

Tritium in der Umwelt

Das schwerste Isotop des Wasserstoffs, überschwerer Wasserstoff ^3H , genannt Tritium (von altgriechisch tritos – der Dritte), kommt in Spuren in unserer Umwelt vor. In der Atmosphäre auf natürliche Weise durch die kosmische Strahlung erzeugt, wird es oxidiert und nimmt am Wasserkreislauf der Hydrosphäre teil. Zivilisatorische Quellen für Tritium in der Umwelt sind die atmosphärischen Kernwaffentests der 50er-/60er-Jahre sowie die Kerntechnik.

Tritium – Eigenschaften und Herkunft

Tritium (^3H) – überschwerer Wasserstoff – ist das schwerste und das einzige radioaktive Isotop unter den natürlich vorkommenden Wasserstoff-Isotopen. Es wandelt sich mit einer Halbwertszeit von 12,3 Jahren um durch Beta-Zerfall in ^3He unter Aussendung einer energiearmen Beta-Strahlung mit 18,6 keV Maximalenergie. Deren Reichweite beträgt in Luft nur wenige Millimeter und im Gewebe nur einige Mikrometer. Die spezifische Aktivität von purem Tritium liegt bei 0,36 PBq pro Gramm.

Eigenschaften

Bemerkenswerte chemische Eigenschaften von Tritium sind analog zum Wasserstoff das enorme Diffusionsvermögen, beispielsweise in Metallen, sowie die hohe Mobilität.

Tritium kann in chemischen Bindungen Wasserstoff (^1H) ersetzen und tritt in vielfältigen Bindungsformen auf.

Wesentliche Bindungsformen sind tritiiertes Wasser (HTO, in flüssiger Form oder gasförmig als Wasserdampf, Dichte 11 % größer als H_2O), tritiiertes Wasserstoff (HT, Gas) sowie

organische Verbindungen (OBT) wie beispielsweise Methan, in denen Wasserstoff ersetzt wird.

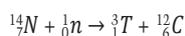
Hinsichtlich der Bindungsform in OBT wird austauschbares Tritium in Bin-

dungen an Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel von nicht austauschbarem, kovalent an Kohlenstoff gebundenem Tritium unterschieden.

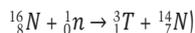
Auch in anorganisch gebundener Form kann Tritium vorkommen, beispielsweise als Hydrid gebunden an Metalle. Diese Eigenschaft wird genutzt für feste Speicher wie beispielsweise Tritium-Targets für Neutronen-Generatoren.

Herkunft

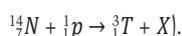
In der Natur wird Tritium als kosmogenes Radioisotop durch die kosmische Strahlung in der Stratosphäre in etwa 8 ... 18 km Höhe erzeugt. Hauptsächlich spielen dabei Reaktionen sekundärer Neutronen mit dem Stickstoff, Sauerstoff oder Argon der Luft (wie



bzw.



eine Rolle, daneben auch die Spallation durch primäre oder sekundäre Protonen (beispielsweise



Die jährliche natürliche Tritium-Produktion liegt im Bereich von 50 ... 70 PBq, entsprechend etwa 0,2 kg [1].

Die Vorkommen von Tritium in der Natur sind verglichen mit den beiden

leichteren Wasserstoff-Isotopen Protium (^1H) und Deuterium (^2H) sehr gering. Das weltweite Tritium-Inventar infolge natürlicher Erzeugung umfasst im Gleichgewicht zwischen Erzeugung und Umwandlung etwa 1.300 PBq, dies entspricht einer Masse von etwa 3,5 kg.

Seitens der Kerntechnik führt insbesondere die Wiederaufbereitung von Kernbrennstoffen zur Tritium-Emission hauptsächlich über Abwässer. So lagen die jährlichen Tritium-Ableitungen der Wiederaufbereitungsanlagen für La Hague bei 10 PBq (respektive 30 g) aus 1.600 t aufbereitetem Material [2], für Sellafield bei 2 oder 3 PBq (respektive 8 g).

Die Tritium-Produktion in Kernspaltungs-Reaktoren ist stark vom Reaktortyp abhängig. Die höchsten Tritium-Produktionsraten weisen infolge der Aktivierung von Deuterium Schwerwasser-Reaktoren (bei unter 2 g pro Jahr für 900 MWe) auf, deren Anteil allerdings zahlenmäßig nur bei etwa 11 % der weltweit in Betrieb befindlichen Anlagen liegt. In Druckwasserreaktoren wird Tritium vor allem durch Neutronen-Einfang am Bor der dem Primärkreislauf zugegebenen Bor-Säure gebildet, typische Produktionsraten liegen bei unter 0,05 g pro Jahr für 900 MWe.

Emittenten aus **Industrie, Forschung und Medizin** spielen hinsichtlich Tritium-Emissionen nur lokal eine Rolle, beispielsweise bei der Produktion lumineszierender Substanzen.

Zwischen 1949 und 1982 trug auch die **Versenkung radioaktiver Abfälle** hauptsächlich im Nordostatlantik zum Eintrag von Tritium in die Umwelt bei, die Aktivität wird auf etwa 20 ... 40 PBq (ca. 120 g) beziffert.

Mit der zukünftigen **Nutzung der Fusionsenergie** kommt eine weitere potenzielle Tritium-Quelle hinzu, die jährliche Ableitung von Tritium mit Luft

**Natürliche
 ^3H -Produktion
bei 50 ...
70 PBq/a**

Diffusionsvermögen in Metallen

wird für ITER auf 1,8 PBq (ca. 5 g) [3] geschätzt.

Der dramatischste Eintrag von Tritium in die Umwelt erfolgte in den 1950er- und 1960er-Jahren des letzten Jahrhunderts durch die **atmosphärischen Kernwaffentests**. Dadurch wurden zwischen 1945 und 1963 insgesamt etwa 560 kg

(240.000 PBq) Tritium in die Atmosphäre emittiert, davon allein 420 kg auf der Nordhalbkugel. Damit erhöhten sich sowohl das Inventar als auch die Aktivitätskonzentrationen in Um-

weltmedien auf mehr als das Hundertfache. Gegenwärtig nähern sich die Aktivitätskonzentrationen von Tritium in Umweltmedien allmählich wieder an die Werte von vor Beginn der Tests an.

Fazit

In der Summe ist damit derzeit die jährliche natürliche Erzeugung von Tritium deutlich größer als die Summe der jährlichen zivilisatorisch bedingten Ableitungen in die Umwelt.

Tritium in unserer Umwelt

Nach der kosmogenen Erzeugung liegt Tritium zunächst als HT vor, wird aber in der Atmosphäre recht schnell (innerhalb von 1 bis 2 Wochen) zu HTO oxidiert. In dieser überwiegenden Bindung als tritiiertes Wasser nimmt es am globalen Wasserkreislauf teil. Dabei befinden sich etwa 1 % des Inventars als Luftfeuchtigkeit in der Atmosphäre, etwa 10 % im kontinentalen Wasser sowie das Gros in den oberflächennahen Schichten der Weltmeere.

Tritium in Umweltmedien

In der Zeit vor Beginn der atmosphärischen Nukleartests lagen die Tritium-Aktivitätskonzentrationen von Niederschlag, Oberflächenwässern und Ozeanen unter einem Becquerel pro Liter. Die weitere Entwicklung der Aktivitätskonzentrationen in typischen Umweltmedien zeigt Tabelle 1.

Dramatischster Eintrag von ³H in die Umwelt

	1945	1963	um 2010
Luft (Bqm ⁻³)	k. A.	k. A.	0,001 ... 0,06
Niederschlag (BqL ⁻¹)	0,1 ... 0,3	bis 500	um 1
Oberflächenwasser (BqL ⁻¹)	k. A.	150	0,1 ... 0,9
Meerwasser (Oberfläche) (BqL ⁻¹)	< 0,1	k. A.	0,1 ... 0,3
Meerwasser (1.000 m Tiefe) (BqL ⁻¹)	k. A.	k. A.	0,005

Tab. 1: Typische Tritium-Aktivitätskonzentrationen in Umweltmedien [4]

Die Zeitreihe in Abbildung 1 zeigt sehr deutlich den Einfluss der atmosphärischen Kernwaffenversuche auf die Aktivitätskonzentration im Niederschlag der Nordhalbkugel.

In Sachsen wird die Tritium-Konzentration im Niederschlag an den Standorten Rossendorf, Wahnsdorf und Freiberg bestimmt. Die aktuelle Zeitreihe für Wahnsdorf ist in Abbildung 2 dargestellt.

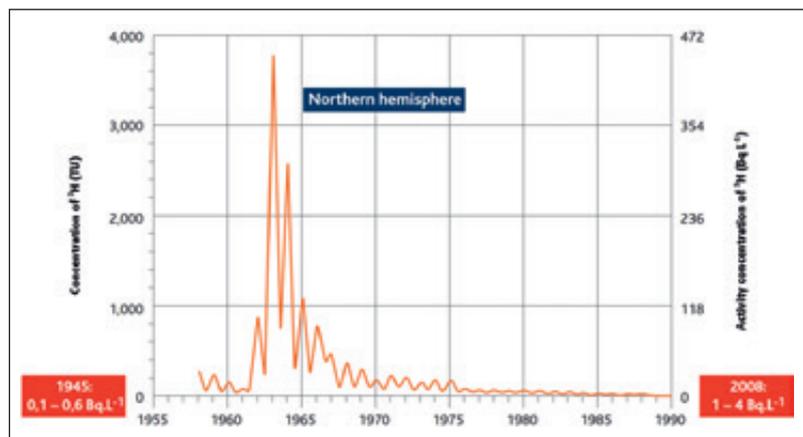


Abb. 1: Zeitreihe der Tritium-Aktivitätskonzentration im kontinentalen Niederschlag der Nordhalbkugel [5]; linke Achse: 1 TU (Tritium Unit) = 1 Atom ³H auf 1.018 Atome ¹H

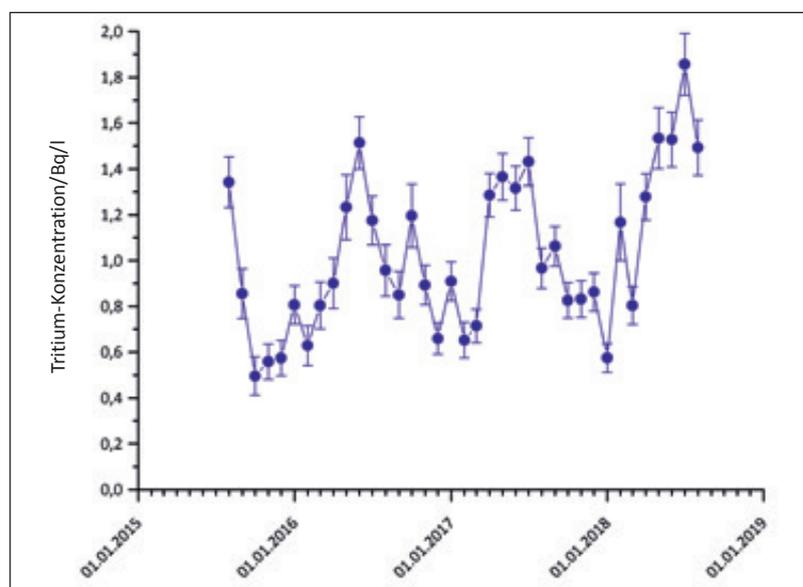


Abb. 2: Zeitreihe der Tritium-Aktivitätskonzentration im Niederschlag einer sächsischen Messstation [6, 7]

	HTO	OBT
Salat	2,2	0,1
Cerealien	0,5	1,1
Milch	2,0	0,1
Fleisch	1,6	0,6
Muscheln (Mittelmeer)	0,1	0,1

Tab. 2: Tritium-Gehalt verschiedener Nahrungsmittel in Bq kg⁻¹

Deutlich wird dabei der Jahresgang erkennbar, der jeweils im Frühsommer während der stärksten solaren Einstrahlung deutliche Maxima erkennen lässt. Im Gegensatz dazu gehen die Messwerte im Winter deutlich zurück. Dies liegt im stärkeren atmosphärischen Austausch zwischen Stratosphäre und Troposphäre bei zunehmender Einstrahlung begründet und ist auch bei anderen kosmogenen Radioisotopen wie Beryllium-7 zu beobachten.

Tritium in Nahrungsmitteln

Die Größenordnung des Tritium-Gehalts in Nahrungsmitteln, unterteilt nach wässriger und organischer Fraktion, stellt Tabelle 2 dar.

Überwachung von Tritium in der Umwelt

Tritium spielt für die äußere Exposition infolge der weichen Beta-Strahlung keine Rolle. Da es wegen seiner Teilnahme am globalen Wasserkreislauf und der

damit verbundenen hohen Mobilität in viele expositionsrelevante Umweltmedien verteilt wird, sind die Expositionspfade der inneren Exposition zu betrachten. Wesentlich sind dabei jene, in denen Wasser eine Rolle

spielt, wie Trinkwasser, Wasser – Fisch, Viehtränke – Tier – Milch/Fleisch, Beregnung – Futterpflanze – Tier – Milch/Fleisch, Beregnung – Pflanze sowie indirekt über die Muttermilch.

Die biologische Halbwertszeit von wässrig gebundenem Tritium ist mit etwa 12 Tagen gering, im Falle organischer Bindung sind jedoch auch längere

biologische Halbwertszeiten bis zu einigen Jahren bekannt.

Damit bleibt Tritium, obwohl seine Radiotoxizität grundsätzlich gering ist, dennoch Gegenstand der Umweltüberwachung.

Probenahme

Für die Überwachung von Tritium in den relevanten Umweltmedien Luft und Wasser stehen verschiedene bewährte Verfahren zur Probeentnahme und Messung zur Verfügung. Da Tritium ein idealer Marker für Wasser ist, gestaltet sich die repräsentative Probeentnahme aus Oberflächen- und Grundwässern vergleichsweise einfach.

Die Bestimmung von Tritium im Niederschlag wird in der Regel durch Sammlung über einen bestimmten Zeitraum durchgeführt und erfordert mehr Aufwand. So ist es wichtig, eine repräsentative Probe für die gesamte – durchaus sehr unterschiedliche –

Niederschlagsmenge zu sammeln und Überläufe sowie Verdunstung zu vermeiden. Fällt der Niederschlag als Schnee, sind gewöhnlich ein manueller Austausch des Sammelgefäßes und das Einschmelzen des Schnees im Labor nötig, da auch bei beheizten Sammlern die Gefahr der Verdunstung besteht.

Abbildung 3 zeigt den Niederschlagssammler, der am Forschungsstandort Rossendorf zur Sammlung von Niederschlags-Monatsproben eingesetzt wird. Die Verdunstung aus den gesammelten Volumina wird bei diesem Sammler minimiert, da sich das Sammelgefäß mit kleiner Öffnung ca. 80 cm unter der Erdoberfläche in relativ konstanter, frostfreier Temperatur befindet. Alternativ ist die Vermeidung der Oberflächenverdunstung auch durch eine Schicht Paraffinöl auf dem gesammelten Wasservolumen möglich.

Zur Bestimmung von Tritium in der Luft bedient man sich Methoden wie der Adsorption der Luftfeuchtigkeit an Molekularsieben, der Kondensation in Kühlfallen oder dem Isotopenaustausch beim Durchleiten durch Waschflaschen. Liegt statt HTO eine elementare oder organische Bindungsform vor, können diese zuvor durch katalytische Oxidation an Platin oder Kupferoxid zunächst in HTO überführt werden.

Tritium: Gegenstand der Umwelt- überwachung



Abb. 3: Niederschlagssammler zur Tritium-Bestimmung am Forschungsstandort Rossendorf

Auch beim Probenmanagement ist es essenziell, sowohl Verdunstung als auch jeglichen Austausch mit der umgebenden Luft zu vermeiden. Dies erreicht man beispielsweise durch Probengefäße aus Glas mit kleinen Öffnungen und dicht sitzenden Schraubverschlüssen.

Analytik

An die Analytik des in der Umwelt auftretenden Tritiums werden wegen der geringen Konzentrationen spezielle Anforderungen gestellt. Neben der Vermeidung geringster Querkontaminationen erfordert das Erreichen niedriger Nachweisgrenzen die Anwendung von Anreicherungsverfahren sowie sehr empfindlicher Detektionsverfahren.

Erreichen niedriger Nachweisgrenzen

Die Anreicherung von Tritium in Umweltproben macht sich das Auftreten von Isotopieeffekten, d. h. das unterschiedliche chemische und physikalische Verhalten der einzelnen Isotope, zunutze. Derartige Isotopieeffekte gehen vor allem auf die Massenunterschiede zurück, die bei dem leichtesten Element des Periodensystems am stärksten ausgeprägt sind. Beispielsweise sind die Rückstände der Wasserelektrolyse (elektrolytische Wasserstoff-Gewinnung) mit den schweren Wasserstoff-Isotopen Deuterium und vor allem Tritium angereichert.

Nach Destillation der Ausgangswässer und Anreicherung des Tritiums durch Elektrolyse erfolgt die Detektion der Beta-Strahlung des Tritiums in der Regel mittels Flüssigszintillationsspektrometrie. Hierfür sind spezielle Messanordnungen notwendig, die nicht von der Messprobe stammende Strahlungsanteile wirksam unterdrücken. Neben dem Einsatz von passiven und aktiven Abschirmungen zur Unterdrückung der Umgebungs- bzw. der kosmischen Strahlung dürfen die Komponenten des Messgerätes nur über eine geringe Eigenaktivität verfügen.

Im VKTA Rossendorf wird die Tritium-Analytik an Umweltproben im Untergrundmesslabor „Felsenkeller“ ausgeführt. Die um den Faktor 12 bis 15 elektrolytisch angereicherten Messproben werden in einem Quantulus-1220-Flüssigszintillationsspektrometer gemessen. Dieses befindet sich zum Schutz gegen kosmische Strahlung in einem 140 m unter der Erdoberfläche liegenden Stollen. Tritium-Kontaminationen während der Probenaufbereitung werden über die Analyse eines sogenannten „Nullwassers“ überwacht. Dieses „Nullwasser“ stammt aus einem Aquifer, der nicht aus heutigem Niederschlag gespeist wird und damit Tritium-frei ist.

Das beschriebene Verfahren erlaubt Erkennungsgrenzen von etwa $0,1 \text{ BqL}^{-1}$; diese liegen damit deutlich unter den heutigen Tritium-Konzentrationen im Niederschlag.

Das beschriebene Verfahren erlaubt Erkennungsgrenzen von etwa $0,1 \text{ BqL}^{-1}$; diese liegen damit deutlich unter den heutigen Tritium-Konzentrationen im Niederschlag.

Weltweite Messnetze

Zur Überwachung von Tritium in der Umwelt existieren zum Teil weltweit organisierte Netzwerke von Messstellen, hauptsächlich unter dem Dach der Internationalen Atomenergie Agentur (IAEA).

Mit den atmosphärischen Tests von Kernfusionswaffen zwischen 1952 bis 1963 entstand in den 1960er-Jahren die Notwendigkeit der Überwachung des radioaktiven Fallouts, insbesondere hinsichtlich Tritium und Kohlenstoff-14. Dies führte 1958 zu einer gemeinsamen Initiative der Weltorganisation für Meteorologie WMO und der IAEA – der Bildung des Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP), welches 1961 in Betrieb ging mit dem Ziel des Aufbaus von etwa 200 weltweit verteilten Messstationen hauptsächlich für Tritium.

Nach der Einstellung der atmosphärischen Kernwaffenversuche 1963 erweiterte sich in den 1970er-Jahren

der Schwerpunkt hin zum Monitoring natürlicher Isotopenverhältnisse des Wasserstoffs und Sauerstoffs durch Einbeziehung von Deuterium und Sauerstoff-18. Seit 1961 sind oder waren 788 Stationen weltweit an der Erhebung von GNIP-Daten beteiligt, zurzeit sind etwa 200 aktiv. Für Tritium

reichen die längsten Zeiträume bis 1953 zurück.

Seit einigen Jahren existiert im Rahmen der IAEA-Water-Resources-Programme ein weiteres Netzwerk zur Überwachung von Isotopenverhältnissen – das

„Global Network of Isotopes in Rivers“. Der Focus liegt hier allerdings auf Deuterium und Sauerstoff-18, Tritium wird nur optional erhoben.

Michael Kaden, Detlev Degering □

Untergrundmesslabor „Felsenkeller“

Der etwas andere Kommentar, heute zum Thema: Tritium-Inkorporation

Hast vom Tritium Du im Leibe, so tu was, dass es dort nicht bleibe. Dazu rate ich Dir:

Trink nur immer viel Bier, damit es das Tritium daraus vertreibe.

Rupprecht Maushart, Straubenhardt