KfK 5118
Februar 1993

Zum Verhalten von Iod im System Boden-Pflanze-Luft

E. Pel
Hauptabteilung Sicherheit

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Hauptabteilung Sicherheit

KfK 5118

Zum Verhalten von Iod im System Boden-Pflanze-Luft*

E. Pel

* von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Diese Arbeit umfaßt Untersuchungen zum Verhalten von Iod im System Boden-Pflanze-Luft. Ein besonderer Schwerpunkt liegt auf dem Boden-Pflanzen-Transfer von I-127 und I-129.

Für den Aufschluß von Boden- und Pflanzenproben wurde ein Schmelzaufschluß erarbeitet, mit dem man Proben bis zu 10 g aufschließen kann. Die Bestimmung des stabilen Iods erfolgt photometrisch nach der Methode von E. B. Sandell und I. M. Kolthoff. Der Einfluß von Fremdionen und Temperatur sowie mehrere Modifikationen wurden geprüft. Durch Einführung einer Standardadditionsmethode konnte mit dem Verfahren eine Bestimmbarkeitsgrenze von 13 ng I / g Trockensubstanz erreicht werden.

Zur Bestimmung des Iods in flüssigen Probenmaterialien, wie in Traubensaft und Wein, wurde ein gaschromatographisches Verfahren eingeführt. Das in der Probe gebildete leichtflüchtige Methyliodid wird dann gaschromatographisch von Begleitsubstanzen getrennt. Die Bestimmbarkeitsgrenze des Verfahrens liegt bei 0,7 µg I / l.

Die gemessenen Transferfaktoren für die Nutz- und Futtermittelpflanzen lagen zwischen < 0,004 und 0,350 für I-129 und zwischen < 0,004 und 0,636 für stabiles Iod. In Versuchen zum Einfluß des Iods auf den Keimvorgang von Pflanzen wurde gezeigt, daß Zusätze < 10 µg I / g Boden bereits toxisch wirken können. In einem Keimexperiment mit Radies, Bohnen, Spinat und Weizen nahm die Keimrate mit zunehmendem Iodidzusatz zum Boden stark ab. Knoblauchpflanzen zeigten auf iodangereichertem Boden keine morphologischen Veränderungen gegenüber einer Kontrollaufzucht bis 200 µg I / g Boden. Im Gegensatz zu einigen Literaturbehauptungen weist Wein keine erhöhten Iodgehalte auf. Die Untersuchung einer Vielzahl von Proben ergab Werte zwischen 2 und 20 µg I / l Getränk.

Die Analysen von entnommenen Tiefenprofilen und von gesammeltem Sickerwasser von Böden zeigen, daß die Verlagerung und Auswaschung von Iod im Boden in Richtung tiefere Schichten sehr langsam erfolgt. Nach einer 6 Wochen andauernden Überflutung wurde jedoch ein starker Anstieg des ausgewaschenen Anteils des Iods beobachtet. In Langzeitexperimenten mit Weidebewuchs auf mit I-129 dotierten Böden wurde gezeigt, daß der Transferfaktor für I-127 und I-129 unter anaeroben Bedingungen auf Werte ansteigt bis 4,6.

Mit einer für diese Fragestellung entwickelten Extraktionsmethodik wurden die im Boden vorhandenen Iodkomponenten aufgeschlüsselt. An zwei ausgewählten Böden wurde gezeigt, daß die über 6 Wochen andauernden reduzierenden Bedingungen dazu führten, daß der Anteil des ionisch vorliegenden Iods, vor allem Iodid, sich verdreifachte. In diesem Zeitraum nahmen die iodierten Huminstoffe um einen Faktor 1,5 zu. Der Anteil des reduzierbaren, nicht ionisch vorliegenden Iods nahm auf 2/3 des ursprünglichen Wertes ab. Der Anteil des alkylgebundenen Iods war nach 6 Wochen kaum noch nachweisbar.

Die Exhalationsrate wurde unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Mit Hilfe von I-131 wurde gezeigt, daß die Exhalation des Iods durch Pflanzen die durch Boden übersteigt. Eine Trägerung des Bodens mit stabilem Iod führte zu einem Anstieg der Exhalationsraten.

The behaviour of Iodine in the Compartments Soil, Plant and Air

Summary

This report contains studies to the behaviour of iodine in the compartments soil, plant and air. The main emphasis was put on the soil-plant transfer of I-127 and I-129.

To dissolve the soil and plant samples a breaking down procedure using a melt was developed, with which samples up till 10 g can be dissolved. The determination of the stabil iodine was done photometrically according to the procedure of E. B. Sandell and I. M. Kolthoff. The influence of other ions and of the temperature and differernt modifications have been studied. Using an internal standard a lower detection limit of 13 ng I / g dry matter was achieved.

To determine iodine in liquid samples as grape juice and wine, a gaschromatographic procedure was developed. The volatile methyl iodide which has been prepared in the sample was separated from other substances by gaschromatography. The lower detection limit is 0,7 µg I / l.

The measured transfer factors for agricultural products range from < 0,004 to 0,350 for I-129 and from < 0,004 to 0,636 for stable iodine. Performing germination experimentes it could be shown that concentrations < 10 µg I / g soil can be toxic. In experiments with radish, beans, spinach and wheat the germination rate decreased with increasing iodine content of the soil. Garlic showed no morphological changes up till 200 µg I / g soil. In contrary to some literature results wine has no increased contents of iodine. In a large number of samples values between 2 and 20 µg I / l wine were found.

The analysis of soil depth profiles and of collected water seeping through the lysimeters showed that the transport of iodine in deeper soil layers takes place very slowly. After flooding the lysimeters for six weeks the leached fraction of iodine increased considerably. In long term experiments with pasture vegetation on soils contaminated with I-129 was demonstrated that the transfer factors for I-127 and I-129 ranged up till 4,6 under anaerobic conditions.

