

# 4 RINGVERSUCH ROHMILCH

R. Hartmann, D. Tait, G. Haase

Max Rubner-Institut, Institut für Sicherheit und Qualität bei Milch und Fisch  
Leitstelle für Boden, Bewuchs, Futtermittel und Nahrungsmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft

Im Jahr 2008 wurde ein Ringversuch zur Bestimmung von Radionukliden in Rohmilch mit den amtlichen Messstellen der Länder in Zusammenarbeit mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) durchgeführt. Zu Vergleichszwecken wurden ebenfalls Laboratorien aus der Industrie und Forschung sowie aus dem europäischen Ausland zur Teilnahme eingeladen. Rohmilch wurde als Probenmaterial gewählt, da sie ein wichtiges Grundnahrungsmittel und ein Indikatormedium für Umweltkontaminationen mit bestimmten Radionukliden darstellt. Der Rohmilch wurden Radionuklide zugesetzt, die bei Kontamination mit frischem nuklearen Fallout für die Milch relevant sind. Dies waren die künstlichen Radionuklide  $^{89}\text{Sr}$  und  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  sowie  $^{137}\text{Cs}$ . Zusätzlich war das natürliche  $^{40}\text{K}$  zu bestimmen. Die Ermittlung der Referenzwerte wurde durch die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig durchgeführt.

Es nahmen 58 deutsche und 15 Laboratorien aus benachbarten Ländern (5 aus Großbritannien, jeweils 3 aus der Schweiz und den Niederlanden, sowie jeweils 1 aus Frankreich, Italien, Luxemburg und Österreich) teil. Die Teilnehmer aus Deutschland waren fünfunddreißig amtliche Messstellen der Länder, fünf Leitstellen des Bundes, zwei Kernkraftwerke, neun private Firmen, vier Hochschulen, zwei Forschungsinstitute und ein Verein.

## Probenmaterial

### Herstellung, Versand und Nuklidzusammensetzung

Als Probenmaterial wurde frische, am Morgen der Probenherstellung ermolkene Rohmilch von der Versuchsstation des MRI in Schödtbek bei Kiel zur Verfügung gestellt. Die Rohmilch wurde im Labor mit wässriger Natriumazid-Lösung (0,018% der Gesamtprobe) konserviert und unter Rühren auf 20°C erwärmt. Die Rohmilch zeigte zum Zeitpunkt der Abfüllung keine Aufrahmung.

In einen 1 Liter-Messkolben wurden geträgerte Aktivitätsnormale der Radionuklide  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  und  $^{137}\text{Cs}$  in wässriger Lösung pipettiert. Alle Aktivitätsnormale sind rückführbar auf Normale der PTB. Anschließend wurde mit Magermilch auf 1 Liter aufgefüllt. Der pH-Wert der Dotierlösung war ca. 7,0.

Die Zugabe der Probenbestandteile in den Probenbehälter (eine 1 Liter-Kunststoffflasche) erfolgte auf einer Oberschaligen Waage (geschätzte erweiterte Unsicherheit ( $k=2$ ) kleiner 0,2%). Zuerst wurde ein Aliquot der Dotierlösung (8,0 ml) mit Pipette überführt. Anschließend wurde ca. 1200 g der Rohmilch eingewogen.

Nach Verpackung der Probenbehälter erfolgte der Versand per Hermes Logistik GmbH (Inland) bzw. mit der Deutschen Post AG (Ausland).

Die von der Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig ermittelten Referenzwerte für die Aktivitätskonzentrationen der Radionuklide in den Proben sind in [Tabelle 4.1](#) zusammengefasst.

**Tabelle 4.1**  
PTB-Referenzwerte  $\pm$  erweiterte Messunsicherheit

Nuklid	Aktivitätskonzentration $\pm$ 2U [Bq/l]
$^{40}\text{K}$	50,7 $\pm$ 1,6
$^{89}\text{Sr}$	19,2 $\pm$ 1,0
$^{90}\text{Sr}$	4,8 $\pm$ 0,2
$^{131}\text{I}$	272 $\pm$ 9
$^{134}\text{Cs}$	18,2 $\pm$ 0,6
$^{137}\text{Cs}$	4,93 $\pm$ 0,15

[Abbildung 4.1](#) zeigt das Gammaskpektrum der Ringversuchprobe. Deutlich erkennbar sind u. a. die Photopeaks des  $^{40}\text{K}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  und  $^{137}\text{Cs}$ , des  $^{131}\text{I}$ , der Summationspeak des  $^{134}\text{Cs}$ , der aus Koinzidenz der 605- und 796-keV-Quanten resultiert, sowie einige Untergrundpeaks v.a. des  $^{214}\text{Bi}$  und des  $^{214}\text{Pb}$ .

## Ergebnisse

### Auswertung und Ergebnisübersicht

Die Auswertung des Ringversuchs erfolgte gemäß dem folgenden Schema: (i) Datentransformation; (ii) Ausreißerelimination, bis alle Werte innerhalb 2,58s um den Referenzwert lagen; (iii) Berechnung der Ringversuchergebnisse nach DIN ISO 5725 [27] und DIN 38402-42 [28]; (iv) Berechnung der z-scores nach ISO Guide 43-1 [29, 30].

[Tabelle 4.2](#) fasst die wesentlichen Ergebnisse zusammen.

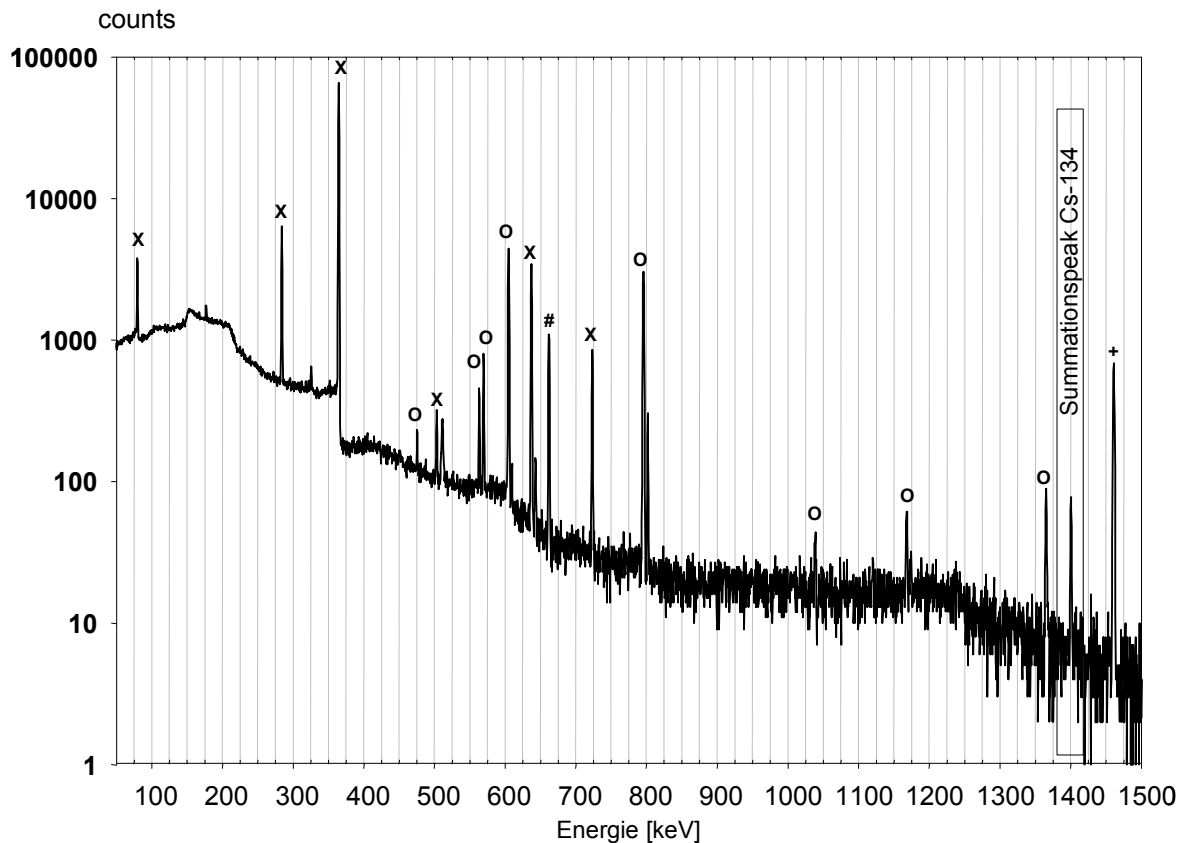
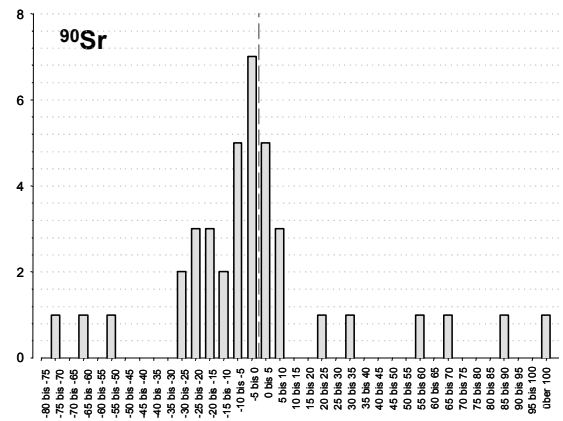
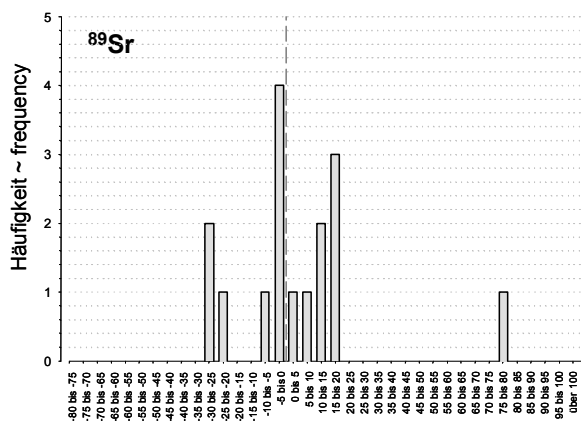
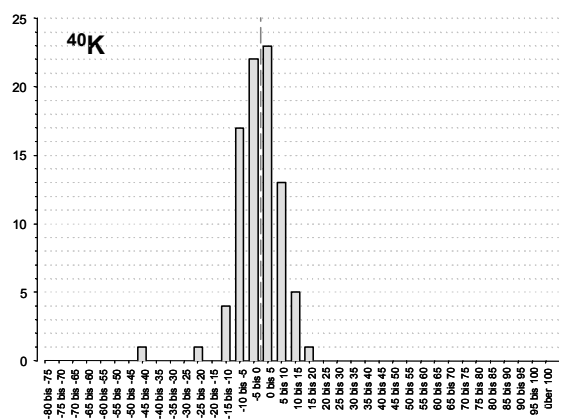
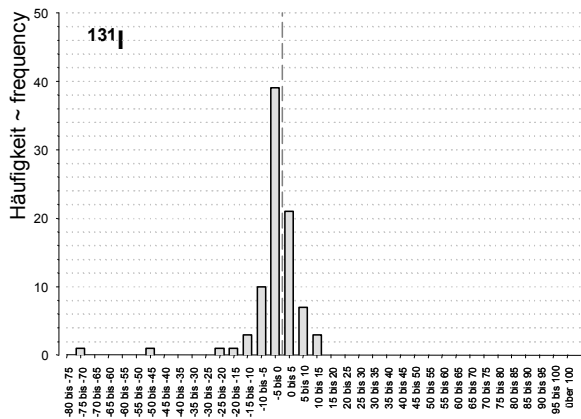
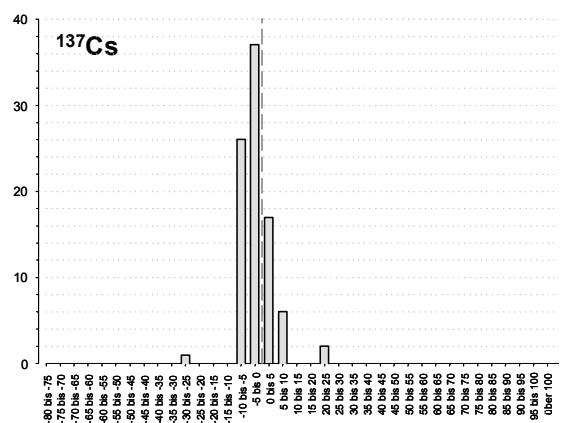
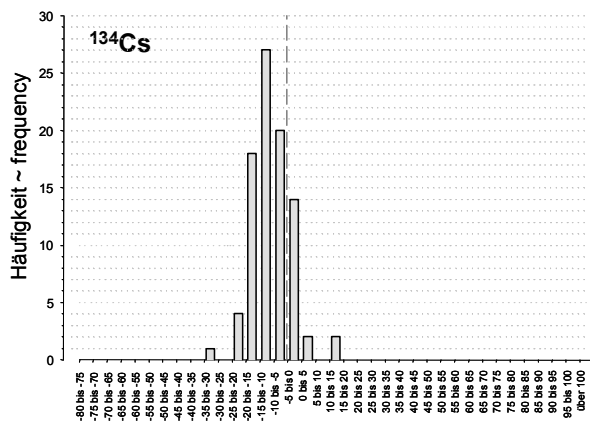


Abbildung 4.1  
 Gammaspektrum der Ringversuchsprobe; (+)  $^{40}\text{K}$ ; (X)  $^{131}\text{I}$ ; (o)  $^{134}\text{Cs}$ ; (#)  $^{137}\text{Cs}$ ; p-type HPGe-Detektor; 50 % relative Efficiency; Peak / Compton-Verhältnis: 65/1; 86 400 s; 1-Liter-Marinelli-Geometrie

Tabelle 4.2  
 Überblick der Ringversuchsergebnisse

	$^{40}\text{K}$	$^{89}\text{Sr}$	$^{90}\text{Sr}$	$^{131}\text{I}$	$^{134}\text{Cs}$	$^{137}\text{Cs}$
PTB-Referenzwert (ref) [Bq/l]	50,7	19,2	4,80	272	18,2	4,93
Anteil Ausreißer [%]	8,5	8,5	18,3	16,6	16,4	8,0
Anzahl Datensätze ohne Ausreißer	77	15	32	69	71	79
Anzahl Einzelmessungen ohne Ausreißer	226	43	94	206	209	231
Minimalwert [Bq/L]	43,4	13,4	3,3	248	15,9	4,33
Maximalwert [Bq/L]	59,3	24,5	6,4	295	20,1	5,48
Mittlere Abweichung vom Referenzwert (abs.) [%]	4,8	11,3	10,8	3,1	5,4	3,8
Minimale Referenzwertabweichung [%]	0,1	1,7	0,0	-0,1	0,0	-0,1
Maximale Referenzwertabweichung [%]	15,0	-29,2	26,5	-8,4	-12,4	-9,4
Gesamtmittelwert [Bq/L]	50,6	18,9	4,5	270	17,4	4,82
Zugehörige Standardabweichung [Bq/L]	3,3	2,9	0,6	10	0,9	0,23
Wiederholstandardabweichung ( $S_R$ ) [Bq/L]	1,8	1,2	0,3	4	0,3	0,13
Wiederholvariationskoeffizient [%]	3,5	6,3	6,0	1,3	1,5	2,8
Vergleichsstandardabweichung ( $S_R$ ) [Bq/L]	3,4	2,9	0,6	10	0,9	0,23
Vergleichsvariationskoeffizient [%]	6,6	15,5	14,1	3,9	5,2	4,8
Wiederfindungsrate (WFR)	99,8	98,5	94,2	99,1	95,6	97,9



Differenz Labormittel-Referenzwert [%]

Differenz Labormittel-Referenzwert [%]

Abbildung 4.2

Verteilung der Abweichungen der Labormittelwerte für die Aktivitätskonzentrationen von den entsprechenden PTB-Referenzwerten

In [Abbildung 4.2](#) sind die Häufigkeiten der Abweichungen der Labormittelwerte vom PTB-Referenzwert dargestellt. Die Darstellungen enthalten auch die Ausreißer. Ein negatives Vorzeichen weist auf eine Unterschätzung des Referenzwertes. Die senkrechte, gestrichelte Linie zeigt die Position „kein Unterschied zwischen Labormittelwert und PTB-Referenzwert“.

## Diskussion der Ergebnisse für die einzelnen Nuklide

### Gammamessungen

**<sup>40</sup>K:** Es wurden 21 Ausreißer und Einzelwerte vor der Auswertung eliminiert. Erwartungsgemäß sind trotz der relativ hohen Aktivitätskonzentration von 50 Bq/Liter die Variationskoeffizienten für Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit höher als bei den anderen Gammanukliden. Gründe dafür sind die geringe Emissionswahrscheinlichkeit der 1460 keV-Linie (11 %) und die geringere Detektor-Nachweiswahrscheinlichkeit in diesem Energiebereich. Zusätzlich wird die Streubreite dadurch erhöht, dass jedes Labor entsprechend seiner Messumgebung unterschiedliche Korrekturen des Untergrundbeitrags durchführen muss.

**<sup>131</sup>I:** Nach Elimination von 16,6 % Ausreißerwerten wurden für <sup>131</sup>Iod hinsichtlich Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit die besten Ergebnisse von allen zu bestimmenden Nukliden erreicht. Dieser hohe Ausreißeranteil lässt sich durch die Tatsache erklären, dass <sup>131</sup>Iod ein Nuklid ist, das auf Grund seiner kurzen Halbwertszeit von 8 Tagen normalerweise nicht in Umweltproben nachweisbar ist und deshalb nicht routinemäßig ausgewertet wird. Die auffallend niedrigen Messwerte einiger Ausreißerlabore könnten u. U. auf eine nicht oder nicht ausreichend durchgeführte Zerfallskorrektur für <sup>131</sup>Iod hinweisen.

Der niedrigste gemeldete Wert von ca. 80 Bq wurde mit einem NaI-Detektor bestimmt, im Gegensatz dazu wurden die übrigen Ergebnisse durch Messung mittels eines HPGe- oder GeLi-Detektors ermittelt.

Die guten Präzisionsdaten für das ausreißerbereinigte Kollektiv lassen sich u. a. auf die mit 269 Bq/Liter (Bezugsdatum: 01.03.2008) höchste Aktivitätskonzentration aller zugesetzten Nuklide zurückführen. Das Gammaspektrum weist mehrere eindeutige Photopeaks auf, die sich gut auswerten lassen.

**<sup>134</sup>Cs:** Das Datenkollektiv der <sup>134</sup>Cs-Messwerte wies mit über 16 % relativ viele Ausreißer auf, 87 % dieser Ausreißer wurden an der unteren Ausreißergrenze detektiert. Die meisten Laboratorien unterschätzen den Referenzwert um 5-10 %. Dies beruht

auf der Tatsache, dass lt. Messprotokoll nur 61 % der Teilnehmer eine Summationskorrektur für das <sup>134</sup>Cs-Ergebnis vornehmen. Das weiter oben gezeigte Gammaspektrum zeigt deutlich den Effekt, der aus der Koinzidenz der beiden Linien bei 796 und 605 keV stammt. Diese Impulse gehen den entsprechenden Photopeaks verloren und führen so zu einer Unterschätzung der Aktivitätskonzentration.

Diese Diskrepanz bei der Spektrenauswertung zwischen den Laboren zeigt sich auch im Vergleichsvariationskoeffizienten, der für <sup>134</sup>Cs höher ist als für <sup>137</sup>Cs, obwohl die zählstatistische Unsicherheit für <sup>134</sup>Cs auf Grund der höheren Aktivitätskonzentration geringer ist. Diese bessere Zählstatistik spiegelt sich im niedrigeren Wiederholvariationskoeffizienten für <sup>134</sup>Cs wieder, d. h. jedes Labor liefert in der Regel relativ nah zusammen liegende Werte aus den <sup>134</sup>Cs-Mehrfachbestimmungen.

**<sup>137</sup>Cs:** Das Kollektiv der <sup>137</sup>Cs-Messwerte wies prozentual die wenigsten Ausreißer auf. Das liegt u. a. daran, dass dieses Nuklid in allen Laboren, die Umweltmedien messen, erfasst und ausgewertet wird. Die <sup>137</sup>Cäsium-Auswertung wird durch das Vorhandensein einer ungestörten Gammalinie bei ca. 662 keV und die hohe Emissionswahrscheinlichkeit von ca. 85 % erleichtert.

Die absolute Abweichung vom Referenzwert beträgt im Mittel nur ca. 4 %, wobei allerdings die Mehrzahl der Labore den Referenzwert unterschätzten.

### Betamessungen

**<sup>89</sup>Sr:** Bei den <sup>89</sup>Sr-Werten wurden prozentual weniger Ausreißer detektiert als im <sup>90</sup>Sr-Kollektiv. Nach Eliminierung der Ausreißer zeichnete sich das Restkollektiv immer noch durch eine sehr starke Streuung aus (Variationskoeffizient 15,2 %). Für <sup>89</sup>Sr wurden deshalb auch die höchsten Wiederhol- und Vergleichsvariationskoeffizienten berechnet. Ein Grund dafür ist, dass die <sup>89</sup>Sr-Analytik nur von wenigen Laboren routinemäßig durchgeführt wird und die Anforderungen an radiochemische Trennung und Messwertberechnung hier am höchsten sind.

**<sup>90</sup>Sr:** Der <sup>90</sup>Sr-Datensatz wies prozentual die meisten Ausreißer auf (18,3 %). Dieses Ergebnis ist z. T. durch die im Gegensatz zur Gammaspektrometrie aufwändigere Analytik zu erklären. Vor Eliminierung der Ausreißer wurde eine durchschnittliche Abweichung (ohne Vorzeichen) vom Referenzwert von 24,2 % berechnet; diese betrug im ausreißerbereinigten Kollektiv nur noch 10,8 %. Durch die Eliminierung der Ausreißer verringerte sich der Variationskoeffizient von 42,4 % auf 13,9 %.

## Schlussfolgerungen

Allgemein erzielten die meisten Laboratorien zumindest zufriedenstellende Ergebnisse. Dies zeigt [Tabelle 4.3](#), die den Anteil der Labore in den jeweiligen z-score-Klassen darstellt. Die Beurteilung der einzelnen Teilnehmer erfolgt nach dem Schema:  $0 \leq |z| \leq 1$ : gutes Ergebnis;  $1 < |z| \leq 2$ : zufriedenstellendes Er-

gebnis;  $2 < |z| \leq 3$ : fragwürdiges Ergebnis;  $|z| > 3$ : äußerst fragwürdiges Ergebnis. Bei  $z > 2$ , ist es ratsam, die Analysenmethode zu überprüfen. Demnach sind die Ergebnisse für  $^{137}\text{Cs}$  am besten, hier erlangten 97 % der Labore zufriedenstellende bis gute Ergebnisse ( $-2 < z < 2$ ).

**Tabelle 4.3**  
Anteil Datensätze je z-score-Größenklasse [%]

z-score-Bereich	Anteil der Werte (%) im z-score-Bereich					
	$^{40}\text{K}$	$^{89}\text{Sr}$	$^{90}\text{Sr}$	$^{131}\text{I}$	$^{134}\text{Cs}$	$^{137}\text{Cs}$
weniger als - 3	2	0	8	6	3	1
-3 bis -2	2	0	10	3	16	0
-2 bis -1	11	19	15	18	35	31
0 bis -1	36	31	31	37	25	39
0 bis 1	33	25	21	23	16	19
1 bis 2	11	19	0	9	2	7
2 bis 3	2	0	5	2	1	0
größer als 3	1	6	10	1	1	2

Die laborinterne Streuung war für alle Gammanuklide im ausreißerbereinigten Datensatz mit Wiederholvariationskoeffizienten unter 4 % gering. Diese guten Werte für die Wiederholbarkeit bei den Gammanukliden bestätigen die gute Stabilität der Probe während der Messung. Die beste Wiederfindungsrate wurde für das Nuklid  $^{40}\text{K}$  ermittelt, hier stimmte der Gesamtmittelwert nach Eliminierung der Ausreißer nahezu mit dem Referenzwert überein. Das heißt, dass der Referenzwert zu gleichen Teilen über- und unterschätzt wurde. Der Referenzwert für  $^{134}\text{Cs}$  und  $^{90}\text{Sr}$  wurde im Mittel hingegen um ca. 5 % unterschätzt.

Bei der Rohmilchmessung im Ringversuch 2008 kam es mit durchschnittlich 5 % zu deutlich geringeren Unterschätzungen der  $^{134}\text{Cs}$ -Aktivitätskonzentration als im Ringversuch Babynahrung 2005 [31]. Hier hatten die meisten Labore die  $^{134}\text{Cs}$ -Aktivitätskonzentration um 10-15 % unterschätzt. Offensichtlich haben in 2008 mehr Labore Korrekturen durchgeführt oder die Qualität der Korrekturen insgesamt wurde stark verbessert.

Die Wiederhol- und Vergleichsvariationskoeffizienten waren für die Betamessungen (Sr-89- und Sr-90-Bestimmungen) wesentlich größer als bei der Gamaspektrometrie, die durchschnittlichen Abweichungen der Labormittelwerte vom Referenzwert (ohne Beachtung des Vorzeichens) lagen über 10 %. Der

Grund dafür ist sicherlich in der zusätzlich zur Messung erforderlichen Probenaufbereitung bzw. radiochemischen Abtrennung zu suchen.

Die Auswertung des Ringversuchs ergab für  $^{89}\text{Sr}$  schlechtere Ergebnisse als für  $^{90}\text{Sr}$ . Dies konnte auch nicht durch die im Vergleich zu  $^{90}\text{Sr}$  4-fach höhere Aktivitätskonzentration des  $^{89}\text{Sr}$  in der Probe ausgeglichen werden.

Von den 39 gemeldeten  $^{90}\text{Sr}$ -Ergebnissen wurden nur 5 Messergebnisse mittels Flüssigszintillationszählern (LSC) bestimmt. Im Ringversuch Babynahrung 2005 mit vergleichbarer Teilnehmeranzahl waren es nur 3. Die LSC-Ergebnisse heben sich jedoch nicht von den übrigen Ergebnissen ab, die mit Proportionalzählrohren ermittelt wurden.

Die Zubereitung einer individuellen Ringversuchprobe für jeden Teilnehmer unter Zugabe eines Aliquots einer gemeinsamen Stammlösung (Aktivität, Träger, Konservierungsmittel) hat sich erneut als praktikabel und vorteilhaft erwiesen. Der große Vorteil dieser Methode liegt darin, dass jeder Teilnehmer eine genau bekannte Aktivität erhält. Im Gegensatz dazu ist bei der Aliquotierung einer dotierten Gesamtprobe je nach Matrix eine z. T. erhebliche Unsicherheit hinsichtlich der Repräsentativität der Einzelproben vorhanden.