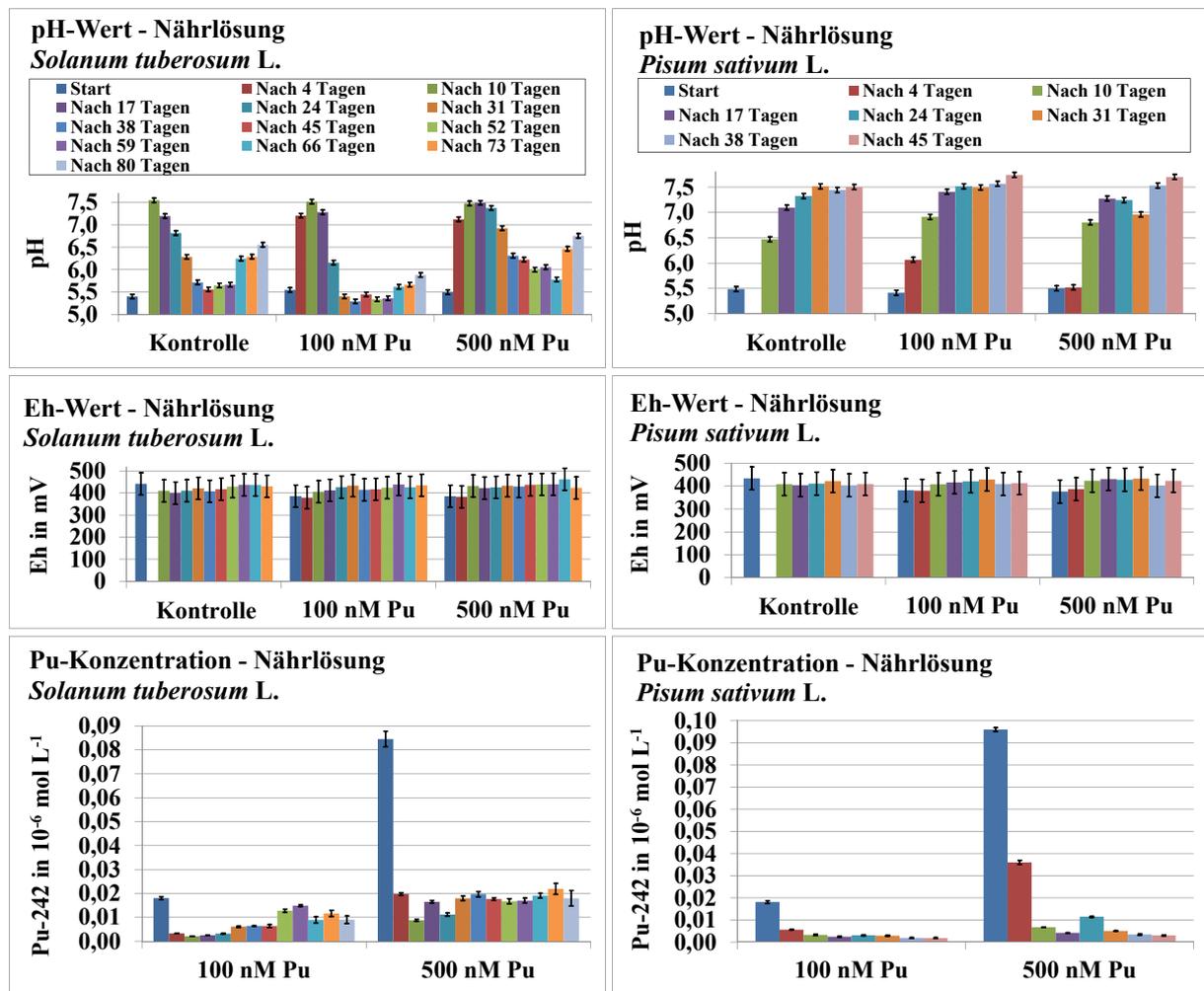


Abbildung 5.13: Pu-Konzentration, pH- und Eh-Werte der Nährlösungen der *S. tuberosum* (links) und der *P. sativum* (rechts) vom Kontaminationsstart bis zur Ernte der Pflanzen nach 80 bzw. 45 Tagen, [Pu] = 100 und 500 nM

5.3.2 Plutonium in der Nährlösung

Da die Untersuchung der Pu-Speziation in der Nährlösung mittels CE-ICP-MS und der erste Pflanzenkontakt möglichst zeitgleich erfolgen sollten⁹, wurden die Pflanzen zwei Tage nach der Pu-Zugabe in die Nährlösung eingesetzt. Dieser Zeitpunkt wird in den folgenden Abbildungen als „Start“ der Kontamination bezeichnet. In Abbildung 5.13 sind die gemessenen Pu-Konzentrationen in den verschiedenen Nährlösungen dargestellt.

⁹Die Proben der Nährlösung wurden für diese Messung von Hannover nach Karlsruhe überführt.

5.3 Aufnahme von Pu-242 (10^{-7} M) in *Solanum tuberosum* L. und *Pisum sativum* L.

Bereits zum Kontaminationsstart waren in der Pu(500 nM)-Lösung der *S. tuberosum* mit (85 ± 3) nM lediglich 17 % der ursprünglichen Konzentration in Lösung. Nach Pflanzenkontakt sank die Konzentration auf einen Wert um (20 ± 3) nM, der bis zur Ernte der Pflanzen nach 80 Tagen mit leichten Schwankungen konstant blieb. Bei der Pu(100 nM)-Lösung lag die Pu-Konzentration zum Kontaminationsstart mit (18 ± 1) nM bei 18 % der ursprünglichen Konzentration. Im weiteren Verlauf sank sie nach 4 Tagen auf einen Wert von $(2,1 \pm 0,1)$ nM, stieg nach 24 Tagen langsam an und verweilte bis zur Ernte bei Werten um (12 ± 2) nM. Der Anstieg korrelierte mit der Abnahme des pH-Werts.

Die Pu-Konzentrationen in den Nährlösungen der *P. sativum* wiesen zum Kontaminationsstart 18 % (100 nM) und 19 % (500 nM) der ursprünglichen Konzentration auf. Daraufhin erfolgte eine weitere Abnahme auf Werte um $(2,5 \pm 0,4)$ nM (100 nM) und $(5,1 \pm 0,5)$ nM (500 nM), die nach 17 Tagen bis zur Ernte nach 45 Tagen mit leichten Abweichungen konstant blieben.

Neben den Pflanzenversuchen wurde der pH-Wert und die gelöste Pu-Konzentration bei einer Pu(500 nM)-Nährlösung ohne Pflanzenkontakt über 52 Tage gemessen (siehe Abbildung 5.14). Der pH-Wert stieg in dieser Zeit von 5,5 auf 5,8 leicht an. Die Pu-Konzentration in Lösung lag nach 3 Tagen bei (45 ± 14) nM und sank weiter bis auf $(3,0 \pm 0,4)$ nM nach 24 Tagen. Dieses Niveau blieb bis zum Ende des Versuchs konstant. Die gelöste Pu-Konzentration der Pu(500 nM)-Lösung der *S. tuberosum* lag nach 31 Tagen durchgehend zehnfach höher im Vergleich zur Lösung ohne Pflanzen. Dieses Verhalten zeigt, dass der Einfluss der *S. tuberosum* durch die Abgabe von bestimmten Stoffen, die durch die Wurzeln ins Nährmedium gelangen, eine löslichkeitsfördernde Wirkung auf Pu hat.

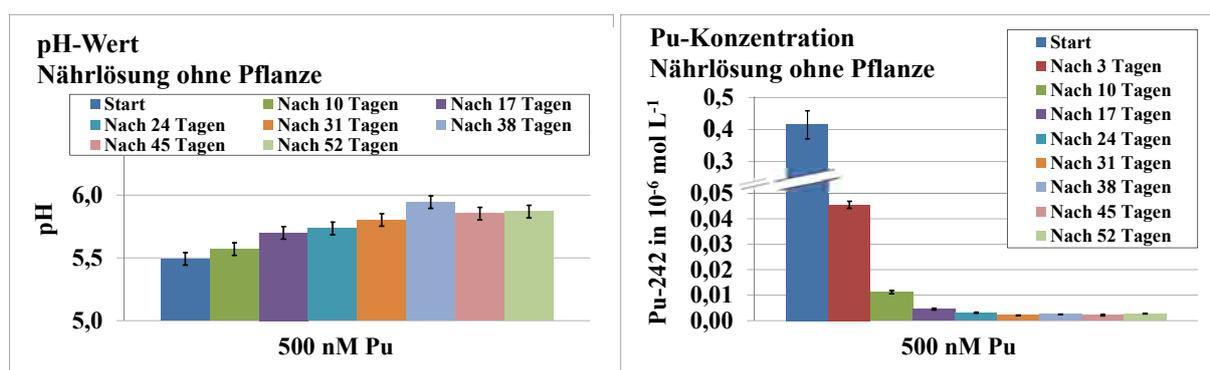


Abbildung 5.14: Gemessener pH-Wert und gelöste Pu-Konzentration in einer 500 nM-Nährlösung ohne Pflanzen

In Abbildung 5.15 sind die mittels CE-ICP-MS gemessenen Spektren der Pu-Nährlösung vor dem Pflanzenkontakt dargestellt (zwei Tage nach der Pu-Zugabe). Im Spektrum der Pu(500 nM)-Lösung ist ein deutlicher Peak nach 483 s zu erkennen. Dieser lässt sich der Pu(IV)-Spezies zuordnen¹⁰. Des Weiteren lassen sich ab 1300 s Pu-Kolloide erkennen. Im Spektrum der Pu(100 nM)-Lösung tritt ein Peak bei 460 s auf. Die Differenz von 23 s im Vergleich zum Peak des 500 nM-Spektrums entspricht der Differenz zwischen Pu(V)- und Pu(IV)-Peak, verglichen mit Abbildung 3.1. Demzufolge könnte es sich um eine Pu(V)-Spezies handeln. Dagegen spricht jedoch, dass kein zusätzlicher Pu(IV)-Peak zu erkennen ist, was sehr unwahrscheinlich ist. Eventuell handelt es sich hierbei um einen Pu(IV)-Peak, wobei die Zeitskala leicht verschoben wurde. Des Weiteren lassen sich im Spektrum ein kontinuierlicher Bereich bei 600 s, der der Polymer-Spezies zugeschrieben werden kann, sowie die Pu(IV)-Kolloidausspülung ab 1400 s erkennen.

Die Nährlösungen nach dem Pflanzenkontakt wurden ebenfalls mittels CE-ICP-MS gemessen. Es konnte jedoch bei keiner Probe eine signifikante Pu-Spezies ermittelt werden. Grund hierfür kann der sehr geringe Anteil des gelösten Pu durch die pH-Wert-Erhöhung sein. Mit dieser Methode wurden jedoch bereits Pu-Lösungen von noch geringerer Konzentration im Bereich $5,0 \cdot 10^{-11}$ M gemessen [Gra15]. Allerdings waren diese im Vergleich zu den hier gemessenen Lösungen sehr rein. Es ist daher wahrscheinlich, dass Störungen bei der Messung durch diverse Ionen in der Lösung auftraten.

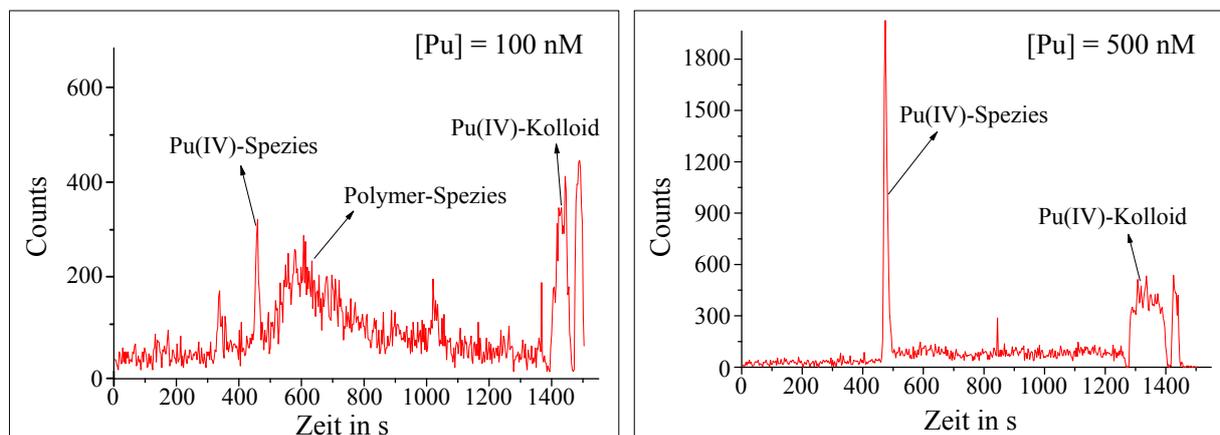


Abbildung 5.15: Speziationsbestimmung der Pu(100 nM)- und Pu(500 nM)-Nährlösung vor Pflanzenkontakt mittels CE-ICP-MS

¹⁰Die dargestellten Zeiten können nicht direkt denen der Peaks aus Abbildung 3.1 zugeordnet werden, da der Startpunkt unterschiedlich gesetzt wurde.

5.3 Aufnahme von Pu-242 (10^{-7} M) in *Solanum tuberosum* L. und *Pisum sativum* L.

In Abbildung 5.16 ist die berechnete Pu-Speziation in der 100 nM-Nährlösung bei einem Eh-Wert von 400 mV für verschiedene pH-Werte dargestellt. Die gelöste Pu-Konzentration liegt zwischen $2 \cdot 10^{-9}$ mol L⁻¹ (pH 5,5) und $6 \cdot 10^{-10}$ mol L⁻¹ (pH 7,0) und ist aufgrund von Präzipitation zwei Größenordnungen geringer als die ursprüngliche Konzentration. Bei dem ausgefallenen Feststoff handelt es sich um amorphes Pu(OH)₄(am). Der Feststoff PuO₂(s) wird aufgrund seiner langen Bildungsdauer in dieser Simulation nicht berücksichtigt. Bei den gelösten Pu-Spezies handelt es sich hauptsächlich um die Pu(IV)-Hydroxidkomplexe Pu(OH)₃⁺ (84 % bei pH 5,5, 14 % bei pH 7,0) und Pu(OH)₄(aq) (16 % bei pH 5,5, 83 % bei pH 7,0). Mit einem Anteil von bis zu 3 % der Gesamtkonzentration in Lösung ist die nächst höhere Komponente der Pu(V)-Komplex PuO₂⁺ ($2,2 \cdot 10^{-11}$ mol L⁻¹).

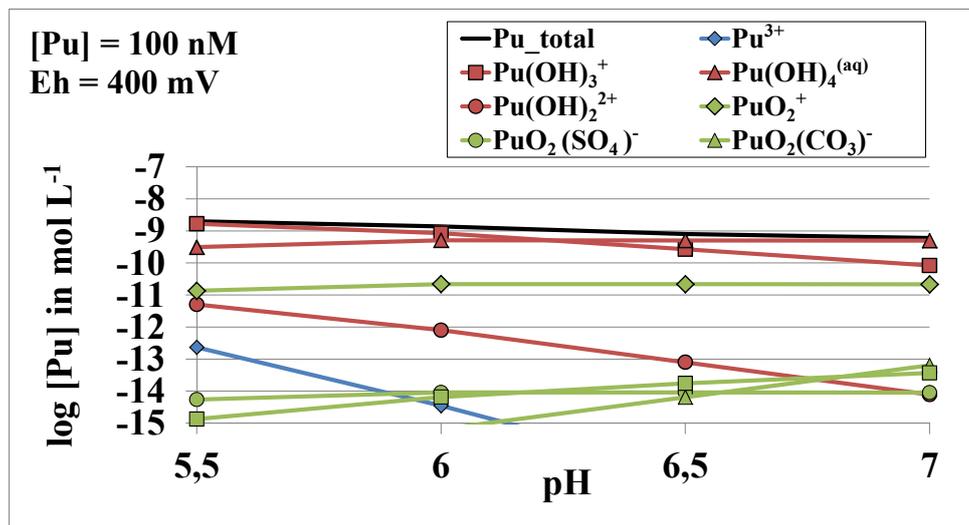


Abbildung 5.16: Pu-Speziationsberechnung in der 100 nM-Nährlösung bei Eh = 400 mV für verschiedene pH-Werte; Pu(III) blau, Pu(IV) rot, Pu(V) grün. Es werden nur gelöste Pu-Spezies aufgeführt.

5.3.3 Plutonium und weitere Elemente in verschiedenen Pflanzenteilen

Abbildung 5.17 zeigt die Ergebnisse der gemessenen Pu-Gehalte in den verschiedenen Pflanzenteilen der *S. tuberosum* nach 80 Tagen Kontaminationszeit. Im Allgemeinen konnten bei der fünffach höheren Pu-Konzentration in der Nährlösung (500 nM) auch höhere Pu-Gehalte innerhalb der Pflanze beobachtet werden: In den Wurzeln der Pu(500 nM)-Pflanzen war der Pu-Gehalt mit $(56,4 \pm 2,1) \mu\text{g g}^{-1}$ TM 9,4 mal größer als in denen der Pu(100 nM)-Pflanzen ($(6,0 \pm 0,4) \mu\text{g g}^{-1}$). Die Stängel/Blätter-Proben wiesen einen um vier Größenordnungen niedrigeren Wert auf. Er lag bei den Pu(500 nM)-Pflanzen bei $(4,3 \pm 0,3) \text{ng g}^{-1}$ und war damit 1,4 mal höher im Vergleich zu den Pu(100 nM)-Pflanzen.

Der Pu-Gehalt der essbaren Knollen (Kartoffeln) ist für die Abschätzung der Ingestionsdosis durch Nahrungsaufnahme von besonderer Bedeutung. Der Wert lag für die Knollen der Pu(500 nM)-Pflanzen bei $(6,4 \pm 0,4) \text{ng g}^{-1}$. Die Akkumulation des Pu war damit in den unterirdisch wachsenden Knollen 1,5 mal höher im Vergleich zu den Stängel/Blätter-Proben. Die Knollen der Pu(100 nM)-Pflanzen wiesen mit $(0,82 \pm 0,04) \text{ng g}^{-1}$ einen 7,8 mal geringeren Wert im Vergleich zu den Pu(500 nM)-Pflanzen auf. Bei Angaben dieser Werte ist zu beachten, dass sie sich auf die Trockenmasse beziehen. Die Frischmasse der Knollen ist aufgrund des Wassergehalts um den Faktor 6 größer, was zu einem geringeren Pu-Wert im Bezug auf die Frischmasse führt.

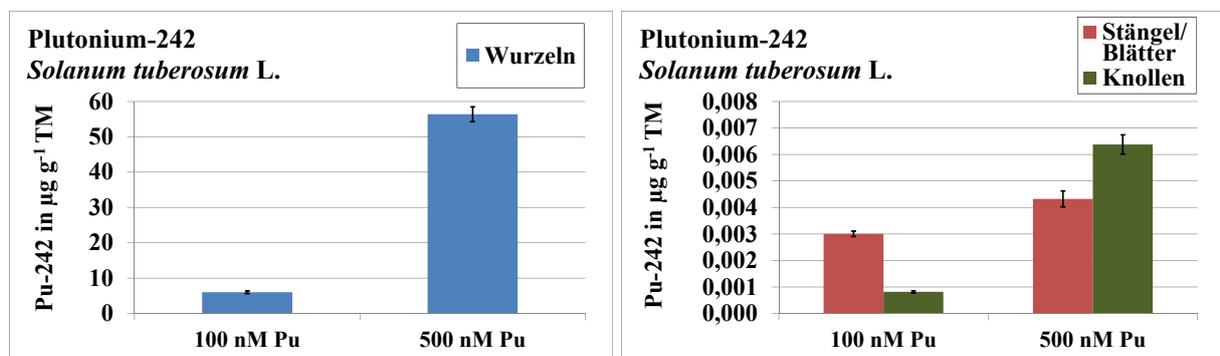


Abbildung 5.17: Plutoniumgehalt in den Wurzeln, Stängeln/Blättern und Knollen der *S. tuberosum* nach 80 Tagen, [Pu] = 100 und 500 nM

In Abbildung B.11 im Anhang sind die gemessenen Werte der Elemente Ca, P, K, Mg, Fe, S, Zn und Cu in verschiedenen Pflanzenteilen der *S. tuberosum* dargestellt. Der Ca-Gehalt in den Stängeln/Blättern der Pu(500 nM)-Pflanzen lag mit $(6,2 \pm 2,2) \text{mg g}^{-1}$ 2,1 mal höher im Vergleich zu den Kontrollpflanzen. Auch die Gehalte der Elemente Fe,

S und Cu lagen leicht höher (Fe(Stängel/Blätter): 2,2 mal, S(Stängel/Blätter): 2,3 mal, S(Wurzeln): 1,6 mal, Cu(Stängel/Blätter): 2,0 mal, Cu(Wurzeln): 1,4 mal höher)¹¹. In den Wurzeln der Pu(100 nM)-Pflanzen war der K-Gehalt mit $(29,1 \pm 2,3)$ mg g⁻¹ 3,0 mal höher als in den Kontrollpflanzen. Der Fe-Gehalt der Wurzeln wies mit $(0,15 \pm 0,03)$ mg g⁻¹ einen 1,5 mal niedrigeren Wert auf. Bei den Elementen P, Mg und Zn ließen sich im Rahmen der Unsicherheit keine signifikanten Veränderungen der Konzentrationen in den Pflanzenteilen durch Pu-Einfluss identifizieren.

5.3.4 Epifluoreszenzmikroskopische und Histochemische Untersuchungen des Stickoxid-, Wasserstoffperoxid- und Superoxidradikalgehalts sowie der Lipidperoxidation

In Abbildung 5.18 sind die epifluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen der Blatt- und Wurzelproben dargestellt. Mit zunehmender Pu-Konzentration war eine Abnahme des NO-Gehalts zu erkennen (helle Flecken und Bereiche mit erhöhter Fluoreszenz), welche bei den Wurzelproben deutlicher zu beobachten war. Der H₂O₂-Gehalt nahm in den Blatt- sowie in den Wurzelproben zu.

Bei den histochemischen Untersuchungen der Blätter (s. Abbildung 5.19) konnte mit steigender Pu-Konzentration eine deutliche Zunahme der O₂^{•-}-Produktion beobachtet werden (blaue Färbung). Zudem wurde ein erhöhter Aldehydgehalt durch Lipidperoxidation in den Blättern identifiziert (rosa Färbung).

¹¹Bei den Vergleichen ist zu beachten, dass die Unsicherheiten die Faktoren stark beeinflussen können. Die angegebenen Werte sollen lediglich einen Trend repräsentieren.

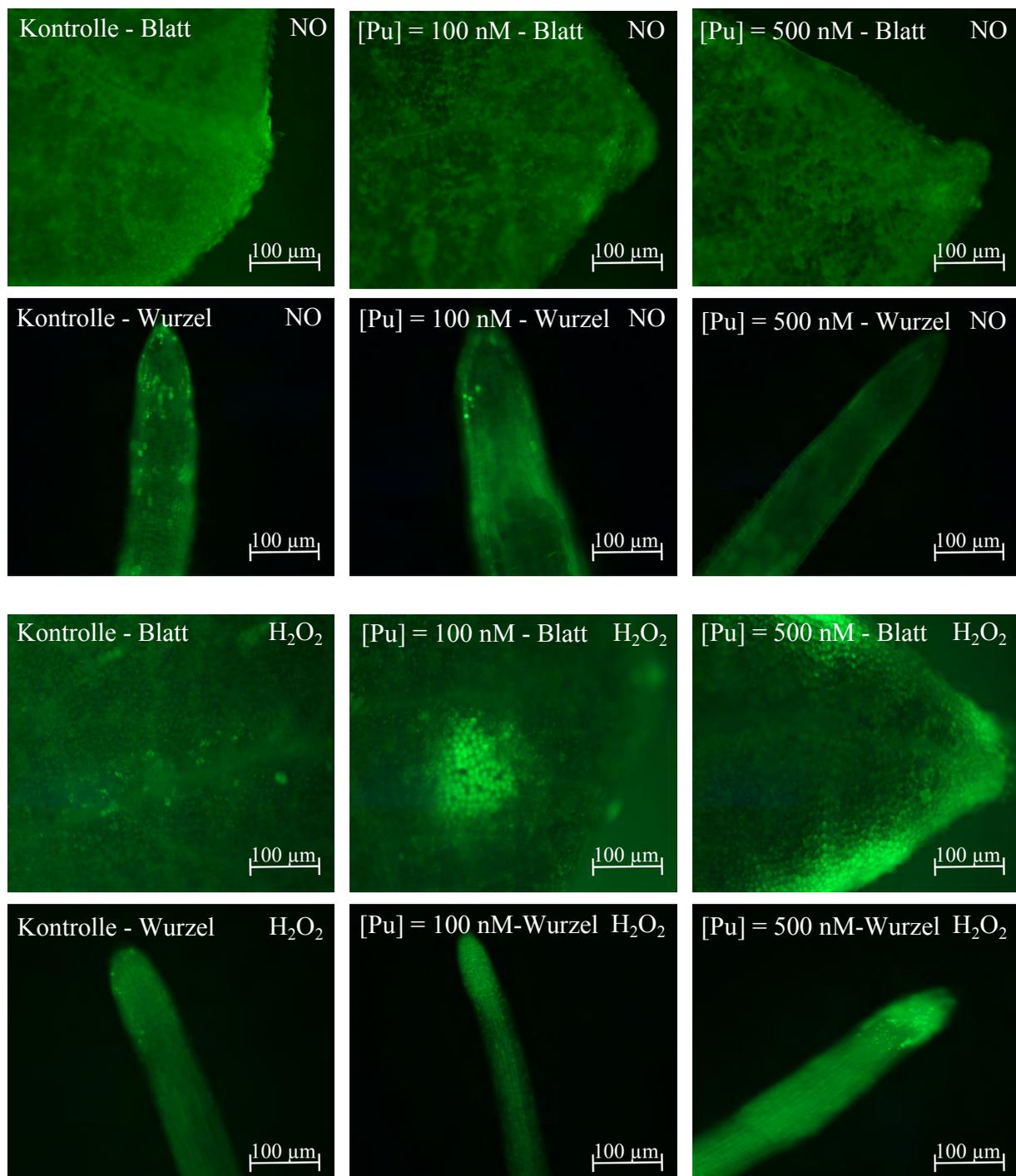


Abbildung 5.18: Epifluoreszenzmikroskopische Untersuchung des Stickoxidgehalts (NO) und des Wasserstoffperoxidgehalts (H₂O₂) in Wurzeln und Blättern nach 21 Tagen Kontaminationszeit (*S. tuberosum*), [Pu] = 100 und 500 nM

5.3 Aufnahme von Pu-242 (10^{-7} M) in *Solanum tuberosum* L. und *Pisum sativum* L.

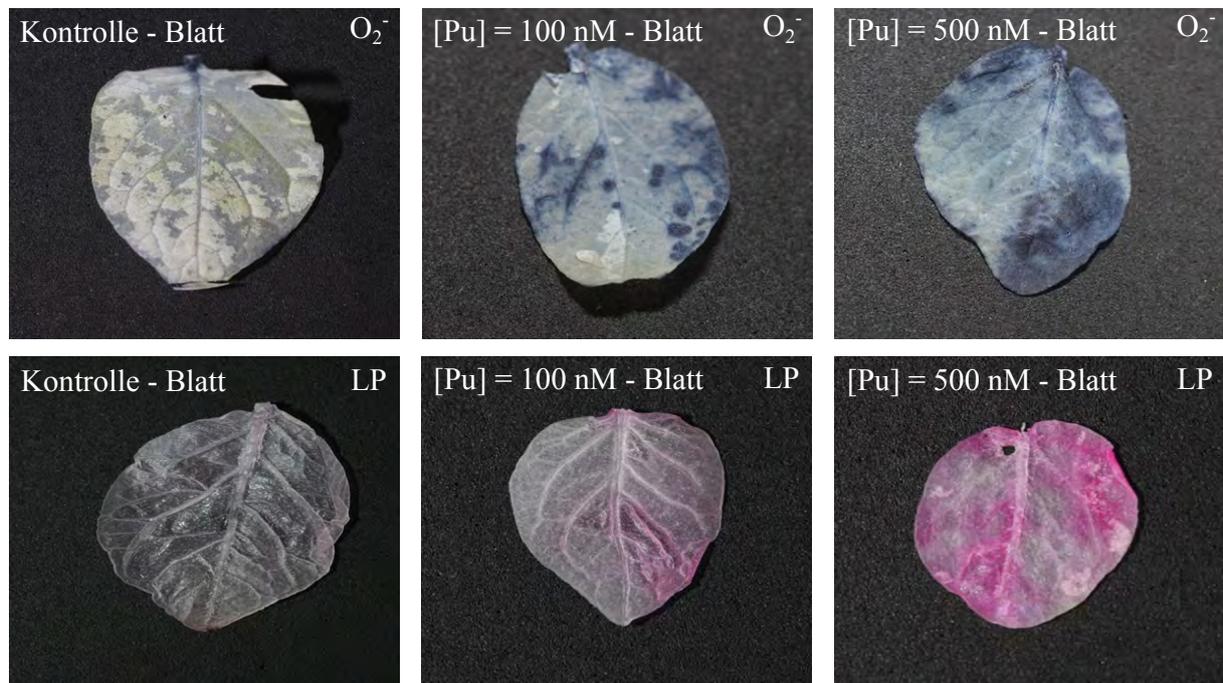


Abbildung 5.19: Histochemische Untersuchung des Superoxidradikalgehalts ($O_2^{\bullet-}$) und der Lipidperoxidation (LP) in Blättern nach 21 Tagen Kontaminationszeit (*S. tuberosum*), [Pu] = 100 und 500 nM

5.4 Aufnahme von Pu-238 (10^{-9} M) in *S. tuberosum* L.

Für diese Versuchsreihe wurden *Solanum tuberosum*-Pflanzen (Kartoffeln) in Nährlösungen mit einer Plutonium-Konzentration von 10^{-9} M untersucht. Es erfolgte zum einen die Präparation von zwei Behältern mit identischer Pu-Nährlösung, zum anderen wurden zwei weitere Behälter mit einer zusätzlichen Zugabe des Komplexbildners EDTA in den Konzentrationen 0,1 mM (10^{-4} M) und 1,0 mM (10^{-3} M) sowie die entsprechenden Kontrolllösungen ohne Pu-Zugabe vorbereitet. In Abbildung 5.20 sind die Pflanzen nach 18, 39 und 67 Tagen Kontaminationszeit dargestellt. Es ist ein deutliches Wachstum der essbaren Knollen zu erkennen. Die bräunliche Färbung der Blätter (nach 67 Tagen) ist ein natürlicher Effekt, der auf dem Alterungsprozess am Ende des Lebenszyklus der Pflanzen beruht, und ist nicht auf einen toxischen Einfluss durch Pu zurückzuführen. Die Pflanzen wurden nach 67 Tagen geerntet, in einzelne Pflanzenteile aufgeteilt und mittels Alphaspktrometrie auf Pu untersucht. Die Pflanzen der 1,0 mM EDTA-Lösung waren eine Ausnahme. Sie nahmen die präparierte Nährlösung kaum auf und vertrockneten nach wenigen Wochen, was für einen zu hoch angesetzten EDTA-Gehalt sprach. Die vertrockneten Pflanzen wurden bereits nach 39 Tagen geerntet und hatten in dieser Zeit noch keine Knollen gebildet.