Using an extraction technique especially developed, the different components of iodine in soil were separated. In two soils could be shown that after six weeks of reducing conditions the fraction of iodide was increased by a factor of 3. At the same time the concentration of iodinized humic matter increased by a factor of 1.5. The fraction of reducible non ionic iodine decreased to 2/3 of the original value. Iodine bound to alkyl groups was after those 6 weeks nearly undetectable.

The exhalation rate was measured under different conditions. Using I-131 as a tracer it was demonstrated that the exhalation of plants is higher than that of soil. Increasing the iodine content in soil increased the exhalation rates.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung : Iod im System Boden-Pflanze-Luft 1

1.1 Allgemeines 1
1.2 Der Boden-Pflanzen-Transfer von Iod 1
1.3 Die Pflanzenverfügbarkeit des Iods 2
1.4 Die Analysen- und Meßtechnik 4

2 Material und Methoden 5

2.1 Boden und Pflanzenaufzucht 5

2.1.1 Der Boden als Aufzuchtmedium für Pflanzen 5
2.1.2 Die Bodenherkunft 5
2.1.3 Die Bodenentnahme mit Lysimetern 6
2.1.4 Die Dotierung der Böden mit I-129 7
2.1.5 Die Aufzucht und Pflege von Bewuchs 8

2.2 Probenahme und Probenvorbereitung 9

2.2.1 Die Probenahme von Pflanzenmaterial 9
2.2.2 Die Probenahme von Boden 10
2.2.3 Die Probenaufarbeitung 10
2.2.4 Der Probenaufschluß 10
2.2.5 Optimierung des Aufschlußverfahrens 11

2.3 Die analytische Bestimmung des stabilen Iods 14

2.3.1 Die Iodbestimmung nach Sandell-Kolthoff 14

2.3.1.1 Prinzip der Methode 14
2.3.1.2 Messung der Reaktionsgeschwindigkeit 16
2.3.1.3 Überprüfung verschiedener publizierter Verfahren 17
2.3.1.4 Untersuchung von möglichen Störungen durch Fremdioneneinflüsse ... 21
2.3.1.5 Untersuchung des Reaktionsablaufes 28
2.3.1.6 Bestimmung der Standardabweichung und der Bestimmbarkeitsgrenze des modifizierten Verfahrens nach G. B. Belling 31

2.3.2 Die Bestimmung von Iod mit ionensensitiven Elektroden 33
2.3.3 Die Gaschromatographische Bestimmung von Iod 35

2.4 Die Messung der Radionuklide I-123, I-129 und I-131 in Pflanzen-, Boden- und Aktivkohleproben 43

2.4.1 Die Benutzung von Radiotracern von Iod 43
2.4.2 Die Bestimmung von I-123 43
2.4.3 Die Bestimmung von I-129 44
2.4.4 Die Bestimmung von I-131 47

3 Pflanzenexperimente 48

3.1 Die Iodgehalte in Pflanzen 48
3.2 Die Iodaufnahme durch Pflanzen auf Dauergrünland 49
3.3 Die Iodaufnahme durch Mais, Kartoffeln und Weizen 54
3.4 Der Einfluß von Iod auf den Keimvorgang und die Entwicklung verschiedener Pflanzen 59
3.5 Die Iodaufnahme durch Knoblauch auf iodangereichertem Boden 64
3.6 Iod in Wein 66

4 Pflanzenverfügbarkeit von Iod 70

4.1 Die Stoffaufnahme durch die Pflanze 70
4.2 Entwicklung einer Extraktionsmethode zur Erfassung der im Boden vorliegenden verschiedenen Iodformen 71
4.3 Auswahl der geeigneten Meßmethode 79

5 Fixierungs- und Mobilitätssverhalten von Iod im Boden 81

5.1 Allgemeine Betrachtung 81
5.2 Die Messung von Vertikalprofilen von I-129 im Boden 83
5.3 Die Auswaschung von Iod aus dem Boden 85
5.4 Der Einfluß anaerober Verhältnisse auf die Mobilität von Iod 90

6 Exhalation von Iod durch Boden und Pflanzen 95

7 Zusammenfassung 99

Literaturverzeichnis 102

Anhang 112

1 Arbeitsvorschrift für den Schmelzaufschluß von Boden- und Pflanzenproben 113
2 Arbeitsvorschrift zur photometrischen Bestimmung von Iod 115
3 Arbeitsvorschrift für die gaschromatographische Bestimmung von Iod in Wein 117
4 Radiochemische Reinigung und Messung von I-129 am Flüssigszintillationsspektrometer LKB Quantulus 1 220 118
5 Daten zu den Abbildungen 124

1 Einleitung Iod im System Boden-Pflanze-Luft

1.1 Allgemeines

Das Halogen Iod stellt für Mensch und Tier ein essentielles Spurenelement dar. Die biologische Bedeutung des Iodes rührt daher, daß Iod ein wichtiger Bestandteil der Schilddrüsenhormone L-Thyroxin (3,5,3',5'-Tetraiodothyronin) und L-Triiodothyronin (3,5,3'-Triiodothyronin) ist [Und77]. Beide Hormone sind bei der Regulierung des Wachstumes und der Entwicklung von Bedeutung. Obwohl Iod weit verbreitet in der Natur vorkommt, kommt es oftmals zu einer Iodunterversorgung der Bevölkerung. Pflanzliche Nahrungsmittel liefern einen großen Beitrag zur Ernährung des Menschen, sodaß es wichtig ist, zu erfahren, mit welchen Iodgehalten in Pflanzen zu rechnen ist. Für Pflanzen selbst wird eