

Uran und Thorium in einigen Mineralwässern aus der Bundesrepublik Deutschland

Otto Frindik und Erich Fischer

Bundesforschungsanstalt für Ernährung, Zentrallaboratorium für Isotopentechnik, Engesserstr. 20, D-7500 Karlsruhe 1, Bundesrepublik Deutschland

Uranium and Thorium in Some Mineral Waters from the Federal Republic of Germany

Summary. 20 commercial mineral waters from the Federal Republic of Germany were analyzed for uranium and thorium by α -spectrometry. The lowest uranium-238 and uranium-234 activities were 0.5 and 0.8 mBq/l, the highest 740 and 2800 mBq/l, resp. In the same sample, the uranium-234 activity was always higher than the uranium-238 activity. Of thorium, only the isotope Th-228 with activity of 1.2–56 mBq/l was detected. Samples of tap water analyzed as a comparison had uranium-238 and uranium-234 activities, each in the range of 20–30 mBq/l.

Zusammenfassung. 20 käufliche Mineralwässer aus der Bundesrepublik Deutschland wurden α -spektrometrisch auf ihre Uran- und Thorium-Gehalte untersucht. Die niedrigsten Uran-238- und Uran-234-Aktivitäten betragen 0,5 bzw. 0,8 mBq/l, die höchsten Meßwerte 740 und 2800 mBq/l. Die Uran-234-Aktivität war in der gleichen Probe immer größer als die Uran-238-Aktivität. Von Thorium war nur das Isotop Th-228 mit Aktivitäten von 1,2 bis 56 mBq/l nachzuweisen. Vergleichsweise untersuchte Leitungswasserproben enthielten Uran-238- und Uran-234-Aktivitäten im Bereich von jeweils 20 bis 30 mBq/l.

Einleitung

Einzelne Lebensmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft enthalten Uran-238 vorwiegend im Bereich von 5 bis 15 mBq/l/kg Feuchtmasse (0,1–0,4 pCi/kg FM) [1]. Die Uran-238-Aktivität der Trink- und Mineralwässer liegt allgemein höher. Einige Mineralwässer können diesen Aktivitätspegel auch um das Vielfache übersteigen [2]. In der Bundesrepublik Deutschland wird relativ viel Mineralwasser konsumiert, wodurch die tägliche Uran-238-Aufnahme deutlich ansteigen kann.

Offprint requests to: E. Fischer

Bei einer Untersuchung von 104 Tagesrationen 26 weiblicher Probandinnen in unseren Laboratorien wurde im Mittel eine Aktivität von 14 ± 11 mBq U-238/kg FM, bzw. eine mittlere tägliche Aufnahme von 30 ± 29 mBq pro Person ermittelt [3]. Bei diesen Messungen sind jedoch höhere Werte mit z. B. $155 \pm 8,6$ mBq¹ pro Tag und Person aufgefallen, die nach näheren Untersuchungen auf die konsumierten Mineralwässer zurückgeführt werden konnten. Diese bemerkenswerten Ergebnisse gaben den Anlaß zu der vorliegenden Arbeit, in der Bundesrepublik käufliche und in Flaschen abgefüllte Mineralwässer auf ihre natürliche Uran-Aktivität stichprobenweise zu untersuchen. In die Bestimmung der beiden Uran-Isotope U-238 und U-234 wurden auch die Thorium-Isotope Th-228, Th-230, Th-232 einbezogen. Die genannten Radionuklide sind α -Strahler, weshalb sie α -spektrometrisch bestimmt wurden.