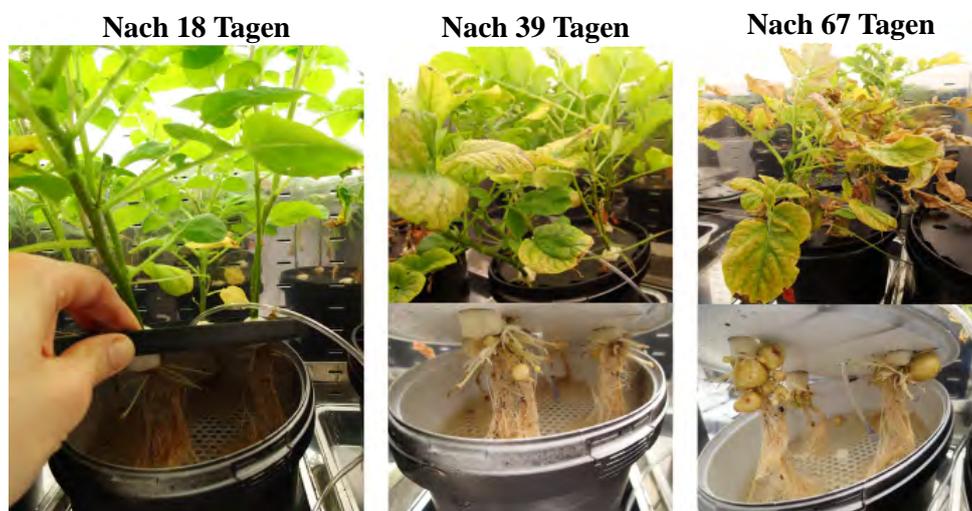


Abbildung 5.20: *S. tuberosum*-Pflanzen in Nährlösung mit $[Pu-238] = 10^{-9}$ M und $[EDTA] = 0,1$ mM nach 18, 39 und 67 Tagen

Die im Vergleich zum vorigen Abschnitt um zwei Größenordnungen niedrigere Pu-Konzentration wurde zum einem verwendet, um die Pflanzenaufnahme bei sehr ge-

ringen Konzentrationen zu untersuchen, die möglicherweise bereits nicht zu vernachlässigbare Ingestionsdosen erzeugen können. Zum anderen wurde aus den vorigen Versuchen ersichtlich, dass ein Großteil des Pu bei höheren Konzentrationen präzipitiert und nicht mehr pflanzenverfügbar ist. Die Konzentrationen für die EDTA-Zugabe wurden im Vorfeld mittels Speziationsdiagrammen abgeschätzt und letztlich festgelegt. Im Nachhinein stellte sich die hohe EDTA-Konzentration als unverträglich für die Pflanzen heraus.

5.4.1 pH-Wert und Redoxpotential der Nährlösung

In Abbildung 5.21 ist die Änderung des pH-Werts durch die Wechselwirkung mit den *S. tuberosum*-Pflanzen dargestellt. In allen Proben (Kontrolle, a) und b) 10^{-9} M Pu sowie EDTA-Lösungen) war nach 4 Tagen ein deutlicher Anstieg von 5,5 auf 6,6 bis zu 7,3 zu beobachten. Wie bereits bei den *S. tuberosum*-Lösungen der 100 nM-Versuchsreihe (Abschnitt 5.3) beobachtet, erfolgte in den nächsten Wochen eine signifikante Abnahme des pH-Werts auf 5,6 (Kontrolle), 5,4 (a) und 6,2 (b). Hierbei fiel auf, dass die pH-Abnahme bei der Kontroll- und der b)-Probe verzögert eintraf und nicht bereits nach 18 Tagen wie bei den anderen Proben. Die Proben der 0,1 mM EDTA-Lösung wiesen eine besonders große pH-Abnahme bis 4,8 (Kontrolle) bzw. 5,0 (Pu) auf.

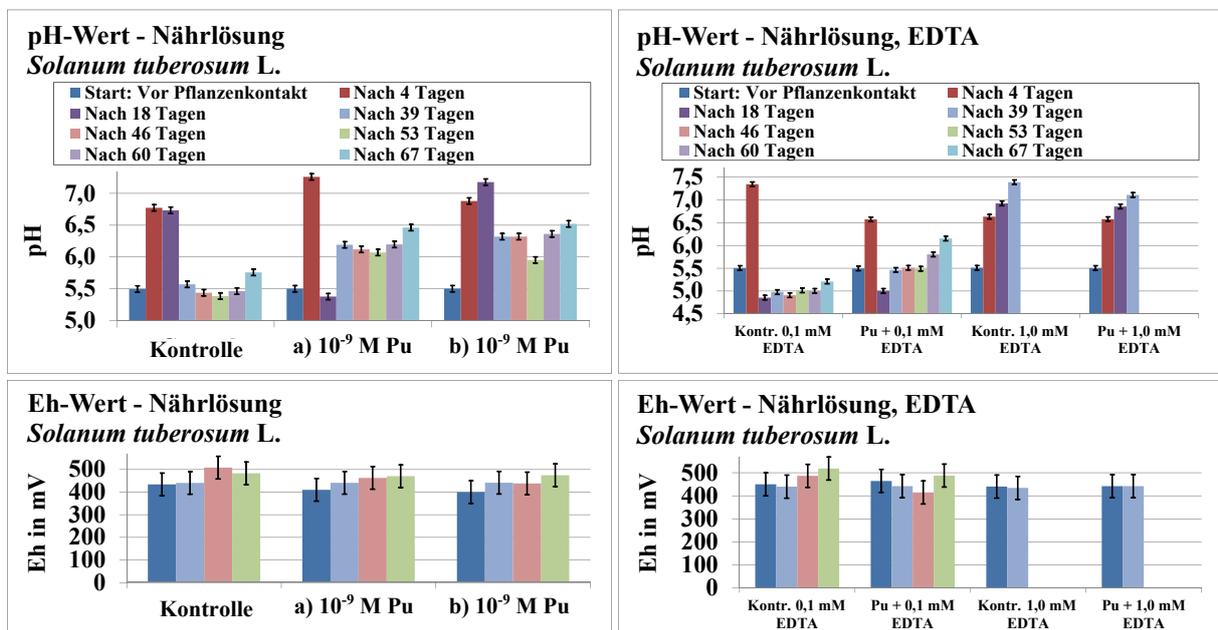


Abbildung 5.21: pH- und Eh-Werte der Nährlösungen der *S. tuberosum* ($[Pu] = 10^{-9}$ M) in Standardzusammensetzung (links) und mit stark erhöhter EDTA-Konzentration von 0,1 mM und 1,0 mM (rechts) vom Kontaminationsstart bis zur Ernte der Pflanzen nach 67 Tagen.

Bis zur Ernte stiegen die pH-Werte in allen Proben wieder leicht an und lagen nach 67 Tagen bei 5,8 (Kontrolle), 6,5 ((a) und (b)), 5,2 (Kontrolle, 0,1 mM EDTA) und 6,1 (Pu, 0,1 mM EDTA). Es fiel auf, dass bei den Pu-Pflanzen der pH-Wert der Lösung in den letzten Wochen vor der Ernte höher lag im Vergleich zu den jeweiligen Lösungen der Kontrollpflanzen. Die Lösungen mit der hohen EDTA-Konzentration (1,0 mM) wiesen im Gegensatz zu den anderen Proben während der 39-tägigen Kontaminationszeit einen durchgehend steigenden pH-Wert von 5,5 bis 7,4 (Kontrolle, 1,0 mM EDTA) bzw. 7,1 (Pu, 1,0 mM EDTA) auf.

Innerhalb der Kontaminationszeit ließ sich keine signifikante Änderung des Redoxpotentials der Nährlösungen feststellen (Abbildung 5.21, unten). Die gemessenen Werte lagen bei allen Proben im Bereich zwischen 400 mV und 500 mV (± 50 mV).

5.4.2 Pu-238 in der Nährlösung

In Abbildung 5.22 (oben) ist die gemessene Pu-238-Konzentration in den verschiedenen Nährlösungen dargestellt. In den Proben a) und b) sank die Pu-Konzentration innerhalb der ersten 4 Tage gleichermaßen von $(1,01 \pm 0,13)$ nM auf $(0,26 \pm 0,04)$ nM. Im weiteren Verlauf nahm sie nur noch leicht ab und blieb bis zum Ende der Versuchsreihe konstant bei einem Wert um $(0,19 \pm 0,03)$ nM.

Die Nährlösungen mit EDTA-Zusatz wiesen ein signifikant anderes Verhalten der Änderung der Pu-Konzentration auf. Nach 4 Tagen lag die Konzentration weiterhin bei einem Wert von $(1,03 \pm 0,04)$ nM, was dafür spricht, dass das gesamte hinzugefügte Pu in Lösung blieb. In der 1,0 mM EDTA-Lösung blieb das Pu bis zum Ende der Versuchsreihe nach 39 Tagen vollständig in Lösung. In der niedriger konzentrierten 0,1 mM EDTA-Lösung nahm die Pu-Konzentration in den weiteren Wochen mit der oben genannten Verzögerung langsam bis zu einem Wert von $(0,50 \pm 0,08)$ nM nach 46 Tagen ab und blieb bis zum Ende der Versuchsreihe nach 67 Tagen mit leichten Schwankungen auf diesem Niveau.

In Abbildung 5.22 (unten) sind zum Vergleich die berechneten Pu-Speziationen in der 10^{-9} M-Nährlösung bei einem Eh-Wert von 450 mV für verschiedene pH-Werte dargestellt. Zusätzlich ist die Berechnung für eine Lösung mit dem EDTA-Zusatz von 0,1 mM abgebildet. Die Pu-Gesamtkonzentration liegt in der Lösung ohne EDTA-Zusatz zwischen 10^{-10} M (pH 5,5) und 10^{-11} M (pH 7,0). Bei der Pu-Speziation handelt es sich hauptsächlich um die Pu(IV)-Hydroxid-Komplexe $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$ und $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$ sowie um das Pu(V)-Aquoion PuO_2^+ . Diese haben nach der Berechnung bei pH 5,5 einen Anteil von 79 % $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$, 15 % $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$ und 6 % PuO_2^+ an der Gesamtkonzentration; bei steigendem pH-Wert ändern sich die Anteile und liegen bei pH 7,0 bei 11 % $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$, 64 % $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$ und 25 % PuO_2^+ .

5.4 Aufnahme von Pu-238 (10^{-9} M) in *S. tuberosum* L.

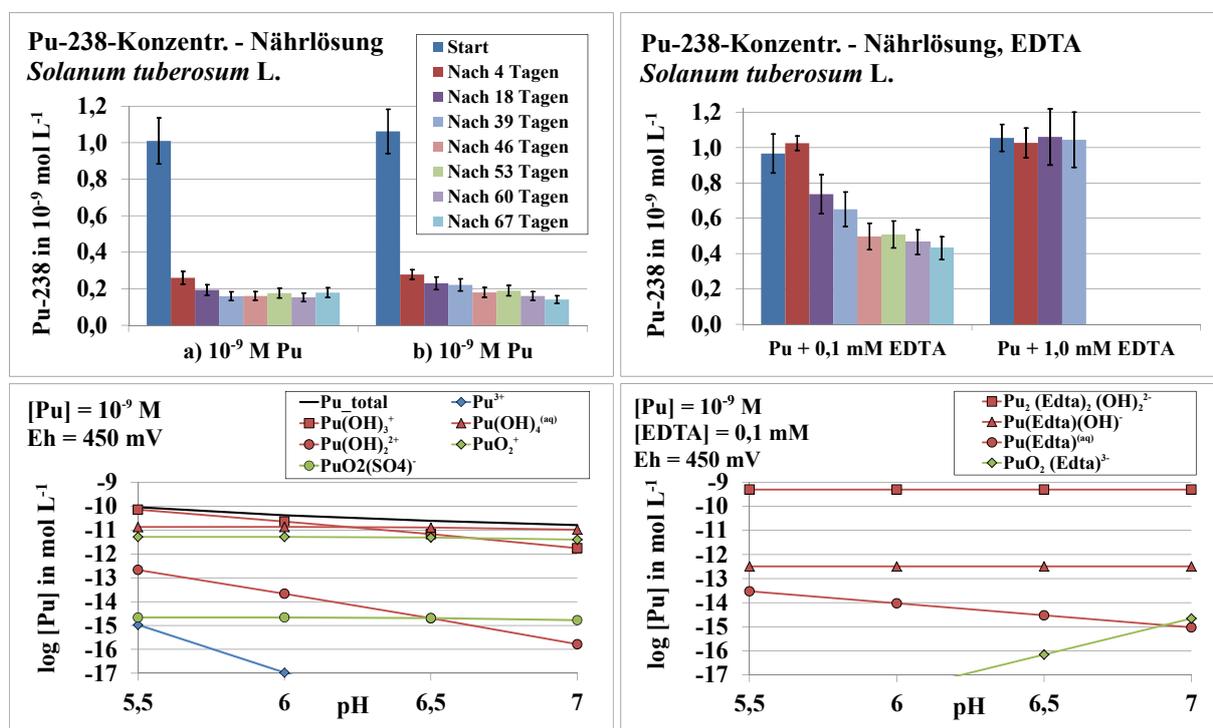


Abbildung 5.22: Gemessene Pu-Konzentration (oben) und Pu-Speziationsberechnung (unten) der 10^{-9} M-Nährlösung ohne (links) und mit zusätzlicher EDTA-Konzentration von 0,1 mM (rechts) bei Eh = 450 mV für verschiedene pH-Werte. Es werden nur gelöste Pu-Spezies aufgeführt.

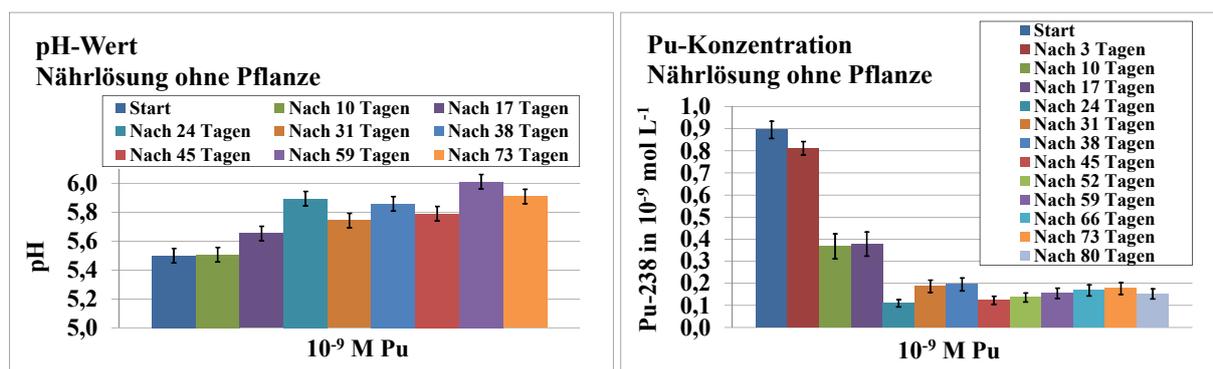


Abbildung 5.23: Gemessener pH-Wert und gelöste Pu-Konzentration in einer 10^{-9} M-Nährlösung ohne Pflanzen

In der Lösung mit 0,1 mM EDTA beträgt die Pu-Konzentration über den gesamten dargestellten pH-Bereich $5 \cdot 10^{-10}$ M. Nach der Berechnung ist dieser Wert ausschließlich dem Pu(IV)-EDTA-Komplex $\text{Pu}_2(\text{EDTA})_2(\text{OH})_2^{2-}$ zuzuordnen. Die Kalkulation der höher konzentrierten 1,0 mM-EDTA-Lösung wies die gleichen Werte auf.

Neben den Pflanzenversuchen wurde der pH-Wert und die gelöste Pu-Konzentration bei einer $\text{Pu}(10^{-9} \text{ M})$ -Nährlösung ohne Pflanzenkontakt über 80 Tage gemessen (siehe Abbildung 5.23). Der pH-Wert stieg in dieser Zeit von 5,5 auf 6,0 leicht an. Die Pu-Konzentration in Lösung lag nach 3 Tagen bei $(0,81 \pm 0,03) \text{ nM}$ und sank in den nächsten drei Wochen weiter ab. Nach 24 Tagen und in den folgenden Wochen bis zum Ende der Messung schwankte der Wert zwischen 0,1 und 0,2 nM. Die Abnahme der Pu-Konzentration ähnelte denen der Pflanzen-Nährlösungen (a und b). Alle gemessenen Werte lagen nach der Abnahme und der Gleichgewichtseinstellung nach mehreren Wochen deutlich oberhalb der berechneten gelösten Konzentration von 0,04 nM ($E_h = 450 \text{ mV}$, $\text{pH} = 6,0$).

5.4.3 Pu-238 in den Pflanzenteilen der *S. tuberosum* L.

Abbildung 5.24 stellt die gemessenen Pu-Gehalte in den verschiedenen Pflanzenteilen nach 67 Tagen Kontaminationszeit dar. In den Wurzeln der $\text{Pu}(10^{-9} \text{ M})$ -Nährlösung lag der Pu-Gehalt bei $(0,31 \pm 0,03) \mu\text{g g}^{-1} \text{ TM}$ (a) bzw. bei $(0,37 \pm 0,04) \mu\text{g g}^{-1}$ (b). Die Wurzeln der EDTA-Lösungen wiesen einen deutlich geringeren Pu-Gehalt von $(0,20 \pm 0,02) \mu\text{g g}^{-1}$ (0,1 mM EDTA) bzw. $(0,15 \pm 0,02) \mu\text{g g}^{-1}$ (1,0 mM EDTA) auf.

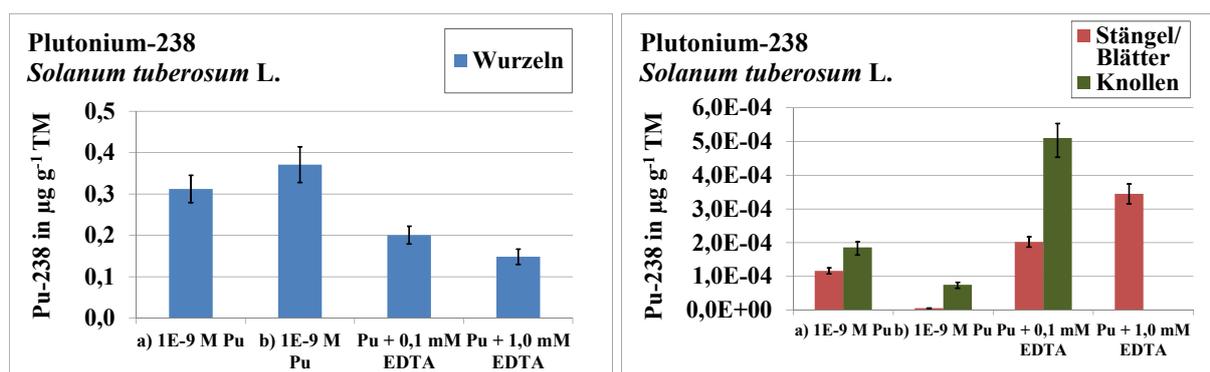


Abbildung 5.24: Plutoniumgehalt in den Wurzeln, Stängeln/Blättern und Knollen der *S. tuberosum* nach 67 Tagen (bzw. nach 39 Tagen für 1,0 mM EDTA), $[\text{Pu}] = 10^{-9} \text{ M}$

5.4 Aufnahme von Pu-238 (10^{-9} M) in *S. tuberosum* L.

In den Stängeln/Blättern lag der Pu-Gehalt der a)-Pflanzen bei $(0,12 \pm 0,01) \text{ ng g}^{-1}$, bei den b)-Pflanzen konnte lediglich ein Wert von $(0,006 \pm 0,001) \text{ ng g}^{-1}$ identifiziert werden. In den EDTA-Proben lag der Pu-Wert mit $(0,20 \pm 0,02) \text{ ng g}^{-1}$ (0,1 mM EDTA) 1,7 mal bzw. mit $(0,34 \pm 0,03) \text{ ng g}^{-1}$ (1,0 mM EDTA) 2,9 mal höher im Vergleich zu den a)-Proben.

In den Knollen wurden bei allen Proben deutlich höhere Pu-Gehalte als in den Stängeln/Blättern der jeweiligen Pflanzen gemessen. Die Werte lagen bei $(0,19 \pm 0,02) \text{ ng g}^{-1}$ in den (a)-Pflanzen bzw. $(0,075 \pm 0,007) \text{ ng g}^{-1}$ in den (b)-Pflanzen. Den höchsten Pu-Gehalt wiesen mit $(0,51 \pm 0,04) \text{ ng g}^{-1}$ die Knollen der 0,1 mM EDTA-Pflanzen auf. Die Pflanzen der 1,0 mM EDTA-Lösung entwickelten während ihrer Wachstumsphase keine Knollen.

Diskussion der Ergebnisse

Im ersten Teil dieser Diskussion werden die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen miteinander verglichen und interpretiert. Hierbei liegt ein besonderes Augenmerk auf dem Einfluss der Speziation und der Konzentration auf die Radionuklidaufnahme der Pflanzen. Ferner werden die Beobachtungen im Hinblick auf die Bildung von ROS erörtert. Im zweiten Teil wird insbesondere die Aufnahme von Plutonium in die verschiedenen Pflanzenteile der *S. tuberosum* diskutiert. Auf Basis der gemessenen Werten erfolgt eine exemplarische Dosisabschätzung für den Verzehr der Kartoffelknollen über einen Zeitraum von einem Jahr.

6.1 Vergleich der Ergebnisse

6.1.1 Vergleich der Radionuklidkonzentration in Lösung

Innerhalb der einzelnen Versuchsreihen ließen sich im Rahmen der Unsicherheit keine signifikanten Änderungen des Redoxpotentials beobachten. Der pH-Wert wies dagegen je nach Pflanzenart charakteristische Veränderungen auf: Bei der *P. sativum* stieg er von 5,5 auf 7,5 an; bei der *S. tuberosum* stieg er zunächst von 5,5 auf 7,5 an, fiel im weiteren Verlauf wieder auf 5,5 ab und nahm gegen Ende der Versuchsreihe Werte um 6,5 an. Die Erhöhung des pH-Werts in den ersten Wochen nach Kontaminationsbeginn geht mit einer Abnahme der gelösten Radionuklidkonzentration einher, was zunächst Präzipitation der Radionuklide nahelegt.

Nach der theoretischen Berechnung ($E_h = 400 \text{ mV}$) liegt die gelöste Pu-Konzentration im pH-Intervall von 5,5 bis 7,0 zwischen 2 nM und 0,6 nM. Dies deckt sich in guter Näherung mit der gemessenen Pu-Konzentration der Nährlösung ohne Pflanzenkontakt nach 31 Tagen ($2,1 \pm 0,1$) nM (pH = 5,8). In Kontakt mit den *P. sativum* stellten sich in den Nährlösungen Pu-Konzentrationen zwischen ($1,8 \pm 0,2$) nM (100 nM, pH

= 7,7) und $(3,0 \pm 0,2)$ nM (500 nM, pH = 7,7) ein, welche trotz des höheren pH-Werts oberhalb der berechneten Werte lagen. Die Nährlösungen in Kontakt mit den *S. tuberosum* wiesen neben den starken pH-Wert-Schwankungen bis zu zwanzigmal höhere Pu-Konzentrationen in Lösung auf im Vergleich zur Berechnung: Die Werte lagen in den letzten Wochen vor der Ernte zwischen 9 nM (100 nM, pH = 5,9) und 22 nM (500 nM, pH = 6,5). Bei diesen Vergleichen ist zu beachten, dass die Lösungen ohne Pflanzen sowie die Berechnung unbeeinflusst von zusätzlichen Stoffen sind, die durch die Wechselwirkung mit den Pflanzen in das Nährmedium abgegeben werden. Insgesamt deuten die Beobachtungen darauf hin, dass diese Substanzen nicht nur die Änderungen des pH-Werts beeinflussen, sondern auch direkt eine höhere Löslichkeit des Pu bewirken (insbesondere bei der *S. tuberosum*).

Bei den Versuchen mit der geringen Pu(10^{-9} M)-Konzentration konnte keine signifikante Zunahme der Pu-Konzentration in Lösung mit der Abnahme des pH-Werts festgestellt werden. Sie lag in den letzten Wochen vor der Ernte bei $2 \cdot 10^{-10}$ M, was auch dem Wert der Pu-Lösung ohne Pflanzeneinfluss entsprach, jedoch oberhalb der theoretisch bestimmten Konzentration von $4 \cdot 10^{-11}$ M (pH 6,0) lag. Es ist möglich, dass die Berechnung vor allem bei geringen Konzentrationen einen Gleichgewichtszustand über einen längeren Zeitraum ermittelt, auf den das System zustrebt. Dieser wird eventuell durch die zeitliche Begrenzung der Versuchsreihen nicht erreicht oder durch die dominierenden Pu-Festphasen gestört. Weitere Erklärungen können der in der Berechnung nicht berücksichtigte Einfluss durch den Kontakt mit den Pflanzen oder eine Ungenauigkeit der chemischen Gleichgewichtskonstanten bei niedrigen Konzentrationen sein¹.

Die im Vergleich zu den Kontrolllösungen auffällig hohen pH-Werte in den Lösungen der Pu(10^{-9} M)-Pflanzen (a, b und 0,1 mM EDTA) in den letzten Wochen vor der Ernte deuten auf eine Beeinflussung der Stoffwechselprozesse durch Pu hin. Die Pflanzen schienen nach der Abnahme des pH-Werts in den mit Pu versetzten Lösungen eine größere Menge von pH-Wert steigernden Substanzen in die Lösung abzugeben. Möglicherweise steht diese Beobachtung im Zusammenhang mit einem Abwehrmechanismus der Pflanzen. Des Weiteren ist nicht auszuschließen, dass die sich an den Wurzeln festsetzenden Pu-238-Partikel die Zellen durch ionisierende Strahlung entsprechend schädigen und so eine Abgabe von bestimmten Substanzen in die Lösung induzieren. Die Auffälligkeit des pH-Werts wurde bei der höheren Pu-242-Konzentration (500 nM), die jedoch aufgrund des langlebigeren Isotops eine 8,5 mal geringere Gesamtaktivität aufwies, nicht festgestellt.

Durch die EDTA-Zusätze verblieb deutlich mehr Pu in Lösung. Die hohe EDTA-

¹Die Unsicherheiten der $\log_{10} K^0$ -Werte für die Bildung der dominierenden Spezies in Lösung $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$ und $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$ liegen bei $\pm 17,4\%$ und $\pm 5,9\%$ (vgl. Tabelle 2.1).

Konzentration (1,0 mM) hielt über 90 % des zugefügten Pu (10^{-9} M) in Lösung; bei der (0,1 mM) EDTA-Konzentration fiel die gelöste Pu-Konzentration im Laufe des Versuchszeitraum bis auf einen Wert von $5 \cdot 10^{-10}$ M ab, welcher mit dem berechneten Wert der zu erwartenden Konzentration übereinstimmte. Die hier berechneten Werte könnten jedoch fehlerhaft sein, da für die höhere EDTA-Konzentration die gleichen Werte ermittelt wurden. Es stellt sich hier die Frage, worin die Abnahme der Pu-Konzentration trotz des großen EDTA-Überschusses begründet liegt. Eine Möglichkeit ist, dass EDTA den abnehmenden Löslichkeitsbedingungen direkt entgegenwirkt, indem es das Pu chelatisiert. Gegebenenfalls gelangt auf diese Weise ein Großteil in die Pflanzen und ist nicht mehr in der Lösung vorhanden. Bei Betrachtung der Pu-Aufnahme in die Pflanze fällt jedoch auf, dass zwar der Eintrag in die Stängel/Blätter und in die Knollen mit EDTA-Zugabe höher war, dies aber ein relativ geringer Anteil im Vergleich zur Konzentration in der Lösung ist. Die Pu-Menge in bzw. an den Wurzeln war zudem bei den Pflanzen ohne EDTA-Zugabe größer. In Abschnitt 6.2 wird die Pu-Aufnahme in die Pflanzen ausführlich behandelt. Eine alternative Erklärung kann der indirekte Einfluss sein, indem das EDTA den Stoffwechsel der Pflanzen so beeinflusst, dass diese Stoffe ausscheiden, die zu einer Ausfällung des Pu aus der Lösung beitragen bzw. die vom EDTA bevorzugt chelatisiert werden, sodass das Pu nicht mehr ans EDTA gebunden ist und entsprechend präzipitiert. Letzteres würde auch die Verzögerung erklären, mit der die Pu-Konzentration in Lösung abnahm.

Eine erhebliche Beeinträchtigung wurde bei den Pflanzen in der zehnmal höheren 1,0 mM EDTA-Konzentration beobachtet. Die für die *S. tuberosum* untypische, nicht eintretende Abnahme des pH-Werts nach dem anfänglichen Anstieg stellte eine Besonderheit dar, die letztlich in der Vertrocknung der Pflanzen begründet lag. Die Pflanzen stellten die Ausscheidung der pH-senkenden Stoffe ein. Der Grund für den Vertrocknungsprozess könnte zum einen der Mangel an essentiellen Nährstoffen sein: Ein Teil des vorhandenen EDTA komplexiert die Makroelemente Ca^{2+} und Mg^{2+} [Smy96]. Diese liegen zwar weiterhin gelöst im Nährmedium vor, sind jedoch eventuell in ihrer chelatisierten Form von der Pflanze nicht nutzbar und können nicht in den Nährstoffkreislauf eingebunden und verwertet werden. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass der überkonzentrierte EDTA-Gehalt die Zellen der Wurzeln angreift und die Nährstoffe aus den Zellmembranen löst. Ähnliche Prozesse sind bei der Wechselwirkung von EDTA auf Bakterienzellen bekannt [Ovi03].

6.1.2 Vergleich der Radionuklidspeziation in Lösung

Speziation in den U-Lösungen

Der Unterschied der gemessenen TRLFS-Spektren der U(25 μM)- und der U(50 μM)-Lösung, die neben den präzipitierten Feststoffen Autunit und Metaautunit verschie-

dene U-Spezies in Lösung aufwies, war auffällig: In der U(25 µM)-Lösung konnte Uran als Uranylhydroxidion UO_2OH^+ identifiziert werden, während in der U(50 µM)-Lösung UO_2^{2+} und $\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ bestimmt werden konnten. Es ist zudem wahrscheinlich, dass der Uranylphosphat-Komplex UO_2PO_4^- in beiden Lösungen vorlag, welcher ähnliche Fluoreszenzlinien wie das Metaautunit aufweist [Bon07]. Der Einfluss der *P. sativum* erhöht nach der Erfahrung der Versuchsreihen in den ersten fünf Tagen den pH-Wert auf 7,0, die gelöste Radionuklidkonzentration sinkt vor allem aufgrund der drastischen pH-Wert-Umstellung von der Stammlösung in die Nährlösung, hatte jedoch nach fünf Tagen ihren Minimalwert im Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht. Daher wurde von einem Vergleich mit den theoretisch berechneten Konzentrationen und Speziationen abgesehen. Auch der gelöste U-Gehalt wurde in diesen anfänglichen Vorversuchen nicht bestimmt.

Es stellt sich die Frage, warum in den Lösungen, die lediglich einen Konzentrationsunterschied von einem Faktor zwei aufwies, unterschiedliche U-Spezies vorlagen. Es besteht die Möglichkeit, dass diese Konzentrationen dicht an der Löslichkeit der Stoffe liegen. Allerdings weist Autunit eine viel geringere Löslichkeit von 10^{-8} M auf [Wel07]. Die Messungen zeigten, dass bereits geringe Konzentrationsunterschiede zu erheblichen Änderungen der Spezieszusammensetzungen führen können. Es ist möglich, dass dies auf konzentrationsbedingte Gleichgewichtswechselwirkungen zurückzuführen ist. Da die Lösungen vor dem Kontakt mit den Pflanzen gemessen wurden, ist ein Einfluss durch von den Pflanzen abgegebene Substanzen auszuschließen. Nach dem Kontakt war die U-Konzentration zu gering für eine adäquate Auswertung mittels TRLFS.

Im Vergleich zu den Speziationsberechnungen der U(100 nM)-Lösung fällt auf, dass hier besonders der hydratisierte Phosphat-Komplex $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)(\text{aq})$ den Großteil (62 %) der U-Gesamtkonzentration in Lösung einnimmt, welcher bei den TRLFS-Messungen der 250 und 500 mal höher konzentrierten U-Lösungen nicht identifiziert werden konnte. Von den nächst höheren Anteilen $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ (15 %), UO_2^{2+} (10 %), $\text{UO}_2(\text{PO}_4)^-$ (9 %) und $\text{UO}_2(\text{SO}_4)(\text{aq})$ (2 %), konnten in den höher konzentrierten U-Lösungen die letzten drei mittels TRLFS bestimmt werden.

Die Betrachtung der U-Aufnahme in die Pflanzen zeigt, dass in den Wurzeln der fünfmal höher konzentrierten U(500 nM)-Lösung der *P. sativum* nach 30 sowie nach 60 Tagen die doppelte Menge Uran vorlag. Die Wurzeln der *C. annuum* enthielten in der fünfmal höher konzentrierten U(500 nM)-Lösung nach 30 Tagen die dreifache Menge Uran und nach 120 Tagen die vier- bis fünffache Menge. Im Vergleich dazu wiesen die Wurzeln der *P. sativum* nach fünf Tagen in der zweimal höher konzentrierten U(50 µM)-Lösung die zwei- bis dreifache Menge Uran auf (im Vergleich zur U(25 µM)-Lösung). Die Pflanzen scheinen proportional zur U-Gesamtkonzentration Uran in den Wurzeln zu akkumulieren. Es ist auch möglich, dass das Uran an der äußeren Wurzelober-

fläche adsorbiert². Die Ausnahme sind die Wurzeln der *P. sativum* in der U(500 nM)-Lösung, die deutlich weniger U enthielten. Unter der Annahme, dass die berechneten U-Spezies zu den oben genannten Anteilen in der Lösung vorlagen, ist es möglich, dass der Phosphat-Komplex $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)(\text{aq})$, der den größten Anteil ausmacht und in der höher konzentrierten Lösung nicht nachgewiesen werden konnte, der Grund für die geringere Aufnahme ist. Es ist jedoch auch zu beachten, dass bei den theoretischen Berechnungen mögliche Verbindungen mit organischen Liganden, die von der Pflanze in die Lösung abgegeben wurden und eine wichtige Rolle spielen könnten, nicht berücksichtigt wurden. Beim versuchsreihenübergreifenden Vergleich sind die unterschiedlich langen Kontaminationszeiten zu beachten: In den Wurzeln der *P. sativum* der 100 mal höher konzentrierten U(50 μM)-Lösung war der U-Gehalt nach fünf Tagen 15 mal höher als in denen der U(500 nM)-Lösung nach 30 Tagen. Dies kann zum einen an der sechsmal kürzeren Einwirkungsdauer liegen, zum anderen an stärkerer Präzipitation von Feststoffen in der höher konzentrierten Lösung. Die U-Akkumulation in den Wurzeln erhöhte sich mit der U-Konzentration in der Nährlösung sowie der Kontaminationsdauer. Der U-Transfer von den Wurzeln in die Stängel und Blätter war jedoch sehr gering. Dies wurde bereits bei den höheren U-Konzentrationen in Abschnitt 5.1 beobachtet sowie in weiteren Versuchsreihen [Ram01], [Van06]. Die Aufnahme und die Verteilung von Uran in der Pflanze ist im Allgemeinen abhängig vom Pflanzenalter und von der Pflanzenart [Sin05].

Speziation in den Pu-Lösungen

Während in den U-Lösungen das Uran bei den verwendeten pH-Eh-Bedingungen ausschließlich in der Oxidationsstufe VI vorliegt, liegt das Pu in den entsprechenden Lösungen hauptsächlich in der Oxidationsstufe IV vor. Die Bestimmung der Pu-Speziation mittels CE-ICP-MS stellte sich aufgrund des geringen gelösten Gehalts und dem Störeinfluss diverser anderer Ionen in der Nährlösung sowie technischer Störungen als problematisch heraus. Die Durchführung einer wöchentlichen Bestimmung der Speziation während des Pflanzenkontaminationszeitraums konnte daher nicht wie geplant umgesetzt werden. Bei der Ermittlung der Speziation kann daher nur auf die theoretische Berechnung zurückgegriffen werden. Hiernach handelt es sich bei den gelösten Pu-Spezies hauptsächlich um die Pu(IV)-Hydroxidkomplexe $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$ und $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$, deren Anteile sich bei steigendem pH-Wert in Richtung $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$ verschieben. Mit einem Anteil von bis zu 3 % der Gesamtkonzentration in Lösung ist die nächst höhere Komponente der Pu(V)-Komplex PuO_2^+ . Die Berechnung für die 100 mal geringer konzentrierte Pu(10^{-9} M)-Lösung ergibt bei pH 5,5 eine ähnliche Verteilung der die Pu(IV)-Komplexe $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$ und $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$. Der Pu(V)-Komplex PuO_2^+ liegt hier mit einem Anteil von 6 % vor. Bei einem pH-Wert von 7,0 erhöht sich der Anteil dieser Speziation auf bis zu 25 %. In der Oxidationsstufe V gilt Pu bei gerin-

²Siehe hierzu die Diskussion zum Pu in Abschnitt 6.2.1.

gen Gesamtkonzentrationen im umweltrelevanten pH-Bereich als relativ stabil und mobil [Cla10]. In der Lösung mit der 0,1 mM EDTA-Zugabe liegt das Pu nach der Speziationberechnung ausschließlich als Pu(IV)-EDTA-Komplex $\text{Pu}_2(\text{EDTA})_2(\text{OH})_2^{2-}$ vor. Auch bei diesen theoretischen Berechnungen ist zu beachten, dass bei den experimentellen Versuchen die Pflanzen Stoffe in die Nährlösung abgeben, die die Speziation und Bioverfügbarkeit des Pu zusätzlich beeinflussen können. Da diese Wurzelexsudate im speziellen Fall mit der starken Komplexbildung des EDTA in Wettbewerb treten müssten, ist ihr Einfluss allerdings als gering einzuschätzen, kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Die Betrachtung der Pu-Aufnahme in die *S. tuberosum*-Pflanzen zeigt, dass in den Wurzeln der fünfmal höher konzentrierten Pu(500 nM)-Lösung nach 80 Tagen 9,4 mal mehr Pu vorlag im Vergleich zu den Pu(100 nM)-Pflanzen. Die Blätter/Stängel wiesen einen 1,4 mal höheren Pu-Gehalt auf, die Knollen einen 7,8 mal höheren. Im versuchsreihenübergreifenden Vergleich zu den Wurzeln der Pu(10^{-9} M)-Pflanzen wiesen die Wurzeln der 100 mal höher konzentrierten Pu(100 nM)-Lösung nach 80 Tagen einen 19 mal höheren Pu-Gehalt auf. In den Stängeln/Blättern lag der Wert des akkumulierten Pu 25 mal höher, in den Knollen 4,3 mal höher. Hierbei ist zu beachten, dass in der Pu(100 nM)-Lösung in den ersten sechs Wochen lediglich 10 bis 25 mal mehr Pu in gelöster Form vorlag als in der Pu(10^{-9} M)-Lösung. Die Pu-Gehalte in den Wurzeln und Stängeln/Blättern wiesen somit eine Korrelation zu den effektiv gelösten Pu-Konzentrationen auf. Der Eintrag von Pu in die Kartoffelknollen der gering konzentrierten Pu(10^{-9} M)-Lösung war dagegen vergleichsweise hoch. Ein Grund hierfür kann der höhere Anteil von Pu(V) in der niedrig konzentrierten Lösung sein. Hinsichtlich der besseren Löslichkeit und Mobilität ist es möglich, dass aus diesem Grund mehr Pu durch Wurzel Aufnahme bis in die Knollen transportiert und akkumuliert wird. Eine weitere mögliche Erklärung ist, dass bei sehr geringen Schadstoffkonzentrationen die Abwehrmechanismen der Pflanzen zur Verhinderung des Eintrags nicht oder nur in einem geringen Maße aktiviert werden, sodass in diesem Fall die Stoffe ungehindert aufgenommen und akkumuliert werden. In Abschnitt 6.2 werden weitere Aspekte zur Pu-Aufnahme in die Pflanzen und zum Einfluss von EDTA diskutiert.

6.1.3 Einfluss der Radionuklide auf die Pflanzen

Die mittels Epifluoreszenzmikroskopie und histochemischer Untersuchung analysierten Parameter in den Wurzeln und Blättern der *P. sativum* bei $[\text{U}] = 25$ und $50 \mu\text{M}$ nach fünf Tagen Kontaminationszeit und in denen der *S. tuberosum* bei $[\text{Pu}] = 100$ und 500 nM nach 21 Tagen Kontaminationszeit wiesen ein ähnliches Verhalten auf: In beiden Versuchsreihen konnte eine Abnahme des NO-Gehalts sowie eine Zunahme der H_2O_2 -, der $\text{O}_2^{\bullet-}$ -Produktion und der Lipidperoxidation mit zunehmender Radionu-

klidkonzentration beobachtet werden. NO spielt eine wichtige Schutzrolle bei oxidativem Stress von Pflanzen, der durch Schwermetalle induziert wird. Die Abnahme der NO-Produktion gilt als Abwehrreaktion und wurde beispielsweise unter Arsen- und Cadmiumeinfluss in verschiedenen Pflanzenarten beobachtet [Rod06], [Sin09], [Rom12], [Gup13b]. H_2O_2 und $\text{O}_2^{\bullet-}$ sind die Signalmoleküle für die Bildung von ROS. Ihre erhöhte Produktion deutet auf eine toxische Auswirkung hin [Gra00], [Rod06]. Die angeregte Lipidperoxidation ist ein weiterer Hinweis und kann zu Zellmembranschäden führen [Van08].

Die untersuchten Parameter und Beeinträchtigungen der Pflanzen durch oxidativen Stress unter Radionuklideinfluss sind im Falle des U-238 hauptsächlich auf die chemotoxischen Eigenschaften als Schwermetall und lediglich zu einem geringen Teil auf die Radiotoxizität durch ionisierende Strahlung zurückzuführen. Um die Unterschiede der Aktivitäten der verschiedenen Radionuklide zu verdeutlichen, sind in Tabelle 6.1 die spezifischen Aktivitäten (massebezogen) dargestellt [Wie13]. Mit diesen Werten weisen die verwendeten Radionuklidnährlösungen Gesamtaktivitäten von 220 Bq ([U-238] = 50 μM , 1,5 L), 10 Bq ([U-238] = 500 nM, 5 L), 219.000 Bq ([Pu-242]³ = 500 nM, 4 L) und 538.000 Bq ([Pu-238]⁴ = 10^{-9} M, 4 L) auf. Die Pu-Nuklide (vor allem Pu-238) besitzen aufgrund ihrer kürzeren Halbwertszeiten selbst bei sehr geringen Konzentrationen höhere Aktivitäten. Dementsprechend ist neben der chemotoxischen Wirkung auch ein Einfluss durch ionisierende Strahlung nicht auszuschließen. Dass reaktive Sauerstoffspezies gebildet werden, wird in den Wurzeln und Blättern der Pu(500 nM)-Pflanzen durch die deutliche Zunahme der $\text{O}_2^{\bullet-}$, der H_2O_2 -Produktion, der Lipidperoxidation sowie der Abnahme der NO-Produktion bestätigt. Es stellt sich die Frage, welche der beiden ROS-bildenden Effekte (chemotoxisch, radiotoxisch) bei geringen Pu-Konzentrationen im Bereich von 10^{-7} M überwiegt. Der beschränkte Transport von Pu in die oberen Pflanzenteile bzw. der geringe Pu-Gehalt in den Stängeln/Blättern, die verhältnismäßig schwache Beeinflussung des Nährstoffhaushalts in den von Pu beeinflussten Pflanzen und keine sichtbaren äußeren Symptome sprechen gegen eine chemotoxische Wirkung des Pu in seiner Eigenschaft als Schwermetall. U-238 und Pu-242 sind α -Strahler, jedoch besitzt das Pu-242 eine im Vergleich zum U-238 um vier Größenordnungen höhere spezifische Aktivität, was der Grund für eine durch ionisierende Strahlung erzeugte Bildung von ROS sein kann, die in einem ausreichenden Maße vorliegt, sodass sie mit den verwendeten Methoden indirekt detektierbar ist. α -Teilchen mit Energien von 4 MeV erzeugen im Gewebe durchschnittlich $52,5 \cdot 10^3$ ROS pro Treffer pro Nanogramm [Pol03]. Die epifluoreszenzmikroskopischen und histoche-

³Der Großteil der Gesamtaktivität (63 %, 138.500 Bq) geht vom kurzlebigen β -Strahler Pu-241 aus. Die α -Strahler Pu-242 und Pu-238 besitzen Aktivitätsanteile von 32 % (70.300 Bq) und 4,3 % (9500 Bq). Alle Massen- und Aktivitätsanteile der Isotope der Pu-Lösung sind in Tabelle C.2 im Anhang angegeben.

⁴In diesem Fall besitzt das Pu-239 zwar einen Massenanteil von 9,9 %, allerdings hat das Pu-238 einen Aktivitätsanteil von 99,8 % (vgl. Tabelle C.3 im Anhang).

mischen Untersuchungen der ROS-Indikatoren wurden für Uran bei Konzentrationen von 10^{-7} M nicht durchgeführt. Im Nachhinein wäre ein Vergleich durchaus sinnvoll, um den Einfluss der chemotoxischen Wirkung auf die ROS-Bildung zu identifizieren.

Tabelle 6.1: Halbwertszeiten und spezifische Aktivitäten (massebezogen) der verwendeten Radionuklide sowie weiterer Pu-Isotope [Wie13]

Nuklid	Halbwertszeit $t_{1/2}$ [a]	Spez. Aktivität [Bq g^{-1}]
U-238	$4,47 \cdot 10^9$	$1,24 \cdot 10^4$
Pu-238	87,74	$6,34 \cdot 10^{11}$
Pu-239	24.110	$2,30 \cdot 10^9$
Pu-240	6.563	$8,40 \cdot 10^9$
Pu-241	14,35	$3,81 \cdot 10^{12}$
Pu-242	375.000	$1,45 \cdot 10^8$

Chlorophyll- und Carotinoidgehalt

Während bei der *P. sativum* der hohen U-Konzentration (25 und 50 μM) nach fünf Tagen eine deutliche Abnahme des Chlorophyll- sowie des Carotinoidgehalts in den Blättern mit steigender Konzentration zu beobachten war, konnte in denen der U(500 nM)-Lösung lediglich eine Abnahme des Chlorophyllgehalts nach 60 Tagen festgestellt werden. Für den Carotinoidgehalt ergab sich hier keine signifikante Abnahme. Die Pflanze scheint bei der geringeren U-Konzentration die Carotinoidproduktion aufrecht erhalten und dem Stresseinfluss durch das Schwermetall entgegenwirken zu können. Bei der *C. annuum* deutet der Anstieg des Chlorophyllgehalts nach 30 Tagen ([U] = 100 und 500 nM) auf eine beschleunigte, uraninduzierte Biosynthese hin, die für die Produktion von photosynthetischen Pigmenten zuständig ist. Nach 60 Tagen und in den weiteren Wochen war der Gehalt signifikant kleiner im Vergleich zu den Kontrollpflanzen. Die Zunahme der Chlorophyllproduktion durch den Einfluss geringer Urankonzentrationen bis 10 μM wurde bereits in Wasserlinsen (*Lemna minor*) beobachtet [Hor15].

Die Chlorophyll- und Carotenoidabnahme bedingt durch Schwermetalleinfluss wurde in diversen Studien bestätigt: Beispiele hierfür sind die Auswirkungen von Chrom auf Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*) [Váz87], der Einfluss von Kupfer auf Maispflanzen (*Zea mays*) [Tan07] und viele weitere [Jai97], [Mac01], [Nag10], [Gup13a]. Möglicherweise beruht die damit einhergehende Abnahme der Photosynthese auf der geringeren Aufnahme von essentiellen Nährstoffen, was letztlich indirekt zu einer Chlorose⁵ führt. Weitere Erklärungen sind die direkte Schädigung der Chloroplasten [Reb74]

⁵Chlorophyllmangel, Gelbfärbung der Blätter

oder die Chlorophyllzerersetzung durch eine erhöhte Chlorophyllase-Aktivität⁶, wie es bei Schwermetallvergiftungen durch Blei der Fall ist [Sha05]. Letztlich ist ein hohes Lebensalter der Pflanzen ein Grund für die Abnahme der Photosynthese.

Makroelemente

Den größten Einfluss auf die Aufnahme und Akkumulation von essentiellen Elementen hatte Uran im Falle des Phosphorgehalts. In allen untersuchten Pflanzenteilen der *P. sativum* und der *C. annuum*, inklusive Erbsen- und Paprikafrüchten, wurde ein deutlicher Anstieg des P-Gehalts mit zunehmender U-Konzentration der Lösung beobachtet. Uran bildet mit Phosphaten sehr stabile Uranylphosphat-Komplexe, die als schwer löslicher Feststoff (z.B. Autunit) präzipitieren können. Günther et al. zeigten, dass Uran auch innerhalb der Pflanzen vorwiegend an Phosphatgruppen gebunden vorliegt [Gün02]. Sie schlussfolgerten, dass sich die Uranylspezies, die in der Pflanze vorliegen, nach der Aufnahme und dem Transfer in die Pflanzenteile von den Spezies in Lösung unterscheiden. Es besteht auch die Möglichkeit, dass die durch Uran gestressten Pflanzen als Abwehrmechanismus gegen den toxischen Einfluss mehr P anreichern bzw. weniger P ausscheiden als die Kontrollpflanzen. Eine ausführliche Diskussion zum Einfluss von Uran auf die Aufnahme und Akkumulation weiterer essentieller Elemente ist in [Gup16] zu finden. Bei den Versuchen mit Pu konnte kein signifikanter Einfluss auf den P-Gehalt in den Pflanzenteilen der *S. tuberosum* festgestellt werden.

Frisch- und Trockenmassen

Die in Tabelle 6.2 dargestellten Verhältnisse zwischen der Trocken- und der Frischmasse der geernteten Pflanzenteile der *P. sativum* nach fünf Tagen U-Kontamination (25 und 50 μM) weisen einen Anstieg bei steigender U-Konzentration auf. Dies deutet auf einen geringeren Flüssigkeitsgehalt in den U-Pflanzen im Vergleich zu den Kontrollpflanzen hin. Diese Beobachtung geht mit dem geringeren Nährlösungsverbrauch einher (vgl. Abschnitt 5.1.2).

In Tabelle 6.3 sind die Frischmassen der Pflanzenteile der *S. tuberosum* aus den Pu-Versuchsreihen direkt nach der Ernte sowie die Trockenmassen nach der Trocknung bis zur Massenkonstanz und das Verhältnis von Trockenmasse zu Frischmasse angegeben. Bei den Pu(500 nM)-Proben ist das Verhältnis zwischen Trocken- und Frischmasse in allen Pflanzenteilen geringer im Vergleich zu den Kontrollproben, was für einen höheren Flüssigkeitsgehalt spricht. Ein direkter Vergleich zu den 100 mal höher konzentrierten U-Proben ist jedoch nicht möglich, da es sich nicht nur um ein anderes Element handelt, sondern auch um eine andere Pflanzenart und einen längeren Kontaminationszeitraum.

Die Beeinflussung des Flüssigkeitsgehalts in den Pflanzenteilen durch die Radionuklide kann für die Aufnahme und den Transport von Nährstoffen von Bedeutung sein. Besonders die U(25 und 50 μM)-Versuchsreihe wies zum Teil starke Veränderungen

⁶Enzym für den Chlorophyllstoffwechsel

im Gehalt der Makro- und Mikroelemente in den Pflanzenteilen sowie eine signifikante Abnahme des Chlorophyll- und Carotinoidgehalts der Blätter auf. Diese Reaktion kann unter anderem auf die geringere Flüssigkeitsaufnahme und -speicherung zurückzuführen sein. Ein weiterer Vertrocknungsprozess konnte bei den Pflanzen mit der hohen EDTA-Konzentration (1,0 mM) in der Pu(10^{-9} M)-Nährlösung beobachtet werden. Der Nährlösungsverbrauch war hier sehr gering und wurde einige Tage nach Beginn der Versuchsreihe komplett eingestellt. Die hohe EDTA-Konzentration hatte einen toxischen Einfluss auf die Pflanzen, sodass diese infolgedessen keine Flüssigkeit mehr aufnahmen.

Tabelle 6.2: Frisch- und Trockenmasse der geernteten Pflanzenteile (*P. sativum*) nach fünf Tagen Kontamination, [U] = 25 und 50 μ M

Pflanzen- teil	Konzen- tration	Frischmasse (g FM)	Trockenmasse (g TM)	Verhältnis TM/FM
Wurzeln	Kontrolle	2,70	0,13	4,9 %
	25 μ M U	2,15	0,14	6,6 %
	50 μ M U	2,09	0,15	6,9 %
Stängel/ Blätter	Kontrolle	3,41	0,38	11,2 %
	25 μ M U	3,00	0,42	13,9 %
	50 μ M U	2,42	0,35	14,3 %

Tabelle 6.3: Frisch- und Trockenmasse der geernteten Pflanzenteile (*S. tuberosum*) bei verschiedenen Pu-Konzentrationen nach 80 (100 nM und 500 M Pu) bzw. 67 Tagen (10^{-9} M Pu) Kontamination; für 1,0 mM EDTA nach 39 Tagen

Pflanzenteil	Konzentration	Frischmasse (g FM)	Trockenmasse (g TM)	Verhältnis TM/FM
Wurzeln	Kontrolle	56,1	3,0	5,3 %
	100 nM Pu	34,8	1,7	4,9 %
	500 nM Pu	52,0	1,7	3,3 %
Stängel/Blätter	Kontrolle	73,2	9,4	12,8 %
	100 nM Pu	85,4	11,9	13,9 %
	500 nM Pu	78,4	9,6	12,2 %
Knollen	Kontrolle	38,7	7,1	18,3 %
	100 nM Pu	21,8	3,5	16,1 %
	500 nM Pu	23,3	3,9	16,7 %
Wurzeln	Kontrolle	38,2	1,7	4,6 %
	a) 10^{-9} M Pu	42,9	1,5	3,5 %
	b) 10^{-9} M Pu	33,1	1,4	4,2 %
	Kontrolle, 0,1 mM EDTA	47,0	5,0	5,3 %
	Pu, 0,1 mM EDTA	53,8	1,8	3,4 %
	Kontrolle, 1,0 mM EDTA	37,1	0,9	2,4 %
	Pu, 1,0 mM EDTA	22,5	0,7	3,3 %
Stängel/Blätter	Kontrolle	57,4	8,3	14,4 %
	a) 10^{-9} M Pu	60,9	8,8	14,4 %
	b) 10^{-9} M Pu	77,6	13,1	16,8 %
	Kontrolle, 0,1 mM EDTA	41,9	8,5	20,2 %
	Pu, 0,1 mM EDTA	73,8	13,5	18,3 %
	Kontrolle, 1,0 mM EDTA	10,1	3,8	37,6 %
	Pu, 1,0 mM EDTA	14,2	3,6	25,6 %
Knollen	Kontrolle	46,5	8,1	17,4 %
	a) 10^{-9} M Pu	69,0	12,7	18,4 %
	b) 10^{-9} M Pu	24,4	3,6	14,6 %
	Kontrolle, 0,1 mM EDTA	40,5	6,6	16,4 %
	Pu, 0,1 mM EDTA	48,0	7,5	15,6 %
	Kontrolle, 1,0 mM EDTA	1,0	0,2	20,0 %
	Pu, 1,0 mM EDTA	—	—	—

6.2 Aufnahme von Plutonium in Pflanzenteile und exemplarische Abschätzung der Ingestionsdosis

In diesem Abschnitt wird zunächst die Pu-Aufnahme in die verschiedenen Pflanzenteile der *S. tuberosum* aufgeschlüsselt und diskutiert. Es folgt eine Abschätzung der Ingestionsdosis für den durchschnittlichen Jahreskonsum von Kartoffeln basierend auf den gemessenen Werten.

6.2.1 Aufnahme von Plutonium in die Pflanzenteile der *S. tuberosum*

Beim Vergleich der verschiedenen Pu-Versuchsreihen fällt auf, dass der Pu-Gesamtgehalt in allen Wurzelproben einen hohen Anteil der ursprünglich der Nährlösung zugefügten Pu-Menge aufwies (siehe Tabelle 6.4): Er betrug bei den Wurzeln der Pu(100 nM)-Pflanzen 10,5 %, bei denen der Pu(500 nM)-Pflanzen 19,7 %. Die Proben der geringen Pu-Konzentration wiesen noch höhere Anteile der Pu-Gesamtmenge in den Wurzelproben von 48,8 % (10^{-9} M Pu) und 37,8 % mit 0,1 mM EDTA-Zusatz auf. Bei der höheren EDTA-Konzentration (1,0 mM) war der Anteil mit 11,0 % deutlich geringer.

Diese Beobachtungen sprechen für eine hohe Akkumulation des Pu in den Wurzeln oder für eine Adsorption an der Wurzeloberfläche (bzw. eine Mischung aus beiden Prozessen). Letzteres würde bedeuten, dass das Pu nicht von den Wurzeln aufgenommen wird, sondern sich außen an den Wurzeln anlagert. Der Einfluss von EDTA lässt vermuten, dass das chelatisierte Pu aufgrund der höheren Löslichkeit im geringeren Maße an den Wurzeln adsorbiert. Eventuell wurde durch den Waschprozess der Wurzeln nach dem Ernten und vor dem Trocknen das außen adsorbierte Pu nicht in vollem Umfang entfernt. Bei aggressiveren Waschmethoden ist es wiederum möglich, die Wurzeln so zu verletzen, dass bereits aufgenommene Radionuklide wieder austreten. Der gemessene Pu-Wert für die Wurzeln ist daher mit Vorsicht zu betrachten; wie groß der Pu-Gehalt innerhalb bzw. außerhalb der Wurzeln ist, lässt sich nicht genau bestimmen. Im Gegensatz zu den Wurzeln hatten die Stängel/Blätter und Knollen keinen direkten Kontakt zu der Pu-Lösung. Der Eintrag in diese Pflanzenteile konnte daher ausschließlich über die Versorgungsleitungen der Pflanze erfolgen. Die Beobachtungen zeigen, dass er zum einen mit der Pu-Konzentration in der Nährlösung zunimmt, zum anderen eine deutliche Zunahme durch die EDTA-Zugabe in der Nährlösung aufweist.

Vergleichbare Studien wurden von Lee et al. mit Pu-239 in Nährlösung an Indischem Senf (*Brassica juncea*) und Sonnenblumen (*Helianthus annuus*) bei einer Kontaminati-

6.2 Aufnahme von Plutonium in Pflanzenteile und exemplarische Abschätzung der Ingestionsdosis

Tabelle 6.4: Pu-Gesamtgehalt in den verschiedenen Pflanzenteilen der *S. tuberosum*, Anteil des in den Pflanzenteilen akkumulierten Pu und Anteil des Pu-Gehalts innerhalb der Pflanze

Konzentration/ Pu-Gehalt (gesamt)	Pflanzen- teil	Pu-Gehalt (gesamt) im Pfl.-Teil (μg)	Anteil des akkumu- lierten Pu	Anteil des Pu innerhalb in der Pflanze
100 nM Pu $m(\text{Pu}) = 96,8 \mu\text{g}$	Wurzeln	$10,2 \pm 0,7$	10,5 %	99,6 %
	Stängel/Blätter	$0,036 \pm 0,001$	0,037 %	0,35 %
	Knollen	$0,0029 \pm 0,0001$	0,003 %	0,03 %
500 nM Pu $m(\text{Pu}) = 484 \mu\text{g}$	Wurzeln	$95,2 \pm 3,6$	19,7 %	99,9 %
	Stängel/Blätter	$0,041 \pm 0,003$	0,009 %	0,04 %
	Knollen	$0,025 \pm 0,002$	0,005 %	0,03 %
a) 10^{-9} M Pu $m(\text{Pu}) = 0,95 \mu\text{g}$	Wurzeln	$0,47 \pm 0,05$	48,8 %	99,3 %
	Stängel/Blätter	$0,0011 \pm 0,0001$	0,11 %	0,23 %
	Knollen	$0,0024 \pm 0,0003$	0,25 %	0,52 %
Pu, 0,1 mM EDTA $m(\text{Pu}) = 0,95 \mu\text{g}$	Wurzeln	$0,36 \pm 0,04$	37,8 %	98,2 %
	Stängel/Blätter	$0,0027 \pm 0,0003$	0,28 %	0,74 %
	Knollen	$0,0038 \pm 0,0003$	0,40 %	1,04 %
Pu, 1,0 mM EDTA $m(\text{Pu}) = 0,95 \mu\text{g}$	Wurzeln	$0,11 \pm 0,01$	11,0 %	98,8 %
	Stängel/Blätter	$0,0012 \pm 0,0001$	0,13 %	1,2 %
	Knollen	—	—	—

onszeit von sieben Tagen durchgeführt [Lee02]. Die verwendeten Pu-Konzentrationen lagen bei $17,76 \text{ Bq mL}^{-1}$ (32 nM) und $35,52 \text{ Bq mL}^{-1}$ (64 nM). Zudem wurden parallel Versuchsreihen mit unterschiedlichen DTPA⁷-Zusätzen durchgeführt. Bei DTPA handelt es sich um einen chelatisierenden Komplexbildner, der chemisch mit EDTA verwandt ist. Die verwendeten DTPA-Konzentrationen lagen zwischen $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ ($1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) und $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ ($1,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$). In den Untersuchungen wurde wie in den Ergebnissen dieser Arbeit eine Abnahme der Pu-Konzentration in den Wurzeln sowie eine Zunahme in den Stängeln/Blättern bei zunehmender DTPA-Konzentration in der Nährlösung beobachtet. Damit einhergehend stieg der Transportindex an, der das Verhältnis zwischen dem Pu-Gehalt in den Stängeln/Blättern und dem in den Wurzeln beschreibt. Ein Grund hierfür ist, dass ein Großteil der von den Pflanzen aufgenommenen Metalle im Wurzelgewebe durch die Bindung an Substanzen der Zellwände immobil im Apoplast⁸ verbleibt [Ver90]. Zusätzlich limitiert die Hydrolyse speziell bei Pu den Weitertransport. Das mit EDTA (bzw. DTPA) chelatisierte Pu ist schwächer im Apoplast gebunden. Es kann effektiver in die weiteren Pflanzenteile transportiert werden oder aus den Wurzeln ausgeschieden werden [Lee02].

Die Berechnung der Transferfaktoren⁹ (siehe Abschnitt 2.4), bei der 4 L Nährlösung wie 4 kg Boden behandelt werden, ergibt für die Aufnahme in die Knollen Werte von $(0,034 \pm 0,002)$ (100 nM) und $(0,053 \pm 0,003)$ (500 nM). Bei der 100 mal geringeren Pu-Konzentration (10^{-9} M) liegt der Wert mit $(0,80 \pm 0,08)$ deutlich höher, da im Vergleich zur Pu-Gesamtkonzentration in Lösung ein größerer Anteil in den Knollen akkumuliert ist (siehe Tabelle 6.4). Die Knollen der Lösung mit EDTA-Zusatz weisen nach dieser Berechnung den höchsten Wert von $(2,14 \pm 0,17)$ auf, was die fördernde Pu-Aufnahme durch den Einfluss von EDTA widerspiegelt. Im Vergleich zu diesen Werten liegt der Boden-Pflanze-Transferfaktor für die Aufnahme von Plutonium in die Knollen von Knollengewächsen im Mittel bei $3,8 \cdot 10^{-4}$ mit einem Maximalwert von $5,0 \cdot 10^{-3}$ und einem Minimalwert von $3,8 \cdot 10^{-6}$ (basierend auf 87 Proben) [IAE09]. Die vergleichsweise größeren Transferfaktoren bei der Nährlösung resultieren aus der mobileren Phase des Pu in der Lösung sowie aus dem umfassenden Kontakt der Wurzeloberfläche im flüssigen Medium.

⁷DTPA: Diethylentriaminpentaessigsäure

⁸Der Apoplast stellt den interzellulären Raum dar, der für Ionen zugänglich ist und wo Kationenaustausch und Komplexbildung mit den Komponenten der Zellwand stattfinden; *Apparent Free Space* (AFS, „scheinbar freier Raum“)

⁹Für die Berechnungen wurden jeweils die ursprünglichen Gesamtkonzentrationen zugrunde gelegt. Obwohl diese nicht als effektive Konzentrationen auf die Pflanze einwirken, wird durch sie die zugefügte Gesamtmenge Plutonium bestimmt.

6.2.2 Exemplarische Abschätzung der Ingestionsdosis

Plutonium, das in den Körper aufgenommen wurde (Inkorporation), lagert sich hauptsächlich in den Knochen an. Die biologische Halbwertszeit $t_{1/2, \text{biol}}$ beschreibt die Zeit, in der die Hälfte des in den Körper aufgenommenen, radioaktiven Stoffes durch Stoffwechselprozesse ausgeschieden oder abgebaut wird. Für Pu beträgt sie $t_{1/2, \text{biol}} = 50$ Jahre (Akkumulation an der Knochenoberfläche) [Koe15]. Unter Berücksichtigung der physikalischen Halbwertszeit $t_{1/2, \text{phys}}$ des jeweiligen Radionuklids lässt sich die effektive Halbwertszeit $t_{1/2, \text{eff}}$ wie folgt bestimmen:

$$t_{1/2, \text{eff}} = \frac{t_{1/2, \text{phys}} \cdot t_{1/2, \text{biol}}}{t_{1/2, \text{phys}} + t_{1/2, \text{biol}}} \quad (6.1)$$

Die vergleichsweise lange biologische Halbwertszeit von Plutonium bewirkt, dass im Körper akkumuliertes Pu auch 50 Jahre nach der Aufnahme zu einem großen Teil vorhanden ist. In Tabelle 6.5 sind die physikalischen und effektiven Halbwertszeiten für die verschiedenen Pu-Isotope sowie der daraus resultierende Anteil der ursprünglich in den Körper aufgenommenen Aktivität nach 50 Jahren Lebenszeit angegeben. Das Pu-238 liegt nach dieser Zeit noch zu einem Drittel im Körper vor, das Pu-241 zu 4,5 %. Bei den langlebigen Pu-Isotopen (Pu-239, Pu-240, Pu-242) hat sich nach 50 Jahren der ursprüngliche Gehalt im Körper halbiert.

Tabelle 6.5: Physikalische und effektive Halbwertszeiten verschiedener Pu-Isotope [Mar12] sowie der Anteil der ursprünglich in den Körper aufgenommenen Aktivität nach 50 Jahren Lebenszeit. Die biologische Halbwertszeit beträgt für Plutonium 50 Jahre (Akkumulation an der Knochenoberfläche) [Koe15].

Isotop	Physikal. Halbwertszeit $t_{1/2, \text{phys}}$ (Jahre)	Effektive Halbwertszeit $t_{1/2, \text{eff}}$ (Jahre)	Anteil der Aktivität im Körper nach 50 a $A(t_{1/2, \text{eff}} = 50 \text{ a}) / A_0$
Pu-238	87,74	31,8	33,7 %
Pu-239	24.110	49,9	49,9 %
Pu-240	6.563	49,6	49,7 %
Pu-241	14,35	11,2	4,5 %
Pu-242	375.000	50,0	50,0 %

Die exemplarische Abschätzung der effektiven Ingestionsdosis (Folgedosis durch inkorporierte, akkumulierte Radionuklide) basiert auf dem gemessenen Eintrag von Plutonium in die essbaren Kartoffelknollen. Als Grundlage für die Berechnung werden die Dosiskoeffizienten für Ingestion bei einem Resorptionsfaktor¹⁰ (f₁-Wert) von 0,0005 verwendet (siehe Tabelle C.4 im Anhang, [Bun01]). Die mittlere, jährliche Verzehrmenge für eine Referenzperson (> 17 Jahre) liegt für Kartoffeln bei 55 kg [AVV12]. In Tabelle 6.6 sind die gemessenen Pu-Gehalte der Kartoffelknollen hochgerechnet auf einen Jahreskonsum von 55 kg Frischmasse angegeben. Des Weiteren sind die Aktivitäten anteilig für die Nuklide Pu-238, Pu-239, Pu-240, Pu-241 und Pu-242 sowie die sich mit den Dosiskoeffizienten ergebende, effektive Ingestionsdosis durch Verzehr dargestellt. Die Unsicherheit der gemessenen Werte lag jeweils unter 10 %. Dieser Wert kann konservativ auch für die berechneten Dosiswerte angenommen werden. Die Isotopenanteile basieren auf der Abschätzung für Kernbrennstoff (UO₂) aus einem Druckwasserreaktor (Abbrand: 55 GWd/t_{SM})¹¹ nach 40 Jahren Abklingzeit [GRS11].

Mit den gegebenen Bedingungen und Messwerten liegen die effektiven Ingestionsdosen¹² bei den Pu-Konzentrationen im 10⁻⁷ M-Bereich zwischen 41 mSv (100 nM) und 335 mSv (500 nM). Bei der 100 mal geringeren Pu-Konzentration (10⁻⁹ M) ergibt sich für einen Jahresverzehr von 55 kg Kartoffeln eine Ingestionsdosis von 10,9 mSv. Der Zusatz von EDTA (0,1 mM) erhöht den akkumulierten Pu-Gehalt in den Knollen, sodass sich eine Dosis von 24,8 mSv ergibt. Hierbei macht das Pu-238 mit 75,9 % den größten Anteil an der Dosis aus. Der restliche Anteil verteilt sich auf die Isotope Pu-239 (5,8 %), Pu-240 (10,2 %) und Pu-241 (8,0 %). Der Einfluss von Pu-242 (0,1 %) spielt aufgrund der vergleichsweise langen Halbwertszeit bei dieser Abschätzung eine untergeordnete Rolle.

Die Dosen, die sich aus der Akkumulation der kurzlebigen Radionuklide Pu-238 ($t_{1/2} = 87,7$ a, α -Strahler) und Pu-241 ($t_{1/2} = 14,4$ a, β -Strahler) ergeben, sind hauptsächlich bei Unfallszenarien, die sich in der näheren Zukunft (< 100 a) abspielen könnten, z.B. von Oberflächenlagern oder Transporten sowie unsachgemäßem Umgang mit abgebrannten Brennelementen, von Bedeutung. Das Isotop Pu-242 ist aufgrund der langen Halbwertszeit ($t_{1/2} = 3,8 \cdot 10^5$ a, α) für die Dosis bei Migration aus einem Tiefenlager von Relevanz. Bei einer Langzeitabschätzung (> 500.000 a) kann isotopenunabhängig von einer reinen Pu-242-Konzentration ausgegangen werden¹³ [GRS11]. Die in Tabelle 6.6 isotopenanteilig berechneten Werte der Ingestionsdosen von Pu-242 würden sich dadurch um den Faktor 10,5 erhöhen¹⁴. Hiermit ergeben sich mit dem mittleren Kartoffel-

¹⁰Der Resorptionsfaktor beschreibt das Verhältnis zwischen zugeführter und über den Verdauungstrakt aufgenommener Aktivität. Er wird in den entsprechenden Tabellen nuklidspezifisch berücksichtigt.

¹¹GWd/t_{SM}: Gigawatttage pro Tonne Schwermetall

¹²Folgedosen für einen Zeitraum von 50 Jahren nach einmaligem Jahresverzehr von 55 kg Kartoffeln.

¹³Nach 500.000 Jahren beträgt der Pu-242-Aktivitätsanteil 99,98 % ($5,93 \cdot 10^{10}$ Bq/t_{SM}) des gesamten Plutoniums (UO₂, DWR, 55 GWd/t_{SM}) [GRS11].

¹⁴Da Pu-242 unter dieser Annahme das aktivitätsbestimmende Nuklid ist, wird der ursprüngliche Anteil (vgl. Tabelle 6.6) von 9,5 % auf 100 % erhöht. Damit erhält man als Korrekturfaktor einen Wert von 10,5.

6.2 Aufnahme von Plutonium in Pflanzenteile und exemplarische Abschätzung der Ingestionsdosis

Jahreskonsum Dosiswerte von 0,25 mSv (100 nM) und 2,0 mSv (500 nM) sowie 0,06 mSv (10^{-9} M) und 0,15 mSv (10^{-9} M mit EDTA-Zusatz).

Tabelle 6.6: Hochgerechneter Pu-Gehalt in 55 kg Knollen (*S. tuberosum*, Jahresverzehr nach [AVV12]) sowie daraus resultierende, isotonenanteilige Aktivität und effektive Ingestionsdosis durch Verzehr. Die Isotonenanteile basieren auf der Abschätzung für Kernbrennstoff (UO₂) aus einem Druckwasserreaktor (Abbrand: 55 GWd/t_{SM}) nach 40 Jahren Abklingzeit [GRS11]

Konzentration/ Pu-Gehalt Knollen (55 kg)	Nuklid	Isotop- anteil	Aktivität (kBq)	Effektive Dosis (Ingestion) (mSv)
100 nM Pu m(Pu _{55 kg Kn.}) = 7,24 µg	Pu-238	3,0 %	136	31
	Pu-239	57,5 %	9,6	2,4
	Pu-240	27,5 %	16,8	4,2
	Pu-241	2,5 %	702	3,3
	Pu-242	9,5 %	0,1	0,024
	Pu _{ges}	100 %	865	41
500 nM Pu m(Pu _{55 kg Kn.}) = 55,92 µg	Pu-238	3,0 %	1105	254
	Pu-239	57,5 %	78,0	19,5
	Pu-240	27,5 %	136	34,1
	Pu-241	2,5 %	5710	26,8
	Pu-242	9,5 %	0,8	0,194
	Pu _{ges}	100 %	7030	335
a) 10⁻⁹ M Pu m(Pu _{55 kg Kn.}) = 1,92 µg	Pu-238	3,0 %	36,1	8,3
	Pu-239	57,5 %	2,5	0,6
	Pu-240	27,5 %	4,5	1,1
	Pu-241	2,5 %	186	0,9
	Pu-242	9,5 %	0,03	0,006
	Pu _{ges}	100 %	229	10,9
10⁻⁹ M Pu 0,1 mM EDTA m(Pu _{55 kg Kn.}) = 4,38 µg	Pu-238	3,0 %	82,2	18,9
	Pu-239	57,5 %	5,8	1,4
	Pu-240	27,5 %	10,1	2,5
	Pu-241	2,5 %	425	2,0
	Pu-242	9,5 %	0,06	0,014
	Pu _{ges}	100 %	523	24,8

Die abgeschätzten Dosiswerte wirken auf den ersten Blick sehr hoch im Vergleich zum Grenzwert für die Strahlenexposition für eine Einzelperson aus der Bevölkerung von 1 mSv/a oder zu dem für eine beruflich strahlenexponierte Person von 20 mSv/a [Str12]. Die mittlere, jährliche Ingestionsdosis durch die Aufnahme von natürlichen Radionukliden durch Nahrung und Trinkwasser liegt in Deutschland bei 0,3 mSv/a [Bun15a]. Die in dieser Arbeit verwendeten Annahmen beruhen darauf, dass eine Referenzperson 55 kg Kartoffeln (innerhalb eines Jahres) mit den jeweiligen Pu-Gehalten konsumiert. Dies entspricht einem durchschnittlichen Tagesverzehr von 150 g. Beim Verzehr dieser Menge ergeben sich auf Basis der gemessenen Pu-Mengen in den Kartoffeln effektive Ingestionsdosen von 0,11 mSv (100 nM) und 0,92 mSv (500 nM) sowie 0,03 mSv (10^{-9} M) und 0,07 mSv (10^{-9} M mit EDTA-Zusatz).

Die dargestellte Abschätzung ist ausdrücklich exemplarisch als Teil eines Unfallszenarios anzusehen. Es wird deutlich, dass bereits sehr geringe Pu-Konzentrationen ($<10^{-9}$ M) im Nährmedium der Pflanzen bei der Abschätzung der Dosis nicht zu vernachlässigende Einträge in die Pflanze bewirken können. Da Kartoffeln nach dem Ernten über einen langen Zeitraum gelagert werden können, ist es möglich, dass diese zunächst auf einer kontaminierten Fläche wachsen und über ein Jahr verteilt verzehrt werden. Allerdings weist der Anbau von Kartoffeln im Boden deutlich geringere Pu-Einträge in die Knollen auf (vgl. Abschnitt 6.2.1). Ein weiterer Aspekt, der bei diesen Untersuchungen nicht berücksichtigt wurde, ist, wo sich das Pu innerhalb der Knollen anlagert. Sollte es sich hauptsächlich in der Schale anlagern, würde es vor dem Verzehr durch Schälen der Kartoffeln größtenteils entfernt werden.

Zum Vergleich der abgeschätzten Werte können die Pu-Freisetzen vom Unfall von Tschernobyl dienen. Für die höchste Pu-Kontamination im Boden wurde ein Wert von 185 kBq m^{-2} ermittelt [Min08]. Dies entspricht einer massespezifischen Aktivität von 3700 Bq kg^{-1} (unter der Annahme einer Bodentiefe von 5 cm und einer Dichte von 1 g cm^{-3}). Hiermit ergeben sich mit den Transferfaktoren $\text{TF}_{\text{min}} = 3,8 \cdot 10^{-6}$ und $\text{TF}_{\text{max}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ für Knollenfrüchte [IAE09], einem Verhältnis zwischen Trocken- und Frischmasse der Knollen von 17%¹⁵, den Verzehrsgewohnheiten von 55 kg Kartoffeln pro Jahr und dem oben verwendeten Pu-Isotopenanteil¹⁶ effektive Ingestionsdosen zwischen 5 nSv und 7 μSv . Die Dosiswerte aus diesem Tschernobyl-Beispiel sind deutlich geringer (Faktor 10^3 bis 10^5 für TF_{max}) im Vergleich zu den abgeschätzten Dosen auf Basis der Messungen (vgl. Tabelle 6.6). Der Grund hierfür sind zum einen die zu Tschernobyl vergleichsweise höheren Pu-Konzentrationen in den Versuchsreihen und zum anderen die kleineren Transferfaktoren für die Boden-Pflanzen-Aufnahme (gegenüber der Nährlösung-Pflanzen-Aufnahme). Legt man stattdessen reines Pu-242

¹⁵Die Transferfaktoren beziehen sich auf die Knollentrockenmasse, die Verzehrsgewohnheiten jedoch auf die Frischmasse. Darum muss dieser Faktor berücksichtigt werden.

¹⁶Dieser Pu-Isotopenanteil wird aus Gründen der Vergleichbarkeit in diesem Beispiel verwendet. Er entspricht nicht der wirklichen Verteilung in Tschernobyl.

6.2 Aufnahme von Plutonium in Pflanzenteile und exemplarische Abschätzung der Ingestionsdosis

für die Berechnung zu Grunde, wie es gemäß oben angeführtem Beispiel aus einem Tiefenlager nach langer Zeit stammen könnte, steigen die resultierenden Dosen auf 30 nSv und 41 μ Sv an. Diese Beispiele verdeutlichen, dass neben der Radionuklidkonzentration im Boden besonders der genauen Kenntnis der Transferfaktoren und der Aufnahmemechanismen eine große Bedeutung für die Abschätzung von Folgedosen durch Nahrungsaufnahme zukommt.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Radionuklidaufnahme von Erbsen- (*Pisum sativum*), Paprika- (*Capsicum annuum*) und Kartoffelpflanzen (*Solanum tuberosum*) bei geringen Radionuklidkonzentrationen von 10^{-5} bis 10^{-7} mol L⁻¹ für Uran und von 10^{-7} bis 10^{-9} mol L⁻¹ für Plutonium in flüssigem Nährmedium untersucht. Der Fokus lag besonders auf der in Lösung vorliegenden Konzentration und Speziation der Radionuklide. Ferner wurden der Einfluss des Komplexbildners EDTA untersucht sowie die induzierte Produktion von reaktiven Sauerstoffspezies (ROS), die als Indikatoren für den oxidativen Stress der Pflanze durch die chemo- bzw. radiotoxischen Eigenschaften der Radionuklide gelten.

In den Versuchen mit Radionuklidkonzentrationen zwischen 10^{-7} und 10^{-9} mol L⁻¹ nahm die effektiv gelöste Konzentration bereits in den ersten Tagen nach der Radionuklidzugabe in die Nährlösung aufgrund von Präzipitation stark ab (60 % bis 80 %). Die Beobachtung, dass besonders in den Wurzelproben hohe Werte der jeweiligen Radionuklide gemessen wurden (10 % bis 50 % der Gesamtmenge), legt nahe, dass diese entweder an der äußeren Wurzeloberfläche adsorbieren oder in den Apoplasten gelangen und sich dort mit Komponenten der Zellwand immobil verbinden. Der Transport in weitere Pflanzenteile (Stängel, Blätter, Früchte) war vergleichsweise gering (< 0,4 %). Für die Kartoffelknollen lag der Transferfaktor je nach Pu-Anfangskonzentration zwischen 0,03 und 0,80 (Bq kg⁻¹/Bq L⁻¹). Die Zugabe des Komplexbildners EDTA (0,1 mM) in die Nährlösung förderte die Löslichkeit und den Eintrag von Pu in die Stängel/Blätter (+ 155 %) sowie in die essbaren Kartoffelknollen der *S. tuberosum* (+ 58 %).

Parallele Versuche mit Radionuklidlösungen ([Pu] = 500 nM) ohne Pflanzeneinwirkung (pH 5,5) zeigten, dass die effektive Konzentration in Lösung eine ähnliche zeitliche Abnahme bis zur Gleichgewichtskonzentration aufwies wie die Lösung der *P. sativum* mit einem höheren pH-Wert von 7,0. Im Gegensatz dazu war die gelöste Pu-Konzentration im Gleichgewicht der Lösung der *S. tuberosum* zehnfach höher. Dies verdeutlicht zum einen die unterschiedliche Auswirkung verschiedener Pflanzenarten

auf die Matrix des Nährmediums, zum anderen wird deutlich, dass die *S. tuberosum* über die Wurzeln Substanzen (z.B. organische Liganden) ausscheidet, die die Löslichkeit und die Bioverfügbarkeit des Pu erhöhen können. Welche Substanzen bei diesen Prozessen den größten Einfluss haben und wie die Radionuklidspeziation dadurch beeinflusst wird, bedarf weiterer Untersuchung.

Während nach den Speziationsberechnungen in den Pu(100 nM)-Lösungen das Pu in gelöster Form hauptsächlich als Pu(IV)-Hydroxid vorlag ($\text{Pu}(\text{OH})_3^+$, $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$), wiesen die geringer konzentrierten Pu(10^{-9} M)-Lösungen einen hohen Anteil des stabilen und mobilen Pu(V)-Komplexes PuO_2^+ auf (bis zu 25 % bei pH 7,0). Durch EDTA-Zugabe (0,1 mM) bildete der gesamte Pu-Gehalt Pu(IV)-EDTA-Komplexe. Die versuchsbegleitenden, direkten Messungen der Pu-Speziationen mittels CE-ICP-MS konnten aufgrund des geringen gelösten Gehalts und des Störeinflusses diverser anderer Ionen in der Nährlösung sowie technischer Störungen nicht im geplanten Umfang durchgeführt werden.

Die Analyse verschiedener ROS-Indikatoren (H_2O_2 , $\text{O}_2^{\bullet-}$ etc.) zeigte eine Erhöhung des oxidativen Stresses in *P. sativum*-Pflanzen durch Uran in den Konzentrationen von 25 μM bis 50 μM . Zusätzlich konnte ein Rückgang der Flüssigkeitsaufnahme und des -gehalts in den Pflanzenteilen sowie eine Abnahme des Chlorophyll- und Carotinoidgehalts der Blätter festgestellt werden. Im Vergleich dazu wies Pu-242 bei *S. tuberosum*-Pflanzen in Lösung mit 100 mal geringerer Pu-Gesamtkonzentration (500 nM) eine ähnliche Erhöhung der ROS-Produktion auf, beeinflusste jedoch im Vergleich zum Uran den Gehalt der essentiellen Makroelemente in den verschiedenen Pflanzenteilen kaum. Im Falle des Urans ist die Stressauswirkung hauptsächlich der chemotoxischen Eigenschaft als Schwermetall zuzuschreiben. Beim Pu-242 lag möglicherweise aufgrund der um vier Größenordnungen höheren spezifischen Aktivität vorwiegend eine erhöhte radiotoxische Wirkung vor, die den Großteil der ROS-Produktion und des oxidativen Stresses induziert. Zur genaueren Verifizierung sind weitere Untersuchungen notwendig.

Auf Basis des jeweiligen gemessenen Plutoniumetrags in die Knollen und der Annahme eines durchschnittlichen Jahreskonsums von 55 kg wurde eine exemplarische Abschätzung der effektiven Ingestionsdosis durchgeführt. Es ergaben sich Folgedosen bis zu 335 mSv (Knollen der Pu(500 nM)-Pflanzen, Jahresaufnahme von 56 μg Pu). Es sei darauf hingewiesen, dass diese vergleichsweise hohen Dosen auf sehr konservativen Annahmen beruhen und die Knollen bei der Aufzucht in Nährlösung deutlich höhere Pu-Einträge aufweisen als beim Anbau im Boden. Die Abschätzung zeigt, dass bereits sehr geringe Einträge von Plutonium in die Pflanzen und letztlich in die Nahrung nicht zu vernachlässigbaren Ingestionsdosen bewirken. Des Weiteren wird Plutonium aufgrund seiner hohen biologischen Halbwertszeit von 50 Jahren nur langsam vom Körper abgebaut.

Für die Entwicklung und Erweiterung radioökologischer Biosphärenmodelle müssen die komplexen Aufnahme- und Akkumulationsmechanismen von Radionukliden in Pflanzen auf mikroskopischer Ebene genauer analysiert und verstanden werden. An diese Arbeit anknüpfende Untersuchungen können Versuche mit einer fließenden Nährlösungszufuhr sein, sodass die von den Pflanzen abgegebenen Stoffe ausgewaschen werden und der pH-Wert in einem gewissen Rahmen konstant bleibt. Auf diese Weise lässt sich das System des Nährmediums vereinfachen, allerdings wird dadurch die direkte Wechselwirkung der Pflanze mit dem Nährmedium eingeschränkt. In der Natur können Auswaschprozesse durch Niederschlag entstehen. Ferner können vergleichende Versuche mit Uran in geringen Konzentrationen Aufschluss geben, ob die ROS-Produktion, die in den Pflanzenteilen der Pu-242-kontaminierten Pflanzen festgestellt wurde, auf die radiotoxische Wirkung des Pu zurückzuführen ist. Künftige, weiterführende Untersuchungen müssen den Einfluss der Radionuklidspeziation im Boden sowie die damit einhergehende Wechselwirkung mit Mikroorganismen berücksichtigen, um möglichst realitätsnahe Bedingungen zu analysieren. Ein besonderer Fokus sollte dabei auf geringen Radionuklidkonzentrationen ($<10^{-9}$ M) liegen, die abhängig von ihrer Speziation ein spezielles, chemisches Verhalten aufweisen und mithilfe der Weiterentwicklung moderner, hochsensibler Messmethoden gezielt untersucht werden können.

Ein weiteres Fazit dieser Arbeit ist, dass bei der Handhabung und Untersuchung einzelner Parameter bei Pflanzenexperimenten diverse Schwierigkeiten auftreten können. Viele Parameter sind von anderen Parametern abhängig oder verändern sich während des Versuchszeitraums unkontrolliert, sodass eine separate Betrachtung nicht möglich ist. Es werden zum Beispiel je nach Zustand der Pflanze unbekannte Mengen von Stoffen über die Wurzeln ausgeschieden, die die Matrix des Nährmediums verändern. Die Desorption-Elektrospray-Massenspektrometrie (DESI-MS) könnte eine Möglichkeit bieten, diese Stoffe und Moleküle direkt zu bestimmen und deren Komplexierung mit Radionukliden zu untersuchen [Tak04]. Des Weiteren erweisen sich Vergleiche mit anderen Studien teilweise als problematisch, da unterschiedliche Anfangsbedingungen gegeben sind, wie zum Beispiel durch die Pflanzenaufzucht, das Pflanzenalter, den Versuchszeitraum, die Nährstoffversorgung etc., die die Ergebnisse letztlich beeinflussen. Es ist daher notwendig, eine möglichst große Datenbasis aus vielen Versuchen zu generieren, da erst aus einer solchen durch diverse Vergleiche untereinander die komplexen Zusammenhänge erfasst werden können.

Anhang **A**

Tabellen mit Messwerten

Tabelle A.1: Nährlösungsverbrauch der *P. sativum* nach 5 Tagen Kontaminationszeit, [U] = 25 und 50 μM

Konzentration	Nährlösungsverbrauch (mL)	
	V	u(V)
Kontrolle	507	93
25 μM U	363	13
50 μM U	222	20

Tabelle A.2: Chlorophyll- und Carotinoidgehalt der Blätter (*P. sativum*) nach 5 Tagen Kontaminationszeit, [U] = 25 und 50 μM

Pflanzenteil	Konzentration	Chlorophyll (mg g^{-1} FM)		Carotinoide (mg g^{-1} FM)	
		(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)
Blätter	Kontrolle	2,43	0,10	0,62	0,02
	25 μM U	2,24	0,05	0,55	0,02
	50 μM U	1,94	0,05	0,51	0,02

Tabelle A.3: Gehalt von Uran und weiterer Makro- und Mikroelemente in den Wurzeln und Stängeln/Blättern der *P. sativum* nach 5 Tagen Kontaminationszeit, [U] = 25 und 50 μM

Pflanzen- teil	Konzentration	Uran (mg g^{-1} TM)		Calcium (mg g^{-1} TM)		Phosphor (mg g^{-1} TM)	
		(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)
Wurzeln	Kontrolle	—	—	4,0	1,3	4,8	3,2
	25 μM U	2,3	0,5	5,1	0,5	13,4	5,6
	50 μM U	5,6	0,7	5,3	0,2	28,4	2,0
Stängel/ Blätter	Kontrolle	—	—	14,2	0,6	10,0	1,3
	25 μM U	0,011	0,001	8,7	0,3	13,1	1,8
	50 μM U	0,012	0,006	9,6	0,3	19,7	3,1

Pflanzen- teil	Konzentration	Kalium (mg g^{-1} TM)		Magnesium (mg g^{-1} TM)		Eisen (mg g^{-1} TM)	
		(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)
Wurzeln	Kontrolle	59,4	30,3	5,4	1,7	3,4	0,8
	25 μM U	45,0	1,8	1,6	0,6	0,3	0,2
	50 μM U	43,6	2,2	2,1	0,2	0,9	0,2
Stängel/ Blätter	Kontrolle	36,8	2,0	3,2	0,2	0,7	0,3
	25 μM U	29,1	2,4	2,3	0,1	0,4	0,2
	50 μM U	30,4	1,5	2,5	0,1	0,3	0,1

Pflanzen- teil	Konzentration	Schwefel (mg g^{-1} TM)		Zink (mg g^{-1} TM)		Kupfer (mg g^{-1} TM)	
		(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)
Wurzeln	Kontrolle	15,2	8,4	0,042	0,019	0,025	0,009
	25 μM U	8,2	1,7	0,030	0,002	0,013	0,001
	50 μM U	9,1	0,5	0,030	0,001	0,015	0,002
Stängel/ Blätter	Kontrolle	1,9	0,3	0,033	0,001	0,011	0,001
	25 μM U	2,2	1,0	0,023	0,002	0,009	0,001
	50 μM U	2,6	0,1	0,034	0,002	0,009	0,001

Tabelle A.4: pH- und Eh-Werte der Nährlösungen von *P. sativum* und *C. annuum*,
[U] = 100 und 500 nM

Pflanze	Konzentration	Dauer (Tage)	pH-Wert		Eh-Wert (mV)	
			pH	u(pH)	Eh	u(Eh)
<i>Pisum sativum</i>	Kontrolle	0	5,5	0,1	360	50
		30	6,9	0,1	303	50
		60	7,6	0,1	324	50
	100 nM U	0	5,5	0,1	329	50
		30	6,3	0,1	334	60
		60	6,7	0,1	334	60
	500 nM U	0	5,5	0,1	320	50
		30	6,5	0,1	346	74
		60	7,0	0,2	324	50

Pflanze	Konzentration	Dauer (Tage)	pH-Wert		Eh-Wert (mV)	
			pH	u(pH)	Eh	u(Eh)
<i>Capsicum annuum</i>	Kontrolle	0	5,5	0,1	360	50
		30	5,5	0,1	282	50
		60	5,2	0,1	—	—
		90	5,5	0,1	—	—
		120	6,3	0,1	315	50
	100 nM U	0	5,5	0,1	329	50
		30	5,8	0,1	334	68
		60	5,4	0,1	—	—
		90	5,6	0,1	—	—
		120	5,8	0,1	336	50
	500 nM U	0	5,5	0,1	320	50
		30	5,9	0,1	327	50
		60	6,0	0,1	—	—
		90	6,1	0,1	—	—
		120	6,9	0,1	324	50

Tabelle A.5: Gemessene Urankonzentrationen in den Nährlösungen der *P. sativum*,
[U] = 100 und 500 nM

Konzentration	Dauer (Tage)	Uran in Lösung			
		(nmol L ⁻¹)		(mg L ⁻¹)	
		<i>c</i>	<i>u(c)</i>	<i>c</i>	<i>u(c)</i>
100 nM U	0	132	37	0,032	0,009
	30	39	2	0,009	0,001
	60	20	14	0,005	0,003
500 nM U	0	300	42	0,071	0,010
	30	69	2	0,016	0,001
	60	41	6	0,010	0,002

Tabelle A.6: a) Makro- und Mikroelemente in Wurzeln und Stängeln/Blättern der *P. sativum* und *C. annuum*, [U] = 100 und 500 nM

Pisum sativum

Pflanzen- teil	Konzentration	Dauer (Tage)	Uran (mg g ⁻¹ TM)		Calcium (mg g ⁻¹ TM)		Phosphor (mg g ⁻¹ TM)	
			(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)
Wurzeln	Kontrolle	30	—	—	4,3	0,5	4,3	1,8
		60	—	—	10,2	1,5	6,9	0,7
	100 nM U	30	0,045	0,002	3,8	0,4	34,1	4,5
		60	0,193	0,021	12,0	1,1	18,3	2,8
	500 nM U	30	0,103	0,004	5,6	0,7	93,9	4,5
		60	0,378	0,070	14,1	0,7	33,7	2,9
Stängel/ Blätter	Kontrolle	30	—	—	4,2	0,6	9,3	0,8
		60	—	—	5,0	3,4	2,2	0,2
	100 nM U	30	<0,010	—	6,4	1,4	41,8	15,6
		60	<0,010	—	12,8	1,9	4,6	1,6
	500 nM U	30	<0,010	—	5,9	1,7	56,1	7,8
		60	<0,010	—	5,9	2,6	10,0	2,0

Capsicum annuum

Pflanzen- teil	Konzentration	Dauer (Tage)	Uran (mg g ⁻¹ TM)		Calcium (mg g ⁻¹ TM)		Phosphor (mg g ⁻¹ TM)	
			(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)
Wurzeln	Kontrolle	30	—	—	2,9	0,5	3,6	0,7
		120	—	—	3,2	0,4	2,3	0,4
	100 nM U	30	0,034	0,004	2,5	0,2	7,7	0,7
		120	0,038	0,009	2,5	0,5	4,4	0,3
	500 nM U	30	0,085	0,017	3,2	0,3	16,7	2,2
		120	0,226	0,042	4,5	0,5	6,5	0,4
Stängel/ Blätter	Kontrolle	30	—	—	2,1	0,3	3,3	0,3
		120	—	—	6,6	1,4	2,0	0,3
	100 nM U	30	<0,010	—	2,1	0,3	10,6	0,5
		120	<0,010	—	4,1	1,0	2,7	0,1
	500 nM U	30	<0,010	—	2,8	0,5	9,4	0,4
		120	<0,010	—	5,4	0,7	3,8	0,3

Tabelle A.6: b) Makro- und Mikroelemente in Wurzeln und Stängeln/Blättern der *P. sativum* und *C. annuum*, [U] = 100 und 500 nM

Pisum sativum

Pflanzen- teil	Konzentration	Dauer (Tage)	Kalium (mg g ⁻¹ TM)		Magnesium (mg g ⁻¹ TM)		Schwefel (mg g ⁻¹ TM)	
			(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)
Wurzeln	Kontrolle	30	82,2	4,2	4,4	0,4	21,1	1,6
		60	253	19	13,7	1,9	54,5	4,2
	100 nM U	30	76,6	3,0	8,5	0,8	31,9	1,5
		60	279	21	3,8	0,2	67,9	4,0
	500 nM U	30	75,4	3,1	9,3	0,7	35,2	2,3
		60	264	20	3,9	0,2	75,5	5,6
Stängel/ Blätter	Kontrolle	30	31,2	2,4	1,3	0,3	1,9	0,3
		60	36,5	2,6	5,3	0,2	1,7	0,2
	100 nM U	30	16,0	1,6	2,4	0,4	2,4	0,4
		60	51,8	8,6	9,8	3,4	3,4	0,7
	500 nM U	30	21,5	6,4	3,6	0,1	2,3	0,5
		60	35,1	2,0	7,9	0,6	2,6	0,3

Capsicum annuum

Pflanzen- teil	Konzentration	Dauer (Tage)	Kalium (mg g ⁻¹ TM)		Magnesium (mg g ⁻¹ TM)		Schwefel (mg g ⁻¹ TM)	
			(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)
Wurzeln	Kontrolle	30	41,3	3,1	1,8	0,2	4,2	0,2
		120	75,5	5,4	2,9	0,1	4,6	0,3
	100 nM U	30	41,3	5,0	3,0	0,2	4,9	0,3
		120	70,0	6,6	2,6	0,2	4,2	0,4
	500 nM U	30	35,9	5,4	1,7	0,2	5,3	0,4
		120	49,7	4,6	2,9	0,1	4,4	0,8
Stängel/ Blätter	Kontrolle	30	38,3	3,8	5,1	0,2	6,5	0,3
		120	45,6	2,9	10,7	0,9	10,7	0,4
	100 nM U	30	28,6	2,6	4,8	0,3	5,8	0,8
		120	24,0	6,0	8,1	1,1	7,7	0,6
	500 nM U	30	31,8	1,6	4,1	0,3	5,1	0,1
		120	27,2	3,1	8,5	1,3	10,3	1,1

Tabelle A.6: c) Makro- und Mikroelemente in Wurzeln und Stängeln/Blättern der *P. sativum* und *C. annuum*, [U] = 100 und 500 nM

Pisum sativum

Pflanzen- teil	Konzentration	Dauer (Tage)	Zink (mg g ⁻¹ TM)		Kupfer (mg g ⁻¹ TM)	
			(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)
Wurzeln	Kontrolle	30	0,005	0,001	0,008	0,001
		60	0,032	0,002	0,032	0,004
	100 nM U	30	0,006	0,001	0,008	0,004
		60	0,026	0,009	0,019	0,002
	500 nM U	30	0,006	0,001	0,008	0,001
		60	0,024	0,002	0,025	0,002
Stängel/ Blätter	Kontrolle	30	0,002	0,001	0,007	0,003
		60	0,016	0,004	0,016	0,001
	100 nM U	30	0,004	0,001	0,009	0,002
		60	0,017	0,002	0,017	0,003
	500 nM U	30	0,003	0,001	0,010	0,002
		60	0,009	0,002	0,013	0,001

Capsicum annuum

Pflanzen- teil	Konzentration	Dauer (Tage)	Zink (mg g ⁻¹ TM)		Kupfer (mg g ⁻¹ TM)	
			(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)
Wurzeln	Kontrolle	30	0,017	0,005	0,009	0,002
		120	0,013	0,001	0,010	0,002
	100 nM U	30	0,018	0,005	0,009	0,002
		120	0,011	0,001	0,006	0,001
	500 nM U	30	0,022	0,001	0,011	0,002
		120	0,016	0,002	0,012	0,001
Stängel/ Blätter	Kontrolle	30	0,005	0,001	0,005	0,001
		120	0,015	0,003	0,017	0,003
	100 nM U	30	0,006	0,001	0,006	0,001
		120	0,012	0,002	0,010	0,002
	500 nM U	30	0,011	0,003	0,012	0,001
		120	0,014	0,001	0,023	0,002

Tabelle A.7: Makro- und Mikroelemente in den Früchten der *P. sativum* (60 Tage) und *C. annuum* (120 Tage), [U] = 100 und 500 nM

Pflanze	Konzentration	Calcium (mg g ⁻¹ TM)		Kalium (mg g ⁻¹ TM)		Magnesium (mg g ⁻¹ TM)	
		(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)
<i>Pisum sativum</i>	Kontrolle	0,59	0,07	10,4	0,4	1,3	0,1
	100 nM U	0,52	0,02	10,1	0,3	1,3	0,1
	500 nM U	0,62	0,05	9,9	0,8	1,3	0,1
<i>Capsicum annuum</i>	Kontrolle	0,45	0,06	20,6	0,9	0,93	0,03
	100 nM U	0,44	0,03	18,3	0,5	0,96	0,11
	500 nM U	0,40	0,02	24,5	1,2	1,00	0,13

Pflanze	Konzentration	Phosphor (mg g ⁻¹ TM)		Schwefel (mg g ⁻¹ TM)		Zink (mg g ⁻¹ TM)	
		(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)
<i>Pisum sativum</i>	Kontrolle	2,4	0,2	1,6	0,1	0,0110	0,0004
	100 nM U	3,3	0,2	2,1	0,1	0,0085	0,0005
	500 nM U	4,5	0,4	1,9	0,2	0,0097	0,0005
<i>Capsicum annuum</i>	Kontrolle	1,8	0,1	2,6	0,1	0,0047	0,0003
	100 nM U	2,8	0,2	2,6	0,1	0,0044	0,0002
	500 nM U	3,9	0,1	3,3	0,1	0,0026	0,0001

Pflanze	Konzentration	Kupfer (mg g ⁻¹ TM)	
		(w/w)	u(w/w)
<i>Pisum sativum</i>	Kontrolle	0,0047	0,0005
	100 nM U	0,0048	0,0002
	500 nM U	0,0041	0,0002
<i>Capsicum annuum</i>	Kontrolle	0,0018	0,0001
	100 nM U	0,0019	0,0003
	500 nM U	0,0018	0,0002

Tabelle A.8: Chlorophyll- und Carotinoidgehalt der Blätter (*P. sativum*, *C. annuum*), [U] = 100 und 500 nM

Pisum sativum

Pflanzen- teil	Konzentration	Dauer (Tage)	Chlorophyll (mg g ⁻¹ FM)		Carotinoide (mg g ⁻¹ FM)	
			(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)
Blätter	Kontrolle	30	0,35	0,02	0,060	0,001
		60	1,12	0,08	0,124	0,006
	100 nM U	30	0,37	0,06	0,058	0,006
		60	0,77	0,07	0,119	0,015
	500 nM U	30	0,43	0,02	0,050	0,001
		60	0,69	0,09	0,127	0,008

Capsicum annuum

Pflanzen- teil	Konzentration	Dauer (Tage)	Chlorophyll (mg g ⁻¹ FM)		Carotinoide (mg g ⁻¹ FM)	
			(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)
Blätter	Kontrolle	30	0,19	0,05	0,067	0,007
		60	0,55	0,02	0,157	0,004
		90	0,25	0,08	0,075	0,001
		120	0,17	0,03	0,039	0,003
	100 nM U	30	0,37	0,08	0,052	0,007
		60	0,33	0,08	0,148	0,006
		90	0,13	0,03	0,071	0,002
		120	0,09	0,02	0,062	0,006
	500 nM U	30	0,43	0,07	0,050	0,006
		60	0,37	0,04	0,143	0,014
		90	0,19	0,02	0,071	0,001
		120	0,09	0,01	0,067	0,002

Tabelle A.9: pH-, Eh-Werte und Pu-Konzentrationen der Nährlösungen der *P. sativum*, [Pu] = 100 und 500 nM

Pflanze	Konzentration	Dauer (Tage)	pH-Wert		Eh-Wert (mV)		Pu in Lösung (nmol L ⁻¹)	
			pH	u(pH)	Eh	u(Eh)	c	u(c)
<i>Pisum sativum</i>	Kontrolle	0	5,5	0,1	434	50	—	—
		4	—	—	—	—	—	—
		10	6,5	0,1	409	50	—	—
		17	7,1	0,1	404	50	—	—
		24	7,3	0,1	411	50	—	—
		31	7,5	0,1	421	50	—	—
		38	7,4	0,1	404	50	—	—
		45	7,5	0,1	409	50	—	—
	100 nM Pu	0	5,4	0,1	382	50	18,1	0,6
		4	6,1	0,1	380	50	5,6	0,1
		10	6,9	0,1	408	50	3,3	0,3
		17	7,4	0,1	416	50	2,5	0,2
		24	7,5	0,1	421	50	3,1	0,2
		31	7,5	0,1	429	50	2,9	0,2
		38	7,6	0,1	409	50	1,9	0,2
		45	7,7	0,1	413	50	1,8	0,2
	500 nM Pu	0	5,5	0,1	376	50	96,0	0,1
		4	5,5	0,1	387	50	36,0	0,9
		10	6,8	0,1	423	50	6,8	0,1
		17	7,2	0,1	431	50	4,2	0,1
		24	7,2	0,1	428	50	11,5	0,3
		31	7,0	0,1	433	50	5,1	0,1
		38	7,5	0,1	401	50	3,5	0,3
		45	7,7	0,1	423	50	3,0	0,2

Tabelle A.10: a) pH-, Eh-Werte und Pu-Konzentrationen der Nährlösungen der *S. tuberosum*, [Pu] = 100 nM

Pflanze	Konzentration	Dauer (Tage)	pH-Wert		Eh-Wert (mV)		Pu in Lösung (nmol L ⁻¹)	
			pH	u(pH)	Eh	u(Eh)	c	u(c)
<i>Solanum tuberosum</i>	Kontrolle	0	5,4	0,1	442	50	—	—
		4	—	—	—	—	—	—
		10	7,5	0,1	410	50	—	—
		17	7,2	0,1	399	50	—	—
		24	6,8	0,1	410	50	—	—
		31	6,3	0,1	421	50	—	—
		38	5,7	0,1	407	50	—	—
		45	5,6	0,1	417	50	—	—
		52	5,6	0,1	428	50	—	—
		59	5,7	0,1	437	50	—	—
		66	6,2	0,1	436	50	—	—
	73	6,3	0,1	430	50	—	—	
	80	6,6	0,1	—	—	—	—	
	100 nM Pu	0	5,5	0,1	386	50	18,1	0,6
		4	7,2	0,1	379	50	3,3	0,1
		10	7,5	0,1	406	50	2,1	0,1
		17	7,3	0,1	412	50	2,5	0,1
		24	6,2	0,1	426	50	3,2	0,2
		31	5,4	0,1	433	50	6,1	0,3
		38	5,3	0,1	414	50	6,4	0,1
45		5,5	0,1	416	50	6,4	0,6	
52		5,3	0,1	424	50	12,8	0,6	
59	5,4	0,1	438	50	14,9	0,4		
66	5,6	0,1	426	50	8,9	1,3		
73	5,7	0,1	435	50	11,6	1,3		
80	5,9	0,1	—	—	9,0	1,6		

Tabelle A.10: b) pH-, Eh-Werte und Pu-Konzentrationen der Nährlösungen der *S. tuberosum*, [Pu] = 500 nM

Pflanze	Konzentration	Dauer (Tage)	pH-Wert		Eh-Wert (mV)		Pu in Lösung (nmol L ⁻¹)	
			pH	u(pH)	Eh	u(Eh)	c	u(c)
<i>Solanum tuberosum</i>	500 nM Pu	0	5,5	0,1	385	50	84,5	3,2
		4	7,1	0,1	382	50	19,7	0,6
		10	7,5	0,1	432	50	8,8	0,4
		17	7,5	0,1	422	50	16,5	0,6
		24	7,4	0,1	425	50	11,2	0,7
		31	6,9	0,1	433	50	18,0	1,0
		38	6,3	0,1	429	50	19,7	1,1
		45	6,2	0,1	437	50	17,6	0,5
		52	6,0	0,1	439	50	16,7	1,1
		59	6,1	0,1	439	50	17,0	1,1
		66	5,8	0,1	462	50	19,1	1,0
		73	6,5	0,1	423	50	21,9	2,3
80	6,8	0,1	—	—	18,0	3,2		

Tabelle A.11: pH-Werte und Pu-Konzentrationen der Nährlösung ohne Pflanze, [Pu] = 500 nM

Konzentration	Dauer (Tage)	pH-Wert		Pu in Lösung (nmol L ⁻¹)	
		pH	u(pH)	c	u(c)
500 nM Pu	0	5,5	0,1	416	45
	3	—	—	45,5	1,4
(Lösung ohne Pflanze)	10	5,6	0,1	11,2	0,6
	17	5,7	0,1	4,5	0,4
	24	5,7	0,1	3,1	0,2
	31	5,8	0,1	2,1	0,1
	38	5,9	0,1	2,5	0,1
	45	5,9	0,1	2,2	0,3
	52	5,9	0,1	2,7	0,1

Tabelle A.12: Gehalt von Plutonium und weiterer Makro- und Mikroelemente in den Wurzeln und Stängeln/Blättern der *S. tuberosum* nach 80 Tagen Kontaminationszeit, [Pu] = 100 und 500 nM

Pflanzen- teil	Konzentration	Plutonium ($\mu\text{g g}^{-1}$ TM)		Calcium (mg g^{-1} TM)		Phosphor (mg g^{-1} TM)	
		(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)
Wurzeln	Kontrolle	—	—	3,2	2,5	1,6	0,2
	100 nM Pu	6,0	0,4	12,5	7,3	1,5	0,1
	500 nM Pu	56,0	2,1	4,1	1,1	1,8	0,2
Stängel/ Blätter	Kontrolle	—	—	3,0	0,7	1,2	0,7
	100 nM Pu	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$	3,7	0,1	0,7	0,3
	500 nM Pu	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$	6,2	2,2	1,1	0,1
Knollen	100 nM Pu	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$				
	500 nM Pu	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$				

Pflanzen- teil	Konzentration	Kalium (mg g^{-1} TM)		Magnesium (mg g^{-1} TM)		Eisen (mg g^{-1} TM)	
		(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)
Wurzeln	Kontrolle	9,8	0,6	1,1	0,1	0,221	0,048
	100 nM Pu	29,1	2,3	1,3	0,2	0,151	0,030
	500 nM Pu	13,4	5,8	1,0	0,3	0,160	0,017
Stängel/ Blätter	Kontrolle	31,5	10,5	1,7	0,5	0,025	0,009
	100 nM Pu	32,0	14,4	2,3	0,9	0,028	0,007
	500 nM Pu	48,1	9,3	2,7	1,1	0,055	0,013

Pflanzen- teil	Konzentration	Schwefel (mg g^{-1} TM)		Zink (mg g^{-1} TM)		Kupfer (mg g^{-1} TM)	
		(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)	(w/w)	u(w/w)
Wurzeln	Kontrolle	15,2	2,6	0,16	0,09	0,014	0,001
	100 nM Pu	17,0	0,4	0,09	0,05	0,012	0,004
	500 nM Pu	24,9	6,3	0,13	0,06	0,020	0,002
Stängel/ Blätter	Kontrolle	8,2	2,6	0,05	0,02	0,015	0,007
	100 nM Pu	11,5	4,5	0,06	0,01	0,017	0,007
	500 nM Pu	18,5	5,6	0,07	0,01	0,006	0,003

Tabelle A.13: pH-, Eh-Werte und Pu-Konzentrationen der Nährlösungen der *S. tuberosum*, [Pu] = 10⁻⁹ M

Pflanze	Konzentration	Dauer (Tage)	pH-Wert		Eh-Wert (mV)		Pu in Lösung (nmol L ⁻¹)	
			pH	u(pH)	Eh	u(Eh)	c	u(c)
<i>Solanum tuberosum</i>	Kontrolle	0	5,5	0,1	434	50	—	—
		4	6,8	0,1	—	—	—	—
		18	6,7	0,1	—	—	—	—
		39	5,6	0,1	440	50	—	—
		46	5,4	0,1	508	50	—	—
		53	5,4	0,1	488	50	—	—
		60	5,5	0,1	—	—	—	—
		67	5,8	0,1	—	—	—	—
	a) 10 ⁻⁹ M Pu	0	5,5	0,1	410	50	1,01	0,13
		4	7,3	0,1	—	—	0,26	0,04
		18	5,4	0,1	—	—	0,19	0,03
		39	6,2	0,1	441	50	0,16	0,02
		46	6,1	0,1	463	50	0,16	0,02
		53	6,1	0,1	470	50	0,18	0,03
		60	6,2	0,1	—	—	0,15	0,02
		67	6,5	0,1	—	—	0,18	0,03
	b) 10 ⁻⁹ M Pu	0	5,5	0,1	400	50	1,06	0,12
		4	6,9	0,1	—	—	0,28	0,03
		18	7,2	0,1	—	—	0,23	0,04
		39	6,3	0,1	441	50	0,21	0,03
		46	6,3	0,1	438	50	0,18	0,03
		53	6,0	0,1	475	50	0,19	0,03
		60	6,4	0,1	—	—	0,16	0,02
		67	6,5	0,1	—	—	0,14	0,02

Tabelle A.14: pH-, Eh-Werte und Pu-Konzentrationen der Nährlösungen der *S. tuberosum* mit EDTA-Zusatz, [Pu] = 10⁻⁹ M

Pflanze	Konzentration	Dauer (Tage)	pH-Wert		Eh-Wert (mV)		Pu in Lösung (nmol L ⁻¹)	
			pH	u(pH)	Eh	u(Eh)	c	u(c)
<i>Solanum tuberosum</i>	Kontrolle 0,1 mM EDTA	0	5,5	0,1	450	50	—	—
		4	7,3	0,1	—	—	—	—
		18	4,9	0,1	—	—	—	—
		39	5,0	0,1	440	50	—	—
		46	4,9	0,1	486	50	—	—
		53	5,0	0,1	518	50	—	—
		60	5,0	0,1	—	—	—	—
		67	5,2	0,1	—	—	—	—
	10 ⁻⁹ M Pu 0,1 mM EDTA	0	5,5	0,1	464	50	0,97	0,11
		4	6,6	0,1	—	—	1,03	0,04
		18	5,0	0,1	—	—	0,74	0,11
		39	5,5	0,1	442	50	0,65	0,10
		46	5,5	0,1	414	50	0,50	0,07
		53	6,1	0,1	488	50	0,51	0,08
		60	5,8	0,1	—	—	0,47	0,07
		67	6,2	0,1	—	—	0,43	0,07
	Kontrolle 1,0 mM EDTA	0	5,5	0,1	440	50	—	—
		4	6,6	0,1	—	—	—	—
		18	6,9	0,1	—	—	—	—
		39	7,4	0,1	434	50	—	—
	10 ⁻⁹ M Pu 1,0 mM EDTA	0	5,5	0,1	442	50	1,01	0,08
		4	6,6	0,1	—	—	1,03	0,08
		18	6,9	0,1	—	—	1,06	0,16
		39	7,4	0,1	434	50	1,04	0,16

Tabelle A.15: pH-Werte und Pu-Konzentrationen der Nährlösung ohne Pflanze, $[\text{Pu}] = 10^{-9} \text{ M}$

Konzentration	Dauer (Tage)	pH-Wert		Pu in Lösung (nmol L ⁻¹)	
		pH	u(pH)	c	u(c)
10^{-9} M Pu (Lösung ohne Pflanze)	0	5,5	0,1	0,90	0,04
	3	—	—	0,81	0,03
	10	5,5	0,1	0,37	0,06
	17	5,7	0,1	0,38	0,06
	24	5,9	0,1	0,11	0,02
	31	5,7	0,1	0,19	0,03
	38	5,9	0,1	0,20	0,03
	45	5,8	0,1	0,12	0,02
	52	—	—	0,14	0,02
	59	6,0	0,1	0,16	0,02
	66	—	—	0,17	0,03
	73	5,9	0,1	0,18	0,03
	80	6,0	0,1	0,15	0,02

Tabelle A.16: Pu-Gehalt in den Wurzeln, Stängeln/Blättern und Knollen der *S. tuberosum* nach 67 (bzw. 39 für 1,0 mM EDTA) Tagen Kontaminationszeit, [Pu] = 10^{-9} M

Pflanzen- teil	Konzentration	Plutonium ($\mu\text{g g}^{-1}$ TM)	
		(w/w)	u(w/w)
Wurzeln	a) 10^{-9} M Pu	0,31	0,03
	b) 10^{-9} M Pu	0,37	0,04
	0,1 mM EDTA	0,20	0,02
	1,0 mM EDTA	0,15	0,02
Stängel/Blätter	a) 10^{-9} M Pu	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$0,1 \cdot 10^{-4}$
	b) 10^{-9} M Pu	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$
	0,1 mM EDTA	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$
	1,0 mM EDTA	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$
Knollen	a) 10^{-9} M Pu	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$
	b) 10^{-9} M Pu	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^{-5}$
	0,1 mM EDTA	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$
	1,0 mM EDTA	—	—

Anhang **B**

Abbildungen mit weiteren Ergebnissen

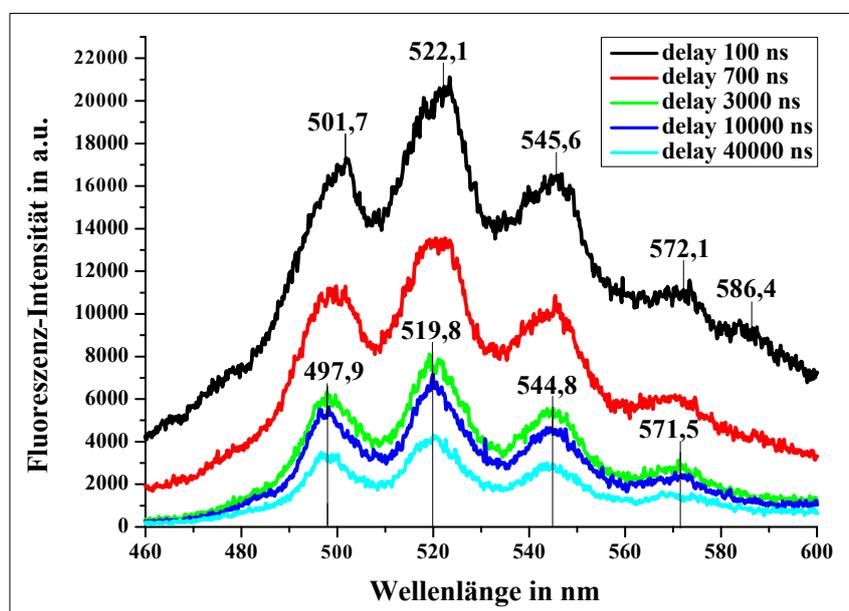


Abbildung B.1: Fluoreszenzspektrum der 25 μ M Uran-Nährlösung

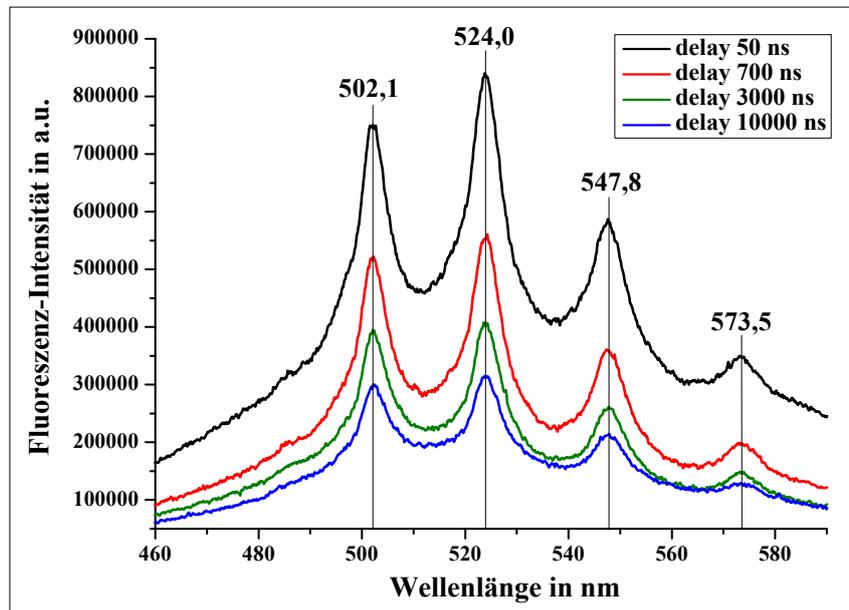


Abbildung B.2: Fluoreszenzspektrum der Festphase der 50 µM Uran-Nährlösung nach dem Zentrifugieren

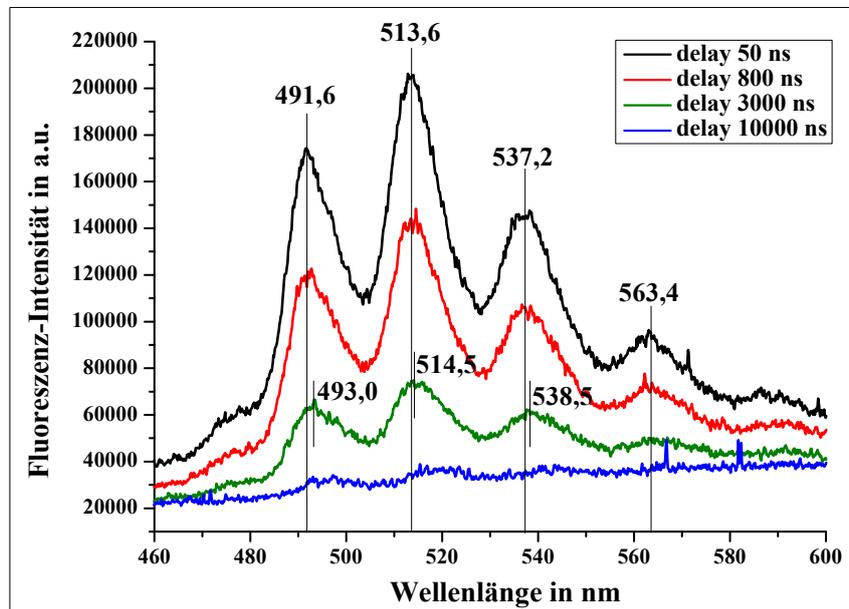


Abbildung B.3: Fluoreszenzspektrum des Überstands der 50 µM Uran-Nährlösung nach dem Zentrifugieren

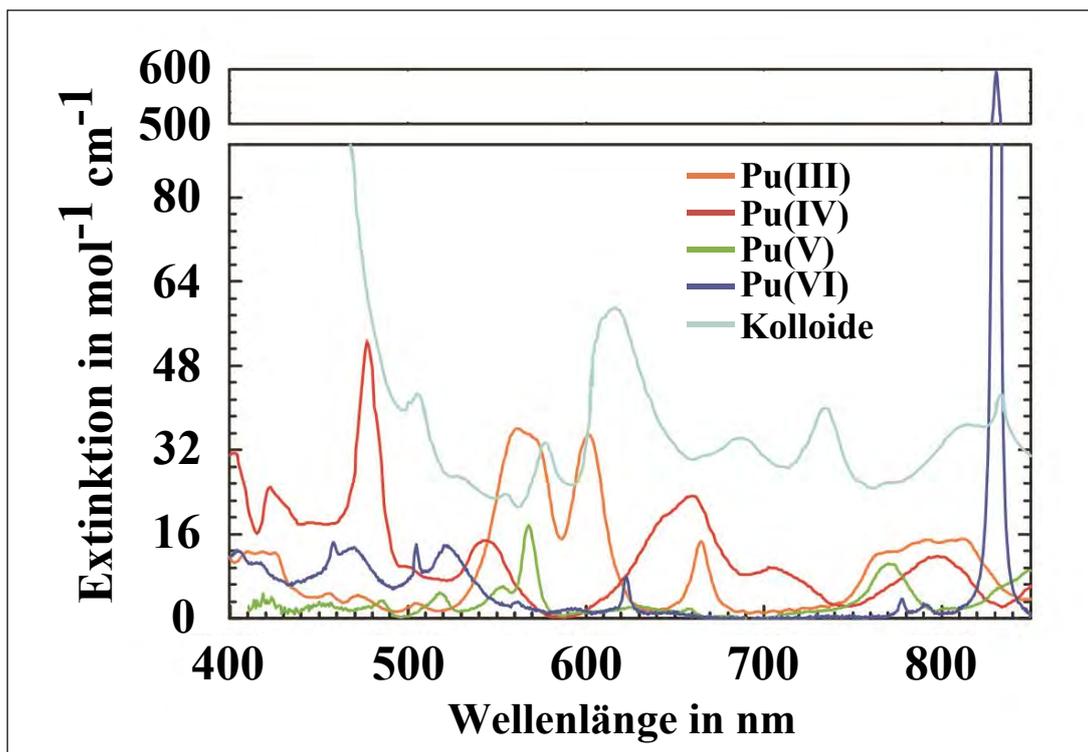


Abbildung B.4: UV-Vis-Spektren verschiedener Pu-Oxidationsstufen sowie vom kolloidalen Pu, $[\text{Pu}] = 1 \text{ mM}$ in 1 M HClO_4 [Ste12]

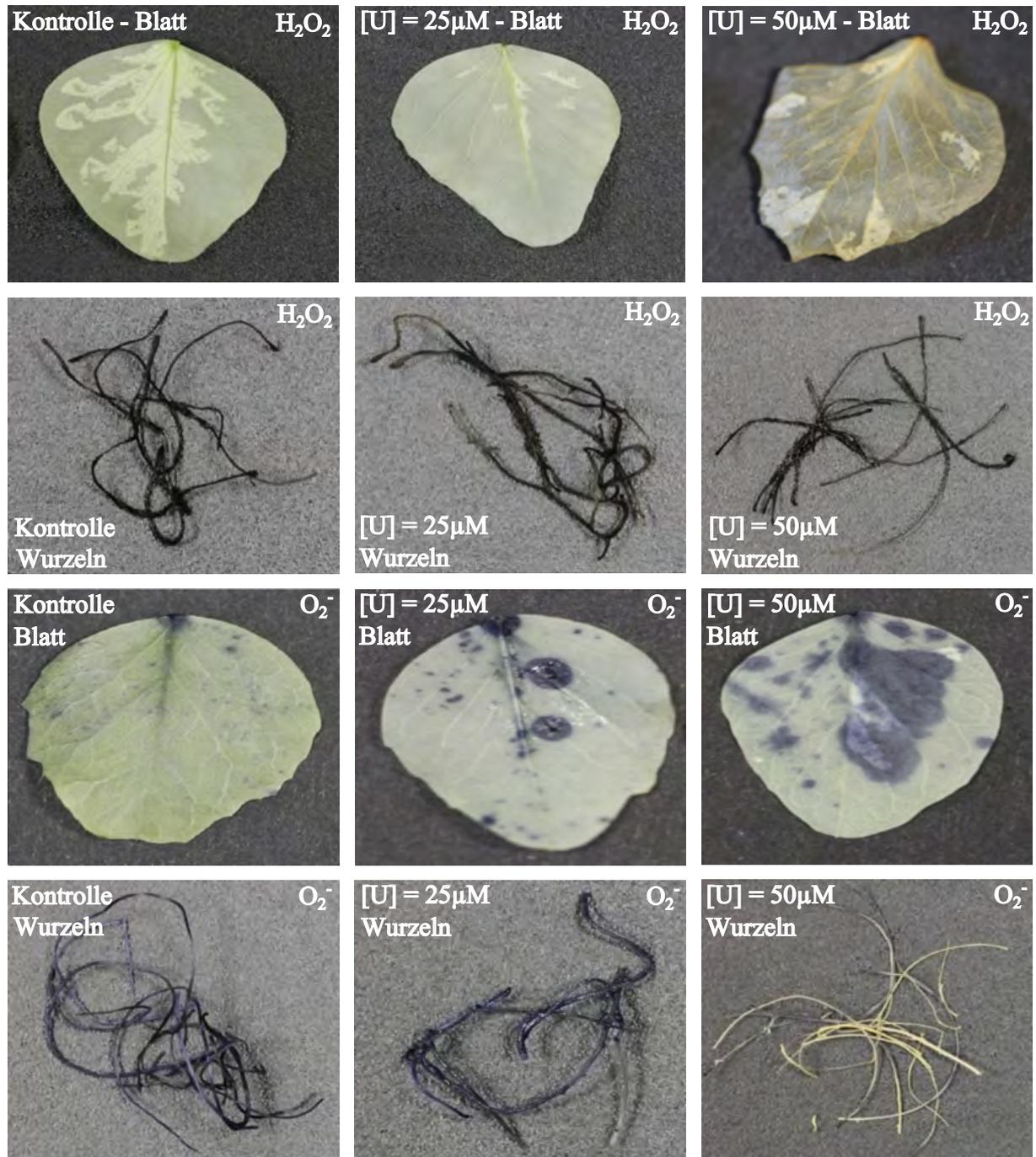


Abbildung B.5: Histochemische Untersuchung des Wasserstoffperoxid- (H_2O_2) und Superoxidradikalgehalts ($\text{O}_2^{\bullet-}$) in Wurzeln und Blättern nach 5 Tagen Kontaminationszeit (*P. sativum*), $[\text{U}] = 25$ und $50 \mu\text{M}$

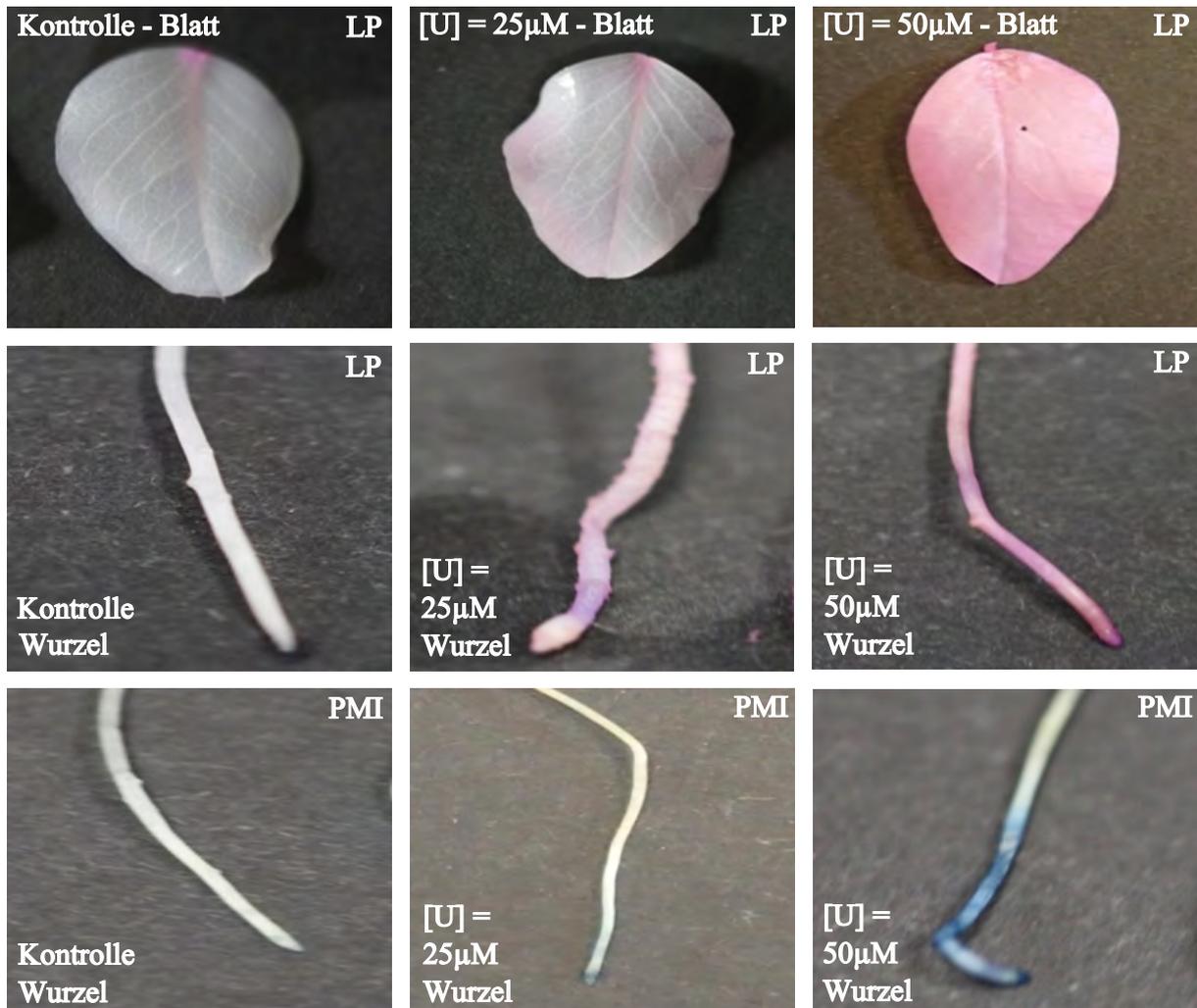


Abbildung B.6: Histochemische Untersuchung der Lipidperoxidation (LP) und Wurzelzellmembran (PMI) der Wurzeln und Blätter nach 5 Tagen Kontaminationszeit (*P. sativum*), [U] = 25 und 50 µM

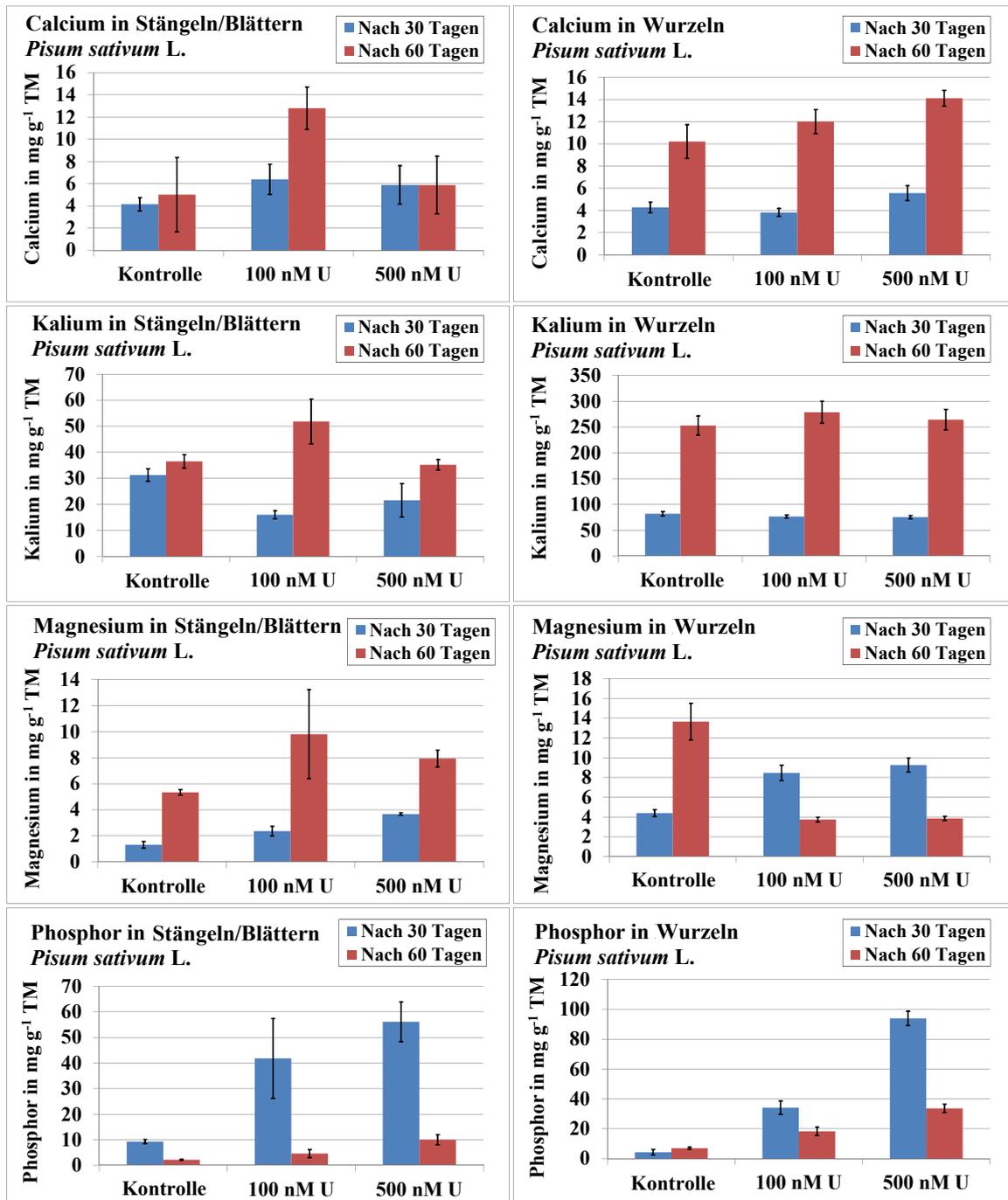


Abbildung B.7: a) Makro- und Mikroelemente in verschiedenen Pflanzenteilen: Stängel/Blätter und Wurzeln der *P. sativum*, [U] = 100 und 500 nM

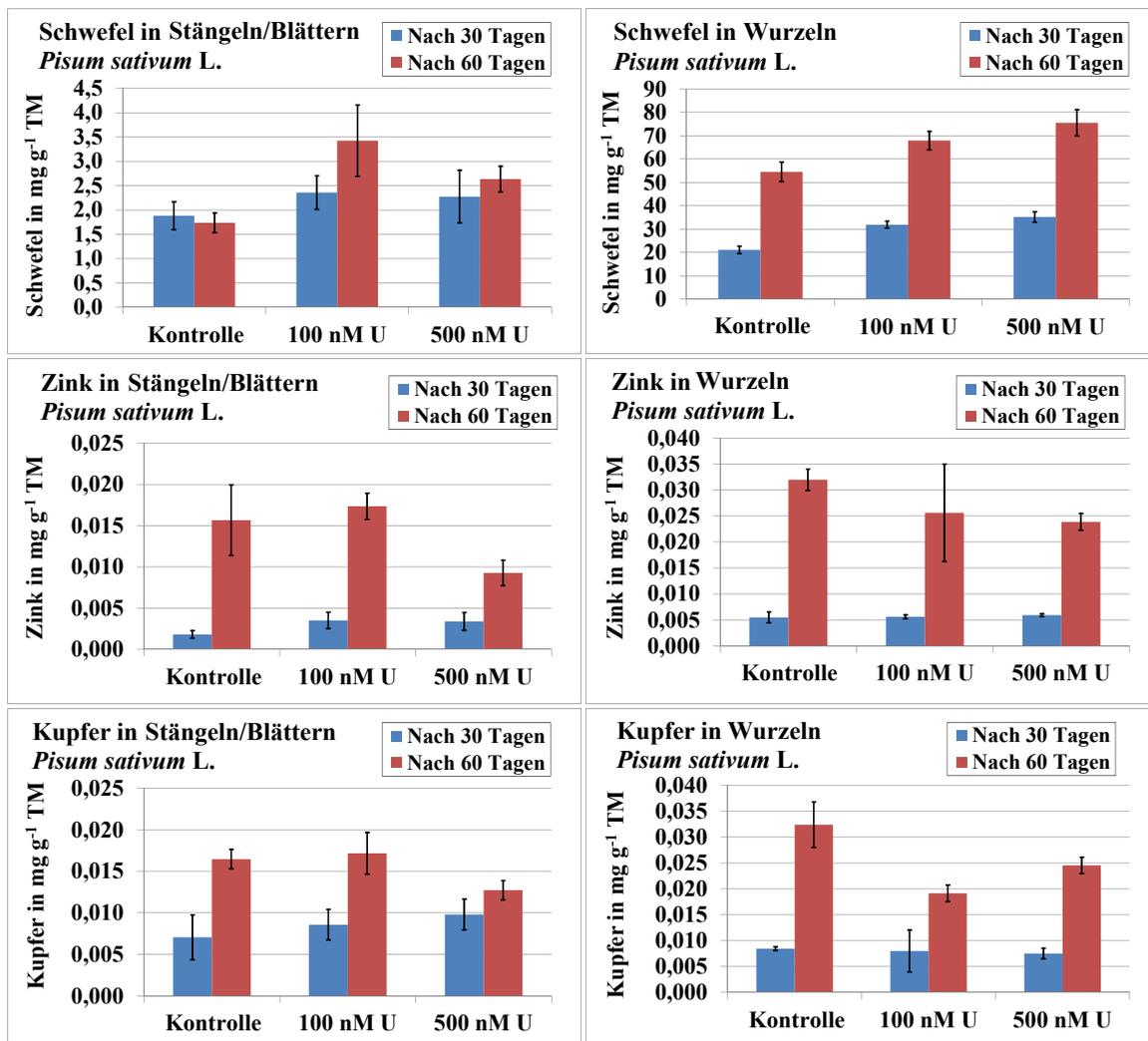


Abbildung B.7: b) Makro- und Mikroelemente in verschiedenen Pflanzenteilen: Stängel/Blätter und Wurzeln der *P. sativum*, [U] = 100 und 500 nM

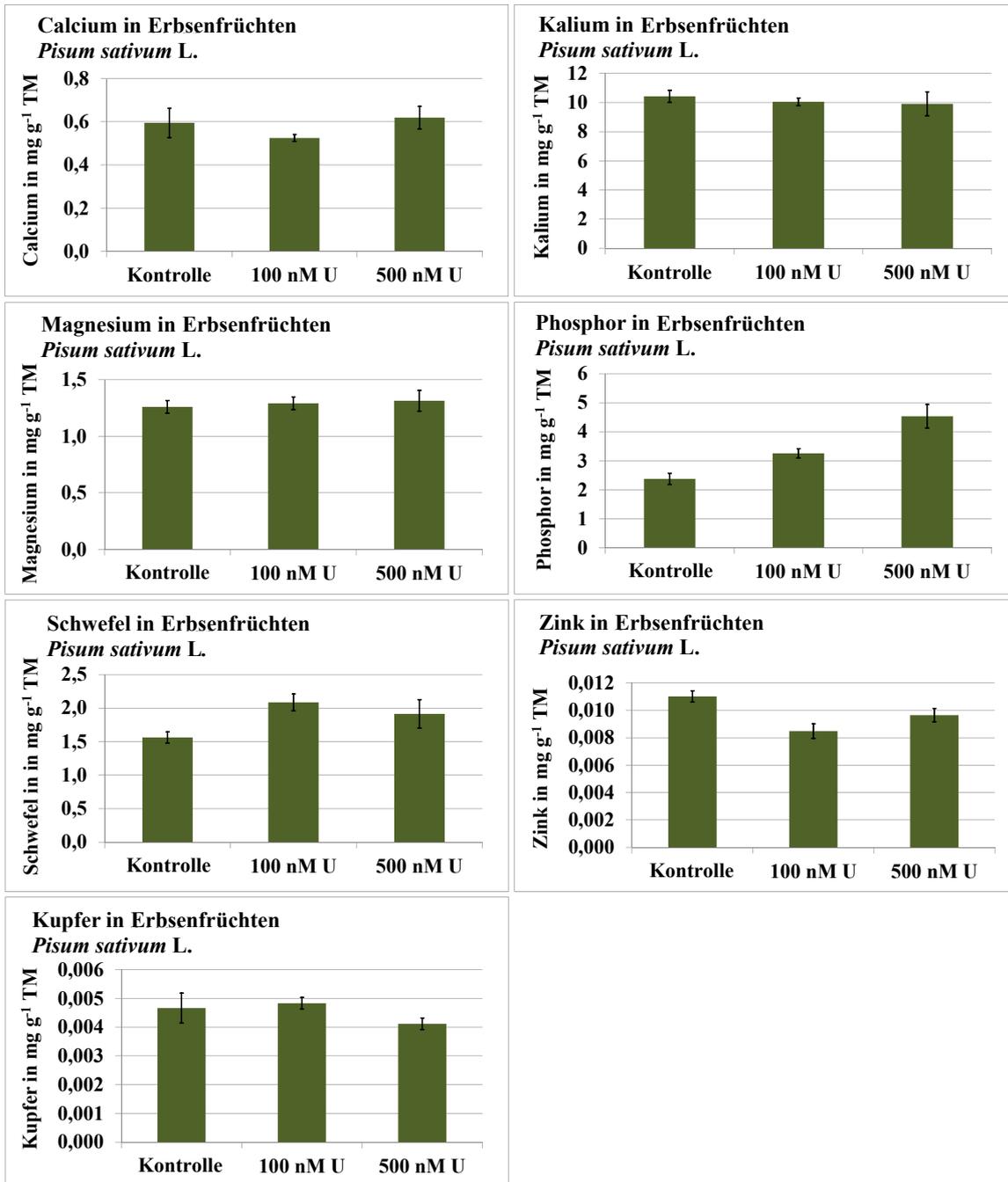


Abbildung B.8: Makro- und Mikroelemente in Erbsenfrüchten der *P. sativum*, [U] = 100 und 500 nM

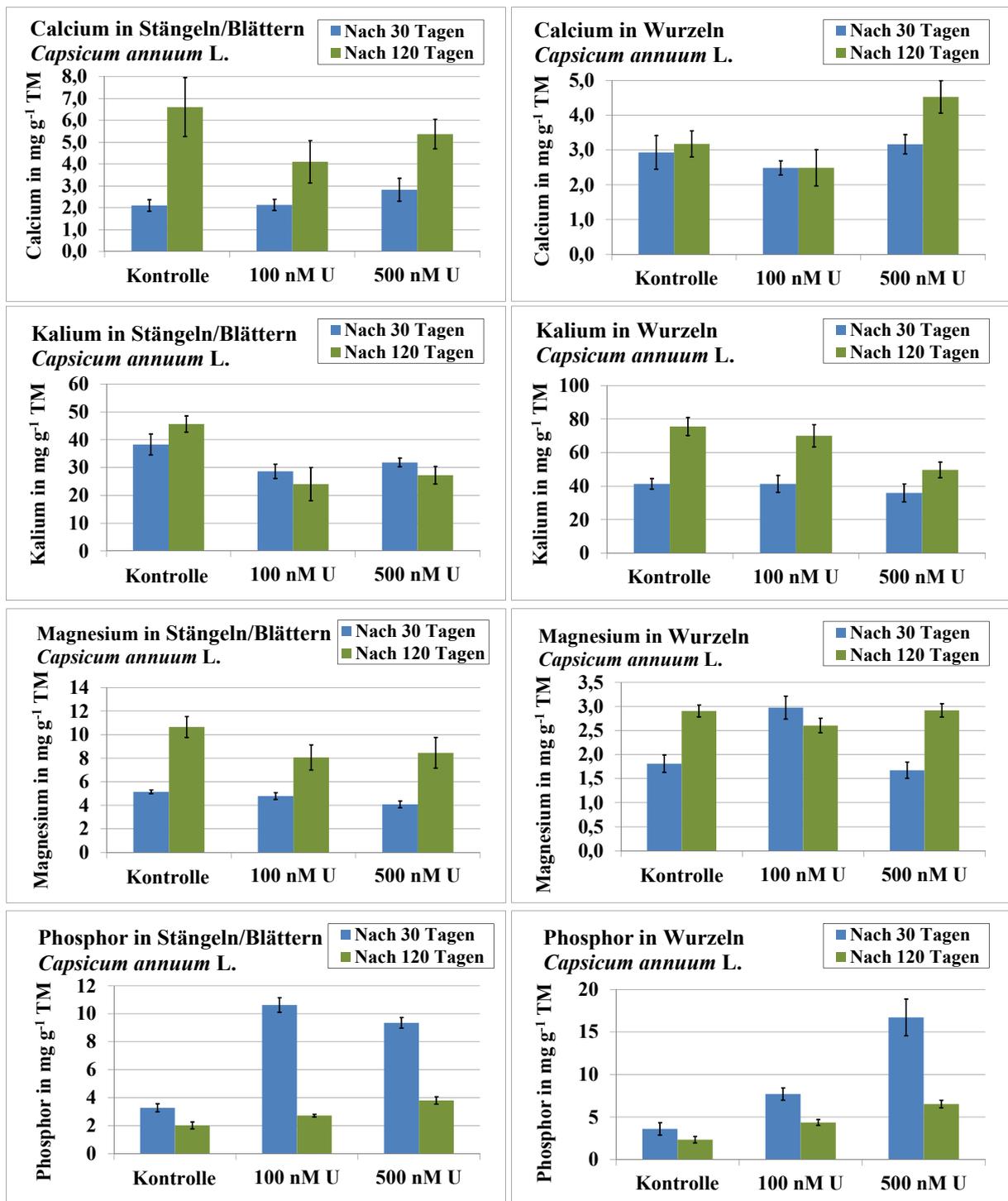


Abbildung B.9: a) Makro- und Mikroelemente in verschiedenen Pflanzenteilen: Stängel/Blätter und Wurzeln der *C. annuum*, [U] = 100 und 500 nM

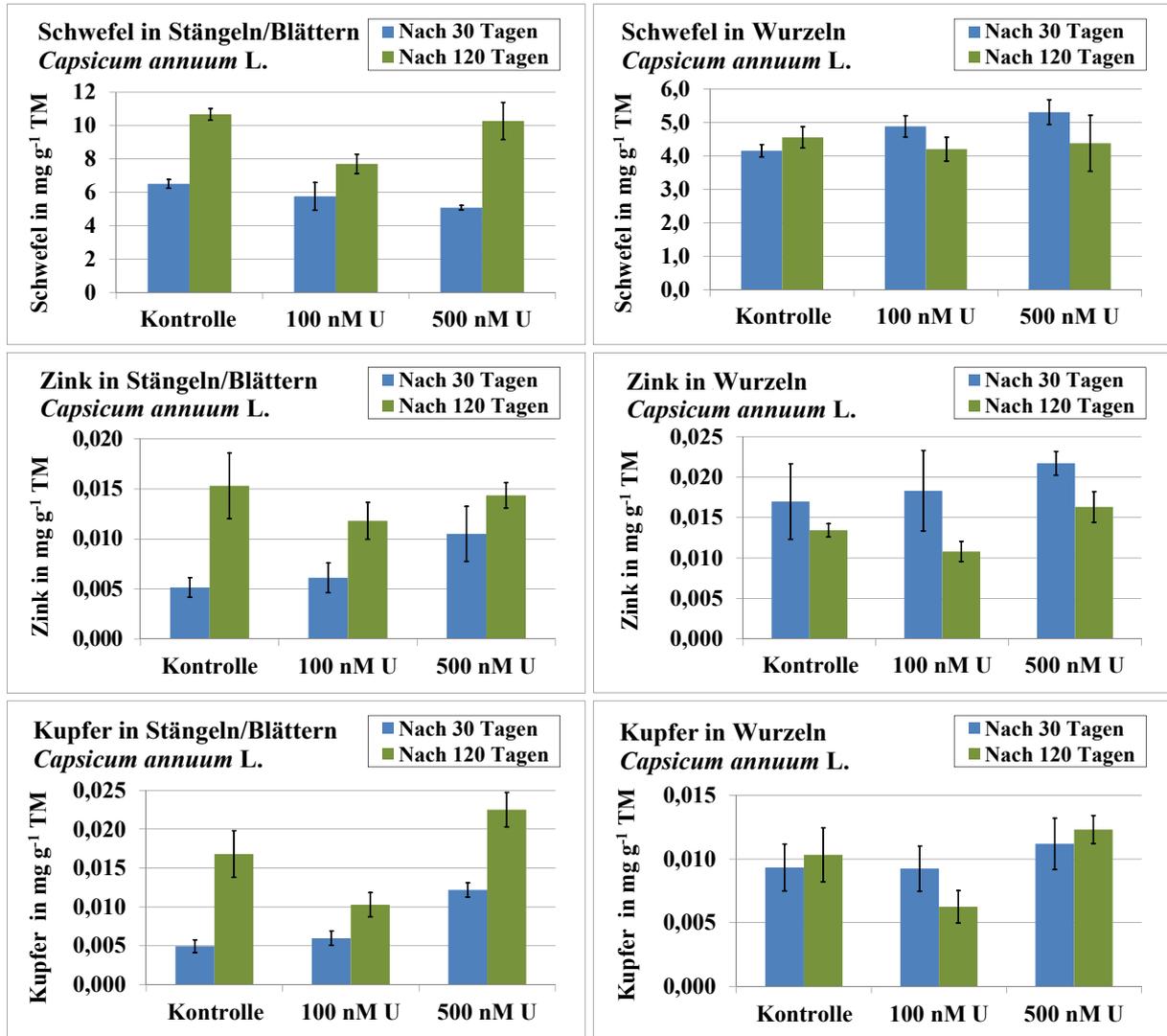


Abbildung B.9: b) Makro- und Mikroelemente in verschiedenen Pflanzenteilen: Stängel/Blätter und Wurzeln der *C. annuum*, [U] = 100 und 500 nM

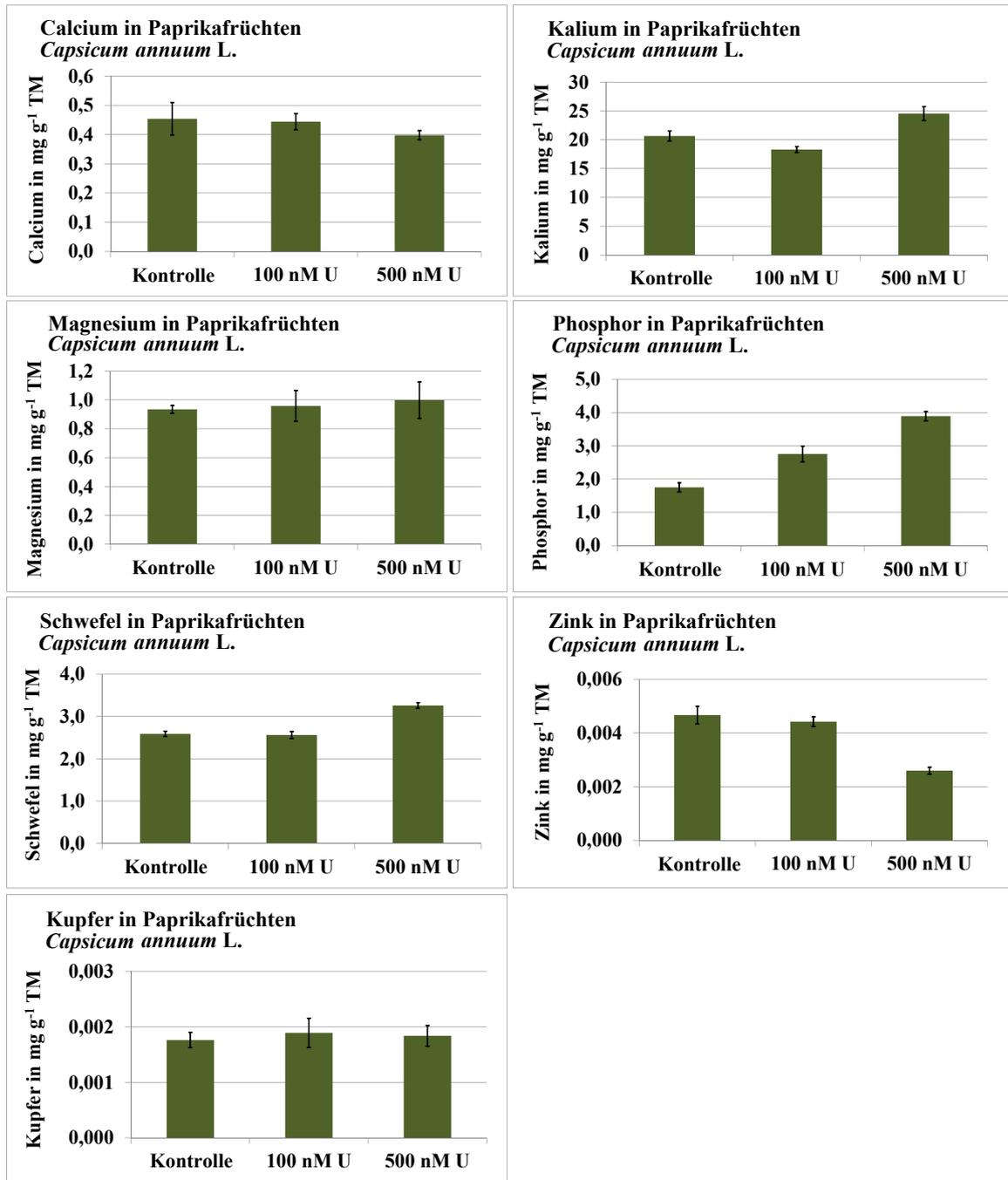


Abbildung B.10: Makro- und Mikroelemente in Paprikafrüchten der *C. annuum*, [U] = 100 und 500 nM

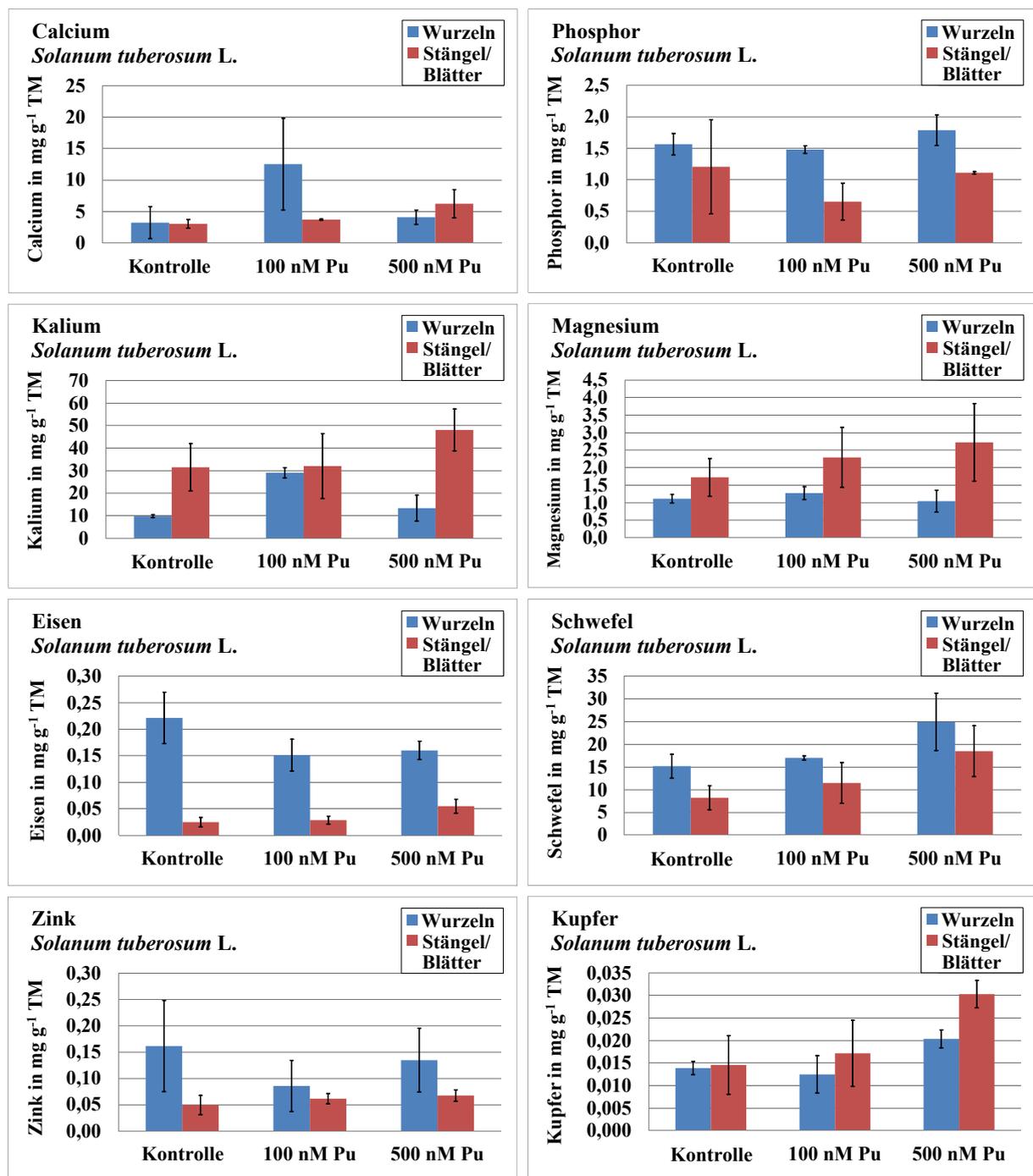


Abbildung B.11: Gehalt verschiedener Makro- und Mikroelemente in den Wurzeln und Stängeln/Blättern der *S. tuberosum* nach 80 Tagen, [Pu] = 100 und 500 nM

Anhang C

Zusammensetzung verschiedener Lösungen und Tabellen mit Koeffizienten

Tabelle C.1: Zusammensetzung der verwendeten Nährlösung

Komponenten	Stamm- lösungen (g/L)	Stammzugabe auf 10 L	Nähr- lösung (mg/L)
<u>Makro-Elemente</u>		100 mL	
KNO ₃	10,20		102,0
Ca((NO) ₃) ₂ · 4H ₂ O	7,08		70,8
MgSO ₄ · 7H ₂ O	4,90		49,0
<u>Phosphat-Lösung</u>		50 mL (P-reich)	11,5 (P-reich)
NH ₄ H ₂ PO ₄	2,30	12,5 mL (P-arm)	2,875 (P-arm)
<u>Eisen-Lösung</u>		0,6 mL	
FeSO ₄ · 7H ₂ O	7,60		0,456
EDTA-Na ₂	5,00		0,300
<u>Mikro-Elemente</u>		1 mL	
H ₃ BO ₃	2,86		0,286
MnCl ₂ · 4H ₂ O	1,81		0,181
CuSO ₄ · 5H ₂ O	0,08		0,008
H ₂ MoO ₄ · H ₂ O	0,09		0,009
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0,22		0,022

Tabelle C.2: Isotopenzusammensetzung der Pu-242-Lösung (Eckert & Ziegler Nuclitec GmbH), Gesamtaktivität: 185 kBq

Nuklid	Massenanteil [%]	Aktivitätsanteil [%]
Pu-238	0,0031	4,285
Pu-239	0,0050	0,0251
Pu-240	0,0219	0,4043
Pu-241	0,0075	63,151
Pu-242	99,960	32,135
Pu-244	0,0020	0,000003

Tabelle C.3: Isotopenzusammensetzung der Pu-238-Lösung (Eckert & Ziegler Nuclitec GmbH), Gesamtaktivität: 3,7 MBq

Nuklid	Massenanteil [%]	Aktivitätsanteil [%]
Pu-238	89,1463	99,786
Pu-239	9,8950	0,0403
Pu-240	0,9246	0,0138
Pu-241	0,0228	0,1554
Pu-242	0,0110	0,000003

Tabelle C.4: Dosiskoeffizienten für die Ingestion verschiedener Pu-Isotope bei einem Resorptionsfaktor (f1-Wert) von 0,0005 für die effektive Dosis (Folgedosis) und die Organdosis des am stärksten exponierten Organs (Knochenoberfläche) [Bun01]. Im Falle des Pu-241 wird das Einwachsen des Tochternuklids Am-241 nicht berücksichtigt.

Isotop	Eff. Dosis (Sv Bq ⁻¹)	Organdosis (Knochenoberfläche) (Sv Bq ⁻¹)
Pu-238	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$
Pu-239	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$
Pu-240	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$
Pu-241	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Pu-242	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$

Anhang **D**

Angaben zur verwendeten Software und Geräten

Tabelle D.1: Verwendete Software

Anwendung	Software
Textverarbeitung	T _E Xstudio mit MiK _T E _X 2.9
Tabellenkalkulation & Messdatenplot	Microsoft Excel 2010 QtiPlot 2010
Bildbearbeitung	Inkscape 0.48
Theoretische Speziationsberechnung	PHREEQC Version 3.3.7 (21.04.2016) (Parkhurst & Appelo)

Tabelle D.2: Technische Daten der verwendeten Kapillarelektrophorese (CE) am KIT

CE-System	Beckman Coulter P/ACE MDQ
CE-Spannung	20 - 30 kV
CE-Stromstärke	12 - 55 μ A
CE-Kapillare	Quarzglas Länge = 73 cm $\varnothing_{\text{innen}} = 75 \mu\text{m}$ $\varnothing_{\text{au\ss en}} = 363 \mu\text{m}$
Probeninjektion	Hydrodynamisch, 5 – 10 s
CE-Elektrolyt-Puffer	Essigsäure (1 M, pH = 2,5)
Durchflussrate	8 μ L min ⁻¹
Zerstöber	MiraMist CE
Temperatur	15 - 20 °C

Tabelle D.3: Technische Daten der verwendeten ICP-OES und ICP-MS

ICP-OES	iCAP 6000, Thermo Fisher
Spülzeit	30 s
Probenaufnahmezeit	45 s
Plasmaleistung	1150 W
ICP-MS	iCAP Q, Thermo Fisher
Autosampler	Cetac ASX-520
Spülzeit	45 s
Probenaufnahmezeit	60 s
Plasmaleistung	1550 W
Hilfsfluss	0,65 L min ⁻¹
Kühlungsfluss	14 L min ⁻¹
Zerstäuber	konzentrisch
Zerstäuberfluss	1,093 L min ⁻¹

Anhang **E**

Massenwirkungsgesetz, pH-Wert und Redoxpotential

Das Massenwirkungsgesetz beschreibt das chemische Gleichgewicht einer Reaktion. Allgemein berechnet sich die Gleichgewichtskonstante K einer chemischen Reaktion



mit den Reaktionspartnern A, B, C und D und den stöchiometrischen Koeffizienten α , β , γ und δ wie folgt:

$$K = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} \quad (\text{E.2})$$

Hierbei stehen [A], [B], [C] und [D] für die Konzentrationen der einzelnen Reaktionspartner¹. Die Gleichgewichtskonstante wird oft in logarithmischer Form ($\log K$) angegeben.

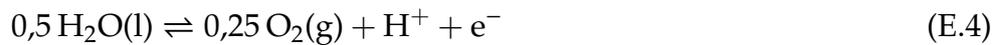
Die Speziation und die Löslichkeit von Plutonium werden hauptsächlich durch das Redoxpotential (Eh) und den pH-Wert bestimmt. Analog zum pH-Wert, der als negativer dekadischer Logarithmus der Aktivität a_{H^+} der H^+ -Ionen definiert ist ($\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$), kann das Redoxpotential mit dem pe-Wert durch die Aktivität a_{e^-} der Elektronen beschrieben werden: $\text{pe} = -\log a_{e^-}$. Bei niedriger Ionenstärke ($I < 10 \text{ mM}$) kann näherungsweise die Aktivität der Ionen mit der jeweiligen Ionenkonzentrationen gleichgesetzt werden. Der Zusammenhang zwischen dem Eh-Wert und der Aktivität der Elektronen ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$\text{Eh} = -(RT/F) \log a_{e^-} \quad (\text{E.3})$$

¹Genau genommen handelt es sich um die chemischen Aktivitäten der Stoffe. In verdünnten Lösungen können diese näherungsweise mit den jeweiligen Konzentrationen der Stoffe gleichgesetzt werden.

mit der universellen Gaskonstante R , der Temperatur T und der Faraday-Konstante F . Das Einsetzen der Konstanten ergibt für $T = 25\text{ °C}$ die Faustformel $pe \approx 16,9 \cdot Eh$ (in Volt).

Die Redoxbedingungen werden im Allgemeinen durch die Partialdrücke von Sauerstoff $p(\text{O}_2(\text{g}))$ und Wasserstoff $p(\text{H}_2(\text{g}))$ nach folgenden Reaktionen und jeweiligen Gleichgewichtskonstanten K festgelegt [Nec07]:



$$\begin{aligned} \text{mit } \log K &= 0,25 \log p(\text{O}_2(\text{g})) - \text{pH} - pe - 0,5 \log a_w & (\text{E.5}) \\ &= -20,77 \end{aligned}$$

und



$$\begin{aligned} \text{mit } \log K &= 0,5 \log p(\text{H}_2(\text{g})) + \text{pH} + pe & (\text{E.7}) \\ &= 0 \end{aligned}$$

Mit den Gleichungen (E.5) und (E.7) ergibt sich für den additiven Term ($pe + \text{pH}$):

$$(pe + \text{pH}) = -0,5 \log p(\text{H}_2(\text{g})) \quad (\text{E.8})$$

$$= 0,25 \log p(\text{O}_2(\text{g})) + 20,77 - 0,5 \log a_w \quad (\text{E.9})$$

Für die Wasseraktivität gilt $a_w = 1$. Für $p(\text{O}_2(\text{g})) = p(\text{H}_2(\text{g})) = 1\text{ bar}$ ergibt sich hiermit eine obere und untere Stabilitätsgrenze für Wasser (25 °C) von $pe = (20,77 - \text{pH})$ und $pe = -\text{pH}$. Diese beiden Stabilitätsgrenzen sind in Abbildung 2.1 als gestrichelte Linien eingezeichnet. Für Redoxpaare, bei denen der Wert ($pe + \text{pH}$) konstant ist, fällt der pe -Wert mit einer Steigung von -1 bei steigendem pH -Wert [Nec07].

Abbildungsverzeichnis

2.1	Pourbaix-Diagramm der Pu-Speziationen	8
2.2	Schematische Struktur der Plutonium-Aquoionen	9
2.3	Redox-Gleichgewichte verschiedener Oxidationsstufen von Pu in aquatischer Lösung	11
2.4	Darstellung eines EDTA-Metallion-Chelatkomplexes	14
2.5	Aufbau des Uranyl(VI)-Aquoions	15
3.1	Elektropherogramm einer Pu-Lösung	21
4.1	Jungpflanzen vor Kontaminationsbeginn	27
4.2	UV-Vis-Spektren der Pu-242-Stammlösung	30
4.3	Aufteilung der geernteten <i>S. tuberosum</i>	35
5.1	Blätter und Wurzeln der <i>P. sativum</i>	42
5.2	Nährlösungsverbrauch der <i>P. sativum</i>	43
5.3	Urangehalt in den Wurzeln und Stängeln/Blättern (<i>P. sativum</i>)	44
5.4	Gehalt verschiedener Makro- und Mikroelemente in den Wurzeln und Stängeln/Blättern (<i>P. sativum</i>)	45
5.5	Chlorophyll- und Carotinoidgehalt der Blätter (<i>P. sativum</i>)	46
5.6	Stickoxidgehalt (NO) in Wurzeln und Blättern (<i>P. sativum</i>), Epifluoreszenz	47
5.7	Wasserstoffperoxidgehalt (H ₂ O ₂) in Wurzeln und Blättern (<i>P. sativum</i>), Epifluoreszenz	47
5.8	pH- und Eh-Werte der Nährlösungen, (100 und 500 nM U)	49
5.9	Urankonzentration in der Nährlösung (<i>P. sativum</i>)	50
5.10	Urangehalt in den Wurzeln der <i>P. sativum</i> und <i>C. annuum</i>	51
5.11	Chlorophyll- und Carotinoidgehalt der Blätter (<i>P. sativum</i>)	54
5.12	Chlorophyll- und Carotinoidgehalt der Blätter (<i>C. annuum</i>)	54
5.13	Pu-Konzentration (10 ⁻⁷ M), pH- und Eh-Werte der Nährlösungen der <i>S. tuberosum</i> und <i>P. sativum</i>	56
5.14	Gemessener pH-Wert und gelöste Pu-Konzentration in einer 500 nM-Nährlösung ohne Pflanzen	57
5.15	Speziationsbestimmung der Pu(100 nM)- und Pu(500 nM)-Nährlösung vor Pflanzenkontakt mittels CE-ICP-MS	58
5.16	Pu-Speziation in der 100 nM-Nährlösung, simuliert	59

5.17	Plutoniumgehalt in den Wurzeln, Stängeln/Blättern und Knollen der <i>S. tuberosum</i> (100 und 500 M Pu)	60
5.18	Stickoxidgehalt (NO) und Wasserstoffperoxidgehalt (H ₂ O ₂) in Wurzeln und Blättern (<i>S. tuberosum</i>), Epifluoreszenz	62
5.19	Superoxidradikalgehalt (O ₂ ^{•-}) und Lipidperoxidation in Blättern (<i>S. tuberosum</i>), histochemisch	63
5.20	<i>S. tuberosum</i> -Pflanzen in Nährlösung mit Pu-238 = 10 ⁻⁹ M und EDTA = 0,1 mM	64
5.21	pH- und Eh-Werte der Nährlösungen (10 ⁻⁹ M Pu) der <i>S. tuberosum</i>	65
5.22	Gemessene Pu-Konzentration und berechnete Pu-Speziation in der 10 ⁻⁹ M-Nährlösung	67
5.23	Gemessener pH-Wert und gelöste Pu-Konzentration in einer 10 ⁻⁹ M-Nährlösung ohne Pflanzen	67
5.24	Plutoniumgehalt in den Wurzeln, Stängeln/Blättern und Knollen der <i>S. tuberosum</i>	68
B.1	Fluoreszenzspektrum der 25 µM Uran-Nährlösung	113
B.2	Fluoreszenzspektrum der Festphase der 50 µM Uran-Nährlösung	114
B.3	Fluoreszenzspektrum des Überstands der 50 µM Uran-Nährlösung	114
B.4	UV-Vis-Spektren verschiedener Pu-Oxidationsstufen	115
B.5	Wasserstoffperoxid- (H ₂ O ₂) und Superoxidradikalgehalt (O ₂ ^{•-}) in Wurzeln und Blättern (<i>P. sativum</i>), histochemisch	116
B.6	Lipidperoxidation (LP) und Wurzelzellmembran (PMI) der Wurzeln und Blätter (<i>P. sativum</i>), histochemisch	117
B.7	Makro- und Mikroelemente in verschiedenen Pflanzenteilen (<i>P. sativum</i>)	118
B.8	Makro- und Mikroelemente in Erbsenfrüchten	120
B.9	Makro- und Mikroelemente in verschiedenen Pflanzenteilen (<i>C. annuum</i>)	121
B.10	Makro- und Mikroelemente in Paprikafrüchten	123
B.11	Gehalt verschiedener Makro- und Mikroelemente in den Wurzeln und Stängeln/Blättern der <i>S. tuberosum</i>	124

Tabellenverzeichnis

2.1	Stöchiometrie und Stabilitätskonstanten verschiedener Pu-Reaktionen	12
2.2	Stöchiometrie und Gleichgewichtskonstanten einiger Pu-Komplexe mit verschiedenen Oxoanionen	13
2.3	Stöchiometrie und Gleichgewichtskonstanten der Pu-EDTA-Komplexe	14
2.4	Stöchiometrie und Gleichgewichtskonstanten einiger U-Komplexe	16
4.1	Übersicht der durchgeführten Uran-Versuchsreihen	32
4.2	Übersicht der durchgeführten Plutonium-Versuchsreihen	33
5.1	Übersicht der Fluoreszenzlinien und -lebensdauern der Proben	41
6.1	Halbwertszeiten und spezifische Aktivitäten der verwendeten Radionu- klide	78
6.2	Frisch- und Trockenmasse der geernteten Pflanzenteile (<i>P. sativum</i>)	80
6.3	Frisch- und Trockenmasse der geernteten Pflanzenteile (<i>S. tuberosum</i>)	81
6.4	Pu-Gesamtgehalt in den verschiedenen Pflanzenteilen (<i>S. tuberosum</i>)	83
6.5	Physikalische und effektive Halbwertszeiten verschiedener Pu-Isotope	85
6.6	Nuklidabhängige Aktivität in den Kartoffelknollen (<i>S. tuberosum</i>) und effektive Ingestionsdosis, isotopenanteilig	87
A.1	Nährlösungsverbrauch der <i>P. sativum</i>	95
A.2	Chlorophyll- und Carotinoidgehalt der Blätter (<i>P. sativum</i>)	95
A.3	Gehalt verschiedener Makro- und Mikroelemente in den Wurzeln und Stängeln/Blättern (<i>P. sativum</i>)	96
A.4	pH- und Eh-Werte der Nährlösungen, (100 und 500 nM U)	97
A.5	Urankonzentration in der Nährlösung (<i>P. sativum</i>)	98
A.6	Makro- und Mikroelemente in verschiedenen Pflanzenteilen (<i>P. sativum</i> , <i>C. annuum</i>)	99
A.7	Makro- und Mikroelemente in den Früchten (<i>P. sativum</i> , <i>C. annuum</i>)	102
A.8	Chlorophyll- und Carotinoidgehalt der Blätter (<i>P. sativum</i> , <i>C. annuum</i>)	103
A.9	pH-, Eh-Werte und Pu-Konz. der Nährlösungen, (100 und 500 nM Pu)	104
A.10	pH-, Eh-Werte und Pu-Konz. der Nährlösungen, (100 und 500 nM Pu)	105
A.11	pH-Werte und Pu-Konz. der Nährlösung ohne Pflanze, (500 nM Pu)	106
A.12	Pu-Gehalt, Makro- und Mikroelemente in Pflanzenteilen (<i>S. tuberosum</i>)	107
A.13	pH-, Eh-Werte und Pu-Konz. der Nährlösungen, 10^{-9} M Pu (<i>S. tuberosum</i>)	108

A.14	pH-, Eh-Werte und Pu-Konz. der Nährlösungen mit EDTA-Zusatz, 10^{-9} M Pu (<i>S. tuberosum</i>)	109
A.15	pH-Werte und Pu-Konz. der Nährlösung ohne Pflanze, (10^{-9} M Pu)	110
A.16	Pu-Gehalt in Pflanzenteilen (<i>S. tuberosum</i> , 10^{-9} M Pu)	111
C.1	Zusammensetzung der verwendeten Nährlösung	125
C.2	Isotopenzusammensetzung der Pu-242-Lösung	126
C.3	Isotopenzusammensetzung der Pu-238-Lösung	126
C.4	Dosiskoeffizienten für die Ingestion verschiedener Pu-Isotope	127
D.1	Verwendete Software	129
D.2	Technische Daten der verwendeten Kapillarelektrophorese (CE) am KIT	130
D.3	Technische Daten der verwendeten ICP-OES und ICP-MS	130

Literaturverzeichnis

- [All97] ALLEN P.G., BUCHER J.J., SHUH D.K., EDELSTEIN N.M., REICH T.: Investigation of aquo and chloro complexes of UO_2^{2+} , NpO_2^+ , Np^{4+} , and Pu^{3+} by X-ray absorption fine structure spectroscopy. In: *Inorg. Chem.* 36(21) (1997), S. 4676–4683
- [Arn49] ARNON D.I.: Coppen enzyme in isolated chloroplast polyphenol oxidase in *Beta vulgaris*. In: *Plant Physiol* 24 (1949), S. 1–15
- [AVV12] AVV: *Allgemeine Verwaltungsvorschrift zu § 47 Strahlenschutzverordnung: Ermittlung der Strahlenexposition durch die Ableitung radioaktiver Stoffe aus Anlagen oder Einrichtungen*. 28. August 2012
- [Ban06] BANIK, N.: Speciation of Tetravalent Plutonium in Contact with Humic Substances and Kaolinite under Environmental Conditions. In: *Doktorarbeit im Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften, Johannes Gutenberg-Universität Mainz* (2006)
- [Bes08] BESSON-BARD A., PUGIN A., WENDEHENNE D.: New Insights into Nitric Oxide Signaling in Plants. In: *Annu. Rev. Plant Biol.* 59 (2008), S. 21–39
- [Bis09] BISINGER, T.: Bestimmung von Plutonium-Isotopen in der Umwelt mittels Alphaspektrometrie und AMS. In: *Doktorarbeit an der Leibniz Universität Hannover* (2009)
- [Bon07] BONHOURE I., MECA S., MARTI V., DE PABLO J., CORTINA J.L.: A new time-resolved laser-induced fluorescence spectrometry (TRLFS) data acquisition procedure applied to the uranyl-phosphate system. In: *Radiochim. Acta* 95 (2007), S. 165–172
- [Bou04] BOUKHALFA H., REILLY S.D., SMITH W.H., NEU M.P.: EDTA and Mixed-Ligand Complexes of Tetravalent and Trivalent Plutonium. In: *Inorg.Chem.* 43 (2004), S. 5816–5823
- [Bür07] BÜRGER S., BANIK N.L., BUDA R.A., KRATZ J.V., ET AL.: Speciation of the oxidation states of plutonium in aqueous solutions by UV/Vis spectroscopy, CE-ICP-MS and CE-RIMS. In: *Radiochim. Acta* 95 (2007), S. 433–438
- [Bra02] BRACHMANN A., GEIPEL G., BERNHARD G., NITSCHKE H.: Study of ura-

- nyl(VI) malonate complexation by time resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). In: *Radiochim. Acta* 90 (2002), S. 147–153
- [Bre06] BRENDLER V., SACHS S.: Aqueous U(VI) hydrolysis species characterized by TRLFS. In: *IRC Annual Report FZD-459* (2006), S. 13
- [Bun01] BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ: Teil II: Dosiskoeffizienten bei innerer Strahlenexposition für Einzelpersonen der Bevölkerung. In: *Dosiskoeffizienten bei äußerer und innerer Strahlenexposition* (28.08.2001)
- [Bun15a] BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ (BFS), BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (BMU): Umweltra dioaktivität und Strahlenbelastung im Jahr 2013: Unterrichtung durch die Bundesregierung, Parlamentsbericht 2013. (24.07.2015)
- [Bun15b] BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG UND LANDWIRTSCHAFT (Hrsg.): *Statistisches Jahrbuch über Ernährung und Forsten der Bundesrepublik Deutschland*. Landwirtschaftsverlag Münster, 2015
- [Cau73] CAUCHETIER P., GUICHARD C.: Etude électrochimique et spectrophotométrique des complexes des ions du plutonium avec l'edta. Première partie: plutonium(III) et (IV). In: *Radiochim. Acta* 19 (1973), S. 137–146
- [Che05] CHERIAN S., OLIVEIRA M.M.: Transgenic plants in phytoremediation: recent advances and new possibilities. In: *Environ Sci Technol* 39 (2005), S. 9377–9390
- [Cho03] CHOPPIN, G. R.: Actinide speciation in the environment. In: *Radiochim. Acta* 91 (2003), S. 645–649
- [Cie04] CIERJACKS A., ALBERS B. ; BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT, ARBEITSGRUPPE RS I 1 (Hrsg.): *Zusammenstellung und Auswertung von radioökologischen Messdaten zum Transfer Boden/Pflanze unter Berücksichtigung der lokalen Variabilität in Deutschland, Abschlussbericht StSch 4222*. BMU – 2004-642, 2004
- [Cla00] CLARKE A., DESIKAN R., HURST R.D., HANCOCK J.T., NEILL S.J.: NO way back: nitric oxide and programmed cell death in *Arabidopsis thaliana* suspension cultures. In: *The Plant Journal* 24 (2000), S. 667–677
- [Cla10] CLARK D.L., HECKER S.S., JARVINEN G.D., NEU M.P. ; MORSS, L. (Hrsg.) ; EDELSTEIN, N. (Hrsg.) ; FUGER, J. (Hrsg.): *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Bd. 2. 4th Edition. Springer, 2010
- [Con04] CONRADSON S.D., ABNEY K.D., BEGG B.D., ET AL.: Higher order specia-

- tion effects on plutonium L-3 X-ray absorption near edge spectra. In: *Inorg. Chem.* 43(1) (2004), S. 116–131
- [Cor08] CORPAS F.J., CHAKI M., FERNÁNDEZ-OCAÑA A., VALDERRAMA R., PALMA J.M., ET AL.: Metabolism of Reactive Nitrogen Species in Pea Plants Under Abiotic Stress Conditions. In: *Plant Cell Physiol* 49(11) (2008), S. 1711–1722
- [Cor11] CORPAS F.J., LETERRIER M., VALDERRAMA R., AIRAKI M, CHAKI M, ET AL.: Nitric oxide imbalance provokes a nitrosative response in plants under abiotic stress. In: *Plant Science* 181 (2011), S. 604–611
- [Del98] DELLEDONNE M., XIA Y., DIXON R.A., LAMB C.: Nitric oxide functions as a signal in plant disease resistance. In: *Nature* 394 (1998), S. 585–588
- [DY56] DUXBURY, A.C. ; YENTSCH, C.S.: Plankton pigment nomographs. In: *J. Marine Res* 15 (1956), S. 92–101
- [Ebb98] EBBS S.D, BRADY D.J., KOCHIAN L.V: Role of uranium speciation in the uptake and translocation of uranium by plants. In: *Journal of Experimental Botany* 49 (1998), Nr. 324, S. 1183–1190
- [Eli95] ELIET V., BIDOGLIO G., OMENETTO N., PARMA L., GRENTHE I.: Characterisation of hydroxide complexes of uranium(VI) by time-resolved fluorescence spectroscopy. In: *J. Chem. Soc.* 91 (1995), S. 2275–2285
- [ENT14] ENTRIA: Memorandum zur Entsorgung hochradioaktiver Reststoffe. (K.J. Röhlig et al., Hannover, 2014)
- [Fod96] FODOR F., SÁRVÁRI É., LÁNG F., SZIGETI Z., CSEH E.: Effects of Pb and Cd on cucumber depending on the Fe-complex in the culture solution. In: *J. Plant Physiol.* 148 (1996), S. 434–439
- [Gei96] GEIPEL G., BRACHMANN A. BRENDLER V., BERNHARD G., NITSCHKE H.: Uranium(VI) Sulfate Complexation Studied by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS). In: *Radiochimica Acta* 75 (1996), S. 199–204
- [Gei00] GEIPEL G., BERNHARD G., RUTSCH M., BRENDLER V., NITSCHKE H.: Spectroscopic properties of uranium(VI) minerals studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). In: *Radiochim. Acta* 88 (2000), S. 757–762
- [Ger95] GERKE J.: *Chemische Prozesse der Nährstoffmobilisierung in der Rhizosphäre und ihre Bedeutung für den Übergang vom Boden in die Pflanze.* Cuvillier Verlag Göttingen, 1995

- [Gün02] GÜNTHER A., BERNHARD G., GEIPEL G., ROSSBERG A., REICH T. ; MERKEL B.J. ET AL. (Hrsg.): *Uranium speciation in plants*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002
- [Gow09] GOWARIKER V., KRISHNAMURTHY V.N., GOWARIKER S., DHANORKAR M., PARANJAPE K.: *The Fertilizer Encyclopedia*. John Wiley & Sons, Inc., 2009
- [Gra00] GRANT J.J., LOAKE G.J.: Role of Reactive Oxygen Intermediates and Cognate Redox Signaling in Disease Resistance. In: *Plant Physiology* 124 (2000), S. 21–29
- [Gra15] GRASER C.-H., BANIK N., BENDER K. A., LAGOS M., ET AL.: Sensitive Redox Speciation of Iron, Neptunium and Plutonium by Capillary Electrophoresis hyphenated to Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry. In: *Anal. Chem.* 87(19) (2015), S. 9786–9794
- [Gre10] GRENTHE I., DROZDZYNSKI J., FUJINO T., BUCK E.C., ET AL. ; MORSS, L. (Hrsg.) ; EDELSTEIN, N. (Hrsg.) ; FUGER, J. (Hrsg.): *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Bd. 1. 4th Edition. Springer, 2010
- [GRS11] GRS, ISTECH, NSE, PEIFFER F., ET AL. ; GESELLSCHAFT FÜR ANLAGEN- UND REAKTORSICHERHEIT (Hrsg.): *Anhang GRS-278, Abfallspezifikation und Mengengerüst*. 2011
- [Gui03] GUILLAUMONT R. (CHAIR), FANGHÄNEL T., FUGER J., GRENTHE I., NECK V., PALMER D.A., RAND M.H.: *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*. Chemical Thermodynamics Series Volume 5., OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, 2003
- [Gup12] GUPTA D.K., SANDALIO L.M. (Hrsg.): *Metal Toxicity in Plants: Perception, Signaling and Remediation*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012
- [Gup13a] GUPTA D.K., HUANG H.G., NICOLOSO F.T., SCHETINGER M.R., ET AL.: Effect of Hg, As and Pb on biomass production, photosynthetic rate, nutrients uptake and phytochelatin induction in *Pfaffia glomerata*. In: *Ecotoxicology* 22 (2013), S. 1403–1412
- [Gup13b] GUPTA D.K., INOUE M., RODRÍGUEZ-SERRANO M., ROMERO-PUERTA M.C., SANDALIO L.M.: Oxidative stress and arsenid toxicity: Role of NADPH oxidases. In: *Chemosphere* 90 (2013), S. 1987–1996
- [Gup16] GUPTA D.K., TAWUSSI F., HAMANN L., WALTHER C.: Moderate Uranium Disturbs the Nutritional Status and Induces an Oxidative Stress in *Pisum sativum* L. In: *Journal of Plant Physiology & Pathology* 4:1 (2016)

- [Hal15] HALLIWELL B., GUTTERIDGE J.M.C.: *Free Radicals in Biology and Medicine*. 5th. Oxford University Press, 2015
- [Has00] HASCHKE J.M., ALLEN T.H., MORALES L.A.: Reaction of Plutonium Dioxide with Water: Formation and Properties of PuO_{2+x} . In: *Science* 287 (2000), S. 285–287
- [Has01] HASCHKE J.M., ALLEN T.H., MORALES L.A.: Reactions of plutonium dioxide with water and hydrogen-oxygen mixtures: Mechanisms for corrosion of uranium and plutonium. In: *Journal of Alloys and Compounds* 314 (2001), S. 78–91
- [Has02a] HASCHKE J.M., ALLEN T.H.: Equilibrium and thermodynamic properties of the PuO_{2+x} solid solution. In: *Journal of Alloys and Compounds* 336 (2002), S. 124–131
- [Has02b] HASCHKE J.M., OVERSBY V.M.: Plutonium chemistry: a synthesis of experimental data and a quantitative model for plutonium oxide solubility. In: *Journal of Nuclear Materials* 305 (2002), S. 187–201
- [Hec00] HECKER S.: Plutonium - An element at odds with itself. In: *Los Alamos Science* 26 (2000)
- [Hor15] HOREMANS N., VAN HEES M., VAN HOECK A., SAENEN E., ET AL.: Uranium and cadmium provoke different oxidative stress responses in *Lemna minor* L. In: *Plant Biology* 17 (2015), S. 91–100
- [Hum05] HUMMEL W. (CHAIR), ANDEREGG G., PUIGDUMENECH I., RAO L. TOCHIYAMA O.: *Chemical Thermodynamics of Compounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with Selected Organic Ligands*. Chemical Thermodynamics Series Volume 9., OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, 2005
- [IAE09] IAEA: Quantification of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments for Radiological Assessments. In: *IAEA-TECDOC-1616* (2009), S. 129
- [Jab96] JABS T., DIETRICH R.A., DANGL J.L.: Initiation of runaway cell death in an Arabidopsis mutant by extracellular superoxide. In: *Science* 273 (1996), S. 1853–1856
- [Jai97] JAIN G.S., AERY N.C.: Effect of uranium addition on certain biochemical constituents and uranium accumulation in wheat. In: *Biol. Bratisl.* 52 (1997), S. 599–604
- [Koe15] KOELZER W.: *Lexikon zur Kernenergie*. KIT Scientific Publishing, 2015

- [Lak99] LAKOWICZ J. R.: *Principles of fluorescence spectroscopy*. Kluwer, New York, 1999
- [Lee02] LEE J.H., HOSSNER L.R., ATTREP JR. M., KUNG K.S.: Uptake and translocation of plutonium in two plant species using hydroponics. In: *Environmental Pollution* 117 (2002), S. 61–68
- [Lee06] LEE M.H., PARK Y.J., KIM W.H.: Absorption spectroscopy properties for Pu(III, IV and VI) in nitric and hydrochloric acid media. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 273 (2006), S. 375–382
- [Leh11] LEHTO J., HOU X.: *Chemistry and Analysis of Radionuclides*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany., 2011
- [Lem01] LEMIRE R.J., FUGER J., SPAHIU K., NITSCHKE H., ULLMAN W.J., ET AL. ; OECD NUCLEAR ENERGY AGENCY, Data B. (Hrsg.): *Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium*. 2001
- [Let12] LETERRIER M., AIRAKI M., PALMA J.M., CHAKI M., BARROSO J.B., CORPAS F.J.: Arsenic triggers the nitric oxide (NO) and S-nitrosoglutathione (GSNO) metabolism in Arabidopsis. In: *Environmental Pollution* 166 (2012), S. 136–143
- [Lie91] LIESER, K.H.: *Einführung in die Kernchemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 3. Auflage, 1991
- [Mac01] MACFARLANE G.R., BURCHETT M.D.: Photosynthetic Pigments and Peroxidase Activity as Indicators of Heavy Metal Stress in the Grey Mangrove, *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. In: *Marine Pollution Bulletin* 42 (2001), S. 233–240
- [Mar12] MARGILL J., PFENNIG G., DREHER R., SÓTI Z.: *Karlsruher Nuklidkarte*. 8. Auflage. 2012
- [Min08] MINISTRY OF UKRAINE OF EMERGENCIES AND AFFAIRS OF POPULATION PROTECTION FROM THE CONSEQUENCES OF CHERNOBYL CATASTROPHE, INTELLIGENCE SYSTEMS GEO, LTD. ; KHOLOSHA V.I. ET AL. (Hrsg.): *Atlas – Ukraine Radioactive contamination*. S. 22, 2008
- [Nag10] NAGAJYOTI P.C., LEE K.D., SREEKANTH T.V.M.: Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. In: *Environmental Chemistry Letters* 8 (2010), S. 199–216
- [Nec07] NECK V., ALTMAIER M., SEIBERT A., YUN J.I., MARQUARDT C.M., FANGHÄNEL T.: Solubility and redox reactions of Pu(IV) hydrous oxide: Evidence for the formation of $\text{PuO}_{2+x}(\text{s}, \text{hyd})$. In: *Radiochim. Acta* 95 (2007), S. 139–207

- [Nei08] NEILL S., BRIGHT J., DESIKAN R., HANCOCK J., HARRISON J., ET AL.: Nitric oxide evolution and perception. In: *Journal of Experimental Botany* 59 (2008), S. 25–35
- [Neu02] NEU M.P., RUGGIERO C.E., FRANCIS A.J. ; HOFFMAN, D. (Hrsg.): *Bioinorganic Chemistry of Plutonium and Interactions of Plutonium with Microorganisms and Plants*. Advances in Plutonium Chemistry 1967-2000, American Nuclear Society, 2002
- [Nöl02] NÖLTE J.: *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker: Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002
- [Ovi03] OVIEDO C., RODRÍGUEZ J.: EDTA: The chelating agent under environmental scrutiny. In: *Quim. Nova* 26 (2003), Nr. 6, S. 901–905
- [Owe96] OWEN, T.: *Fundamentals of UV-visible spectroscopy*. Hewlett-Packard Company, 1996
- [Par13] PARKHURST D.L., APPELO C.A.J.: *Description of input and examples for PHREEQC version 3 – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, 2013
- [Päi02] PÄIVÖKE, A.E.A.: Soil lead alters phytase activity and mineral nutrient balance of *Pisum sativum*. In: *Environmental and Experimental Botany* 48 (2002), S. 61–73
- [Poi12] POINSSOT C., GECKEIS H.: *Overview of radionuclide behaviour in the natural environment*. Radionuclide behaviour in the natural environment, Woodhead Publishing United, 2012
- [Pol03] POLLYCOVE M., FEINENDEGEN L.E.: Radiation-induced versus endogenous DNA damage: possible effect of inducible protective responses in mitigating endogenous damage. In: *Hum Exp Toxicol.* 22 (2003), S. 290–306
- [Rai84] RAI D.: Solubility Product of Pu(IV) Hydrous Oxide and Equilibrium Constants of Pu(IV)/Pu(V), Pu(IV)/Pu(VI), and Pu(V)/Pu(VI) couples. In: *Radiochim. Acta* 35 (1984), Nr. 97
- [Ram01] RAMASWAMI A., CARR P., BURKHARDT M.: Plant-Uptake of Uranium: Hydroponic and Soil System Studies. In: *International Journal of Phytoremediation* 3 (2001), Nr. 2, S. 189–201
- [Reb74] REBECHINI H.M., HANZELY L.: Lead-induced ultrastructural changes in chloroplasts of the hydrophyte *Ceratophyllum demersum*. In: *Zeitschrift für Pflanzenphysiologie* 73 (1974), S. 377–386

- [Rie90] RIEDEL E.: *Allgemeine und Anorganische Chemie*. 5. Auflage. Walter de Gruyter, 1990
- [Rod06] RODRÍGUEZ-SERRANO M., ROMERO-PUERTAS M.C., ZABALZA A., CORPAS F.J., GÓMEZ M., ET AL.: Cadmium effect on oxidative metabolism of pea (*Pisum sativum* L.) roots. Imaging of reactive oxygen species and nitric oxide accumulation in vivo. In: *Plant Cell Environ.* 29 (2006), S. 1532–1544
- [Rom12] ROMERO-PUERTAS M.C., ORTEGA-GALISTEO A.P., RODRÍGUEZ-SERRANO M., SANDALIO L.M. ; GUPTA D.K., SANDALIO L.M. (Hrsg.): *Insights into Cadmium Toxicity: Reactive Oxygen and Nitrogen Species Function*. Metal Toxicity in Plants: Perception, Signaling and Remediation. Springer, Heidelberg, 2012
- [Run00] RUNDE W.: The Chemical Interactions of Actinides in the Environment. In: *Los Alamos Science* 26 (2000), S. 392–411
- [Sac07] SACHS S., BRENDLER V., GEIPEL G.: Uranium(VI) complexation by humic acid under neutral pH conditions studied by laser-induced fluorescence spectroscopy. In: *Radiochim. Acta* 95 (2007), S. 103–110
- [Sae13] SAENEN E., HOREMANS N., VANHOUDT N., VANDENHOVE H., BIERMANS GEERT, ET AL.: Effects of pH on uranium uptake and oxidative stress responses induced in *Arabidopsis thaliana*. In: *Environ Toxicol Chem* 32 (2013), S. 2125–2133
- [Sch13] SCHNEIDER S.: Untersuchung von Bodenproben aus Fukushima in Bezug auf Pu Isotopenverteilung mittels AMS. In: *Masterarbeit am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, Leibniz Universität Hannover* (2013)
- [Sha05] SHARMA P., DUBEY R.S.: Lead toxicity in plants. In: *Braz. J. Plant Physiol.* 17(1) (2005), S. 35–52
- [Sig13] SIGNORELLI S., CORPAS F.J., BORSANI O., BARROSO J.B., MONZA J.: Water stress induces a differential and spatially distributed nitro-oxidative stress response in roots and leaves of *Lotus japonicus*. In: *Plant Science* 201-202 (2013), S. 137–146
- [Sin05] SINGH S., MALHOTRA R., BAJWA B.S.: Uranium uptake studies in some plants. In: *Radiation Measurements* 40 (2005), S. 666–669
- [Sin09] SINGH H.P., KAUR S., BATISH D.R., SHARMA V.P., SHARMA N., KOHLI R.K.: Nitric oxide alleviates arsenic toxicity by reducing oxidative damage in the roots of *Oryza sativa* (rice). In: *Nitric Oxide* 20 (2009), S. 289–297

- [Smy96] SMYTH W.F.: *Analytical Chemistry of Complex Matrices*. Wiley & Teubner, 1996
- [Sta07] STACEY W.M.: *Nuclear Reactor Physics*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007
- [Sta13] Gesetz zur Suche und Auswahl eines Standortes für ein Endlager für Wärme entwickelnde radioaktive Abfälle (Standortauswahlgesetz – Stand-AG). (23.07.2013). <https://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/standag/gesamt.pdf>
- [Ste12] STEPPERT, M.: Massenspektrometrische Untersuchungen des Komplexeungsverhaltens von Actinid-Ionen in Lösung. In: *Dissertation am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der Johannes Gutenberg-Universität Mainz* (2012)
- [Str12] Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen (Strahlenschutzverordnung - StrlSchV). (24. Februar 2012). http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/strlschv_2001/gesamt.pdf
- [Tak04] TAKÁTS Z., WISEMAN J.M., GOLOGAN B., COOKS R.G.: Mass Spectrometry Sampling Under Ambient Conditions with Desorption Electrospray Ionization. In: *Science* 306 (2004), S. 471–473
- [Tan07] TANYOLAC D., EKMEKCI Y., ÜNALAN S.: Changes in photochemical and antioxidant enzyme activities in maize (*Zea mays* L.) leaves exposed to excess copper. In: *Chemosphere* 67 (2007), S. 89–98
- [Taw12] TAWUSSI F.: Gammaspectrometrische Untersuchung von Umweltproben – Von der natürlichen Radioaktivität bis zum Fallout von Fukushima. In: *Masterarbeit am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, Leibniz Universität Hannover* (2012)
- [Taw16] TAWUSSI F., PÖNITZ E. ; SMEDDINCK U., KUPPLER S., CHAUDRY S. (Hrsg.): *Schutz vor ionisierender Strahlung – Ein Einblick in die Disziplin und interdisziplinäre Verknüpfungspunkte*. Inter- und Transdisziplinarität bei der Entsorgung radioaktiver Reststoffe, Springer Vieweg, 2016
- [Tho97] THORDAL-CHRISTENSEN H., ZHANG Z., WEI Y., COLLINGE D.B.: Subcellular localization of H₂O₂ in plants. H₂O₂ accumulation in papillae and hypersensitive response during the barley-powdery mildew interaction. In: *The Plant Journal* 11 (1997), S. 1187–1194
- [Tho09] THOMPSON S.W., MOLZ F.J., FJELD R.A., KAPLAN D.I.: Plutonium velo-

- city in *Zea mays* (corn) and implications for plant uptake of Pu in the root zone. In: *J Radioanal Nucl Chem* 282 (2009), S. 439–442
- [Tho13] THOMAS, R.: *Practical Guide to ICP-MS – A Tutorial for Beginners*. CRC Press, 2013
- [Van06] VANDENHOVE H., CUYPERS A., VAN HEES M., KOPPEN G., WANNIJN J.: Oxidative stress reactions induced in beans (*Phaseolus vulgaris*) following exposure to uranium. In: *Plant Physiology and Biochemistry* 44 (2006), S. 795–805
- [Van08] VANHOUDT N., VANDENHOVE H., SMEETS K., REMANS T., VAN HEES M., ET AL.: Effects of uranium and phosphate concentrations on oxidative stress related responses induced in *Arabidopsis thaliana*. In: *Plant Physiol Biochem.* 46(11) (2008), S. 987–996
- [Van11] VANHOUDT N., VANDENHOVE H., HOREMANS N., MARTINEZ BELLO D., VAN HEES M., ET AL.: Uranium Induced Effects on Development and Mineral Nutrition of *Arabidopsis Thaliana*. In: *Journal of Plant Nutrition* 34 (2011), S. 1940–1956
- [Ver90] VERKLEIJ J.A.C., SCHAT H. ; A.J., Shaw (Hrsg.): *Mechanism of metal tolerance in higher plants*. Heavy Metal Tolerance in Plants: Evolutionary Aspects, CRC Press, 1990
- [Váz87] VÁZQUEZ M.D., POSCHENRIEDER CH., BARCELÓ J.: Chromium VI Induced Structural and Ultrastructural Changes in Bush Bean Plants (*Phaseolus vulgaris* L.). In: *Annals of Botany* 59 (1987), S. 427–438
- [Wal08] WALTHER, C.: From Hydrolysis to the Formation of Colloids - Polymerization of Tetravalent Actinide Ions. In: *Wissenschaftliche Berichte, FZKA 7442, Forschungszentrum Karlsruhe* (2008)
- [Wel07] WELLMAN D.M., GUNDERSON K.M., ICENHOWER J.P., FORRESTER S.W.: Dissolution kinetics of synthetic and natural meta-autunite minerals, $X_{3-n}^{(n)+} [(UO_2)(PO_4)]_2 \cdot xH_2O$, under acidic conditions. In: *Geochem. Geophys. Geosyst.* 8 (11) (2007)
- [Wie13] WIECHEN A., RÜHLE H., VOGL K.: Bestimmung der massebezogenen Aktivität von Radionukliden. In: *Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“*, Äquival/Massakt (2013)
- [Wik16] WIKIPEDIA: *Chelatkomplexe* – Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. 2016. – Online; Stand: 1. November 2016

- [Yam01] YAMAMOTO Y., KOBAYASHI Y., MATSUMOTO H.: Lipid Peroxidation Is an Early Symptom Triggered by Aluminum, But Not the Primary Cause of Elongation Inhibition in Pea Roots. In: *Plant Physiology* 125 (2001), S. 199–208

Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei einigen Menschen bedanken:

Vielen Dank an Prof. Dr. Clemens Walther für die Ermöglichung dieser Arbeit, die Hilfsbereitschaft und die vielen guten Ratschläge und konstruktiven Kommentare.

Vielen Dank an Prof. Dr. Georg Steinhauser für die Übernahme des Korreferats.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Stefan Bister für die jahrelange, umfassende Unterstützung in allen Arbeitsbereichen, insbesondere für die intensive, fachliche Betreuung der Labortätigkeiten, die Organisation der α -spektrometrischen Messungen und die hilfreichen Hinweise und motivierenden Worte beim Verfassen der Arbeit.

Vielen Dank an Dr. Dharmendra K. Gupta für die unterstützende Hilfe bei der Aufzucht der Pflanzen sowie bei der Bestimmung der oxidativen Stressparameter.

Mein Dank gilt Dr. Michael Steppert für die Betreuung bei der Aufbereitung der Radionuklide, der Messungen mit der TRLFS und die fachlichen Ratschläge.

Vielen Dank an Stephanie Schneider für die große Unterstützung bei der Herstellung der α -Messpräparate und für das harmonische Klima während der Bürotätigkeiten.

Ich bedanke mich bei Dr. Erik Pönitz für die vielen nützlichen Hinweise und die konstruktive Zusammenarbeit beim Buchartikel.

Zudem bin ich folgenden Personen dankbar für die unterstützende Hilfe bei Messungen und Berechnungen: Alex Hölzer (ICP-MS, ICP-OES), Elena Mühr-Ebert (Speziationsberechnung), Linda Hamann (Epifluoreszenzmikroskopie), Peter Brozynski (α -Spektrometrie) und Dr. Nidhu Banik (CE-ICP-MS).

Mein besonderer Dank gilt meinen Kommilitonen, die mich durch das gesamte Studium begleitet haben, insbesondere Freddie, Dani, Kais, Vitali, Julian, Olaf und Dennis, sowie Ramona und meiner Familie für den starken Rückhalt und die große Unterstützung während der Promotionszeit.

Abschließend bedanke ich mich bei allen Mitwirkenden von ENTRIA für die interessanten Sitzungen und Gespräche sowie bei allen Mitarbeitern des IRS für die jahrelange Unterstützung.

Wissenschaftlicher Werdegang (Frank Tawussi)

Studium

- 10/2007 – 09/2010 Bachelorstudium Physik an der Leibniz Universität Hannover
05/2010 – 09/2010 Bachelorarbeit am Institut für Festkörperphysik unter Anleitung von Prof. Dr. M. Oestreich
„Vorbereitende Messungen für eine Spinrauschspektroskopie an niedrig dotiertem Galliumarsenid“
- 10/2010 – 09/2012 Masterstudium Physik an der Leibniz Universität Hannover
10/2011 – 09/2012 Masterarbeit am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz unter Anleitung von Prof. Dr. R. Michel
„Gammaspektrometrische Untersuchung von Umweltproben – Von der natürlichen Radioaktivität bis zum Fallout von Fukushima“
- Seit 01/2013 Promotion Physik an der Leibniz Universität Hannover
Doktorarbeit am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz unter Anleitung von Prof. Dr. C. Walther
„Einfluss der Speziation auf die Radionuklidaufnahme von Pflanzen“

Sonstiges

- 04/2009 – 03/2010 Gewählter Vertreter der Fachschaft Mathematik/Physik im Studentischen Rat (Leibniz Universität Hannover)
- 04/2009 – 03/2014 Gewähltes Mitglied im Fakultätsfachschaftsrat Mathematik/Physik
- 11/2012 – 12/2016 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Leibniz Universität Hannover, Institut für Radioökologie und Strahlenschutz:
– Organisation und Leitung des Tutoriums zur Vorlesung „Kernphysikalische und kernchemische Grundlagen des Strahlenschutzes und der Radioökologie“ (WS 2014/15)
– Betreuung von Forschungspraktikanten, Bachelor- und Masterstudenten im Bereich γ -Spektrometrie
- 01/2013 – 12/2016 Projektbearbeiter der Forschungsplattform ENTRIA (Entsorgungsoptionen für radioaktive Reststoffe: Interdisziplinäre Analysen und Entwicklung von Bewertungsgrundlagen)

Publikationsliste

- Tawussi, F.; Pönitz, E.: Schutz vor ionisierender Strahlung – Ein Einblick in die Disziplin und interdisziplinäre Verknüpfungspunkte, *Inter- und Transdisziplinarität bei der Entsorgung radioaktiver Reststoffe*; Smeddinck, U., Kuppler, S., Chaudry, S. (Hrsg.), Springer Vieweg Wiesbaden, 2016
- Gupta, D.K.; Tawussi, F.; Hamann, L.; Walther, C.: Moderate Uranium Disturbs the Nutritional Status and Induces an Oxidative Stress in *Pisum sativum* L., *Journal of Plant Physiology and Pathology* 4:1, 2016
- Tawussi, F.: Gammaskpektrometrische Untersuchung von Umweltproben – Von der natürlichen Radioaktivität bis zum Fallout von Fukushima, *Masterarbeit am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, Leibniz Universität Hannover*, 2012
- Tawussi, F.: Vorbereitende Messungen für eine Spinrauschspektroskopie an niedrig dotiertem Galliumarsenid, *Bachelorarbeit am Institut für Festkörperphysik, Leibniz Universität Hannover*, 2010

Vorträge & Poster

- Einfluss der Speziation auf die Radionuklidaufnahme von Pflanzen im Hinblick auf verschiedene Szenarien, ENTRIA-Transversalprojekt(TP4)-Treffen, Delémont/St.Ursanne (CH) (07.-08.04.2016)
- Einfluss der Speziation auf die Radionuklidaufnahme von Pflanzen (Postervortrag), ENTRIA-Jahresversammlung, Braunschweig (04.-06.11.2015)
- Einfluss der Radionuklidspeziation auf die Plutonium-Aufnahme von Nutzpflanzen, Doktoranden-Kolloquium ENTRIA, Braunschweig (08.10.2015)
- Problematik bei der Entsorgung radioaktiver Reststoffe (Postervortrag), „Markt der Möglichkeiten“, Schillerschule Hannover (24.07.2014)
- Grundlagen zum Strahlenschutz: Natürliche und künstliche Strahlenexposition und ihre biologische Strahlenwirkung, AP-Bearbeitertreffen ENTRIA, Goslar (20.03.2014)
- Einführung in das Arbeitspaket 3.4.6: Einfluss der Radionuklidspeziation auf Transferfaktoren, Kick-Off-Meeting ENTRIA, Goslar (25.03.2013)

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die zitierten Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Hannover, den 05.12.2016

Frank Tawussi