Arbeitsweise

Ein bis zwei l Mineralwasser ohne Vorbehandlung eindampfen und die Gesamt- α -Aktivität der trockenen Rückstände messen. Anschließend die Rückstände in 8m-HCl lösen und das Uran mit einer 10% igen Tri-iso-octylamin-Lösung (TIOA) in Xylol extrahieren. Die Uran-Rückextraktion geschieht mit 0,1 m-HCl, wonach Uran durch eine erneute Extraktion mit einer Tri-octylphosphinoxid-Lösung (TOPO) in Heptan einer weiteren Reinigung unterzogen wird. Die Rückextraktion aus TOPO mit 10%iger Ammoniumcarbaminat-Lösung durchführen, den Extrakt eindampfen und im Muffelofen abrauchen, dann den verbleibenden Rest in konz. HNO₃ lösen. Diese Lösung für die elektrolytische Abscheidung des Urans auf Edelstahlplättchen verwenden [4].

Aus der 8 m-HCl-Lösung nach Entfernung des Urans mit TIOA das Thorium durch Ionenaustausch auf Dowex 50 WX8 abtrennen, von dort mit 0,5 m-Oxalsäure eluieren und, ähnlich wie Uran, auf Edelstahlplättchen durch Elektrolyse abscheiden [5].

Um die radiochemischen Ausbeuten bestimmen zu können, jeder Analyse eine bekannte Menge von Uran-232- und Thorium-229-Tracer als inneren Standard zusetzen. Den Thorium-Tracer der 8 m-HCl-Lösung zufügen, den Uran-Tracer nach Abtrennung der thoriumhaltigen Lösung in das TIOA hineinextrahieren. Dieses Vorgehen sollte eine Kontamination der thoriumhaltigen Lösung mit Th-228 als Zerfallsprodukt von Uran-232 verhindern. Die α -Spek-

¹ 155 mBq = 4,2 pCi, das der Aktivität von 12,5 μ g U-238 entspricht

trometrie mit einem Oberflächensperrschicht-Detektor und einem α -Spektrometer durchführen.

Die Gesamt- α -Aktivitäten nach den Anleitungen zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt bestimmen [6].

Ergebnisse und Diskussion

Die Uran-238-Aktivitäten der 20 untersuchten Mineralwässer sind sehr unterschiedlich: Der Aktivitätsbereich beginnt mit 0,5 und endet mit dem Höchstwert 740 mBq/l (0,01–20 pCi/l). Zum Vergleich sind auch drei Trinkwasserproben untersucht worden. Ihre Uran-Aktivitäten unterscheiden sich kaum. Sie lagen teilweise höher als die Gehalte einiger Mineralwässer (Tab. 1).

Uran-234 ist das Tochternuklid von Uran-238 in dritter Generation. Seine Aktivität war in der gleichen Wasserprobe immer höher als die von Uran-238. Die Aktivitäten der beiden Uran-Isotope sind in der Tabelle 1 in mBq/l, ihre Verhältniszahlen jedoch in Überschuß-Prozenten des Uran-234 dargestellt. Die beiden Uran-Isotope sollten theoretisch, d. h. im Gleichgewichtszustand mit der gleichen Aktivität auftreten, dieser ist jedoch in aquatischen Systemen nur selten anzutreffen. Die Ursachen hierfür sind komplexe radio- und geochemische Vorgänge, die eine Verschiebung der Isotopenverhältnisse von Uran fast aller Gewässer unserer Erde zur Folge haben [2, 7, 8].

Die Aktivität des ebenfalls natürlichen Uran-Isotops U-235 wurde nicht bestimmt, da diese im allge-

meinen nur 4,6% derjenigen des Uran-238 beträgt. Demnach besteht die Aktivität des ungestörten natürlichen Urans aus den folgenden Einzelaktivitäten:

$$A_{\text{nat. U}} = A_{\text{U-238}} + A_{\text{U-234}} + 0,046 A_{\text{U-235}} \\ = 2,046 A_{\text{U-238}}$$

Am Beispiel des Mineralwassers „rommelsbacher albsprudel“ soll jedoch verdeutlicht werden, daß andere Isotopenrelationen vorzufinden sind:

$$A_{\text{nat. U}} = A_{\text{U-238}} + 3,78 A_{\text{U-234}} + \text{ca. } 0,05 A_{\text{U-235}} \\ = 4,83 A_{\text{U-238}}$$

Bei der α -spektrometrischen Bestimmung der Thorium-Isotope Th-230 und Th-232 lagen die Werte unter den Nachweisgrenzen von etwa 0,1 bis 0,3 mBq/l, da diese Isotope größtenteils wegen ihrer Hydrolyse und Sorption aus dem Wasser ausscheiden. Das Isotop Th-228 konnte in den meisten Mineralwässern unschwer nachgewiesen werden, da es aus seinem anwesenden Mutternuklid Radium-228 laufend nachgebildet wird. In den drei Trinkwasserproben konnte Th-228 nur teilweise gemessen werden, da bei zwei Proben die jeweilige Nachweisgrenze (0,3 und 0,2 mBq/l) unterschritten wurde. Dieses Radioisotop ist die Tochter von Thorium-232 in dritter Generation und seine Aktivität überragt die des Mutternuklids meistens um das Vielfache. Hier gelten sehr ähnliche Verhältnisse wie im Falle U-238/U-234.

Tabelle 1. Gesamt-Alpha-, Uran- und Thorium-Aktivitäten in Mineral- und Trinkwässern. – Alle Meßwerte in mBq/l

Herkunftsort	Wasserbezeichnung	Ges.- α	U-238	U-234	U-234-Überschuß in %	Th-228
7263 Bad Liebenzell	Sprudel	480	120	240	96	12
7263 Bad Liebenzell	Heilwasser, Paracelsus Quelle	400	120	230	93	–
7264 Bad Teinach	Hirschquelle	570	74	200	170	5,1
5483 Bad Neuenahr-Ahrweiler	Apollinaris	310	2,0	5,0	150	2,5
5483 Bad Neuenahr-Ahrweiler	Heppinger Heilwasser	1600	2,4	5,0	110	3,7
5483 Bad Neuenahr-Ahrweiler	B. Neuenahrer Heilwasser	1200	0,5	0,8	58	5,1
7410 Reutlingen	„rommelsbacher albsprudel“	4400	740	2800	280	–
6251 Fachingen/Lahn	Staatl. Fachingen	840	8,8	40	360	2,9
6148 Heppenheim	Odenwald-Quelle	320	14	32	130	12
7605 Bad Peterstal-Griesbach	Griesbacher Mariaquelle	1600	380	570	160	2,7
6293 Löhnberg-Selters	Selters	660	2,6	5,3	100	7,0
6293 Löhnberg-Selters	Urselters	1400	2,4	6,2	160	–
8730 Bad Kissingen	Rakoczy	2700	230	790	250	18
8730 Bad Kissingen	Pandur	1700	190	760	290	28
3590 Bad Wildungen	Wildunger Helenenquelle	1700	1,4	15	950	19
3362 Bad Grund, Osterode	Förster Heilquelle	1000	3,4	4,8	42	1,2
5427 Bad Ems	Emser Kränchen	1400	0,7	1,6	140	56
6368 Bad Vilbel	„hessen quelle“	940	18	130	650	16
6368 Bad Vilbel	Chattia	1300	46	220	380	32
7347 Bad Überkingen	Überkinger Quelle	1600	120	690	480	2,9
7514 Eggenstein-Leopoldshafen	Leitungswasser	100	23	25	9	0,7
7500 Karlsruhe-Durlach	Leitungswasser	130	26	30	18	< 0,3
7500 Karlsruhe-Neureut	Leitungswasser	84	20	23	15	< 0,2

Die Gesamt- α -Aktivität stellt die Summe aller α -Strahler dar, die in einer Probe enthalten und meßtechnisch erfaßt worden sind. Da die Bestimmung im α -Plateau von Methandurchflußzählern erfolgt, können Rückschlüsse auf die anwesenden Radionuklide nicht gezogen werden. Die Gesamt- α -Aktivität ist daher lediglich als Hinweis auf die Anwesenheit von α -Strahlern zu werten. Wenn diese wesentlich größer ist als die Summe der beiden Uran- und Thoriumaktivitäten, dann sind weitere natürliche Radionuklide der Zerfallsreihen (Radium, Polonium usw.) vorhanden. Künstliche Radionuklide sind in Mineralwässern im allgemeinen nicht anzutreffen. Mineralwässer unterliegen geochemisch bedingten An- und Abreicherungsvorgängen von Radionukliden der drei natürlichen Zerfallsreihen, so daß ihre Anteile im Verkaufsprodukt nicht vorhergesagt werden können. Aus diesem Grund ist auch die Aktivitätsberechnung z. B. der gesamten Uran-Radium-Zerfallsreihe aus der Kenntnis der Uran-238-Aktivität allein nicht möglich. Hinzuzufügen ist, daß mit dem Ausmessen der Trockenrückstände eines Mineralwassers zwangsläufig nicht alle im Wasser anwesenden α -Strahler erfaßt werden können, da mit dem Wasser auch gasförmige Zerfallsglieder, wie etwa Radon, entfernt werden.

Setzt man voraus, daß §45 der Strahlenschutzverordnung [9] auch auf den Konsum von stärker uranhaltigen Mineralwässern anwendbar ist, dann läßt sich bei bestimmten Annahmen eine Ganzkörperdosis durch die Inkorporation von Uran ermitteln, die mit dem 30 mrem (300 μ Sv)-Konzept des §45 zu vergleichen ist.

Im folgenden Beispiel wird angenommen, daß eine Person täglich 1 l „rommelsbacher albsprudel“ (Tabelle 1) ein Jahr konsumiert. Die resultierende Ganz-

körper-Ingestionsstrahlendosis beträgt dann für Uran-238 4,6 μ Sv/Jahr und für Uran-234 17,4 μ Sv/Jahr [10]. Dies bedeutet eine durch die beiden Uran-Isotope verursachte Dosis von insgesamt 22 μ Sv/Jahr (2,2 mrem/Jahr) oder 7,3% von 300 μ Sv/Jahr (30 mrem/Jahr). In den USA wird ein Grenzwert von 370 mBq (10 pCi) natürliches Uran/l Trinkwasser vorgeschlagen, der aus gesundheitlichen Gründen nicht überschritten werden sollte [11].

Frau S. Vollmer wird für die sorgfältige Durchführung der chemischen Analysen gedankt.

Literatur

1. Frindik O (1984) Uran in Böden, pflanzlichen und tierischen Produkten (in Vorbereitung)
2. Osmond JK, Cowart JB (1976) *At Energy Rev* 14:621-679
3. Frindik O (1983) in *Berichte der Bundesforschungsanstalt für Ernährung, Karlsruhe, Bericht BFE-R--83-02, 295-306*
4. Frindik O (1980) *Berichte der Bundesforschungsanstalt für Ernährung, Karlsruhe, BFE-Bericht 1980/6*
5. Frindik O (1984) *Fresenius Z Anal Chem* 318:45
6. Meßanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt. Herausgeber: Leitstellen für die Überwachung der Umweltradioaktivität im Auftrag des Bundesministers des Innern, Nov. 1983, G- α -GESAMT-LEBM-01
7. Cothorn CR, Lappenbusch WL (1983) *Health Phys* 45:89-99
8. Ivanovich M, Harmon RS (eds) (1982) *Uranium Series Disequilibrium*, Clarendon Press, Oxford
9. Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen (13. 10. 1976), *Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2905*
10. Allgemeine Berechnungsgrundlage für die Strahlenexposition bei radioaktiven Ableitungen mit der Abluft oder in Oberflächengewässern (15. 8. 1979), *Bundesgesetzblatt Teil I, S. 371*
11. Cothorn CR, Lappenbusch WL, Cotruvo JA (1983) *Health Phys* 44 (suppl 1):377-384

Eingegangen am 6. Juni 1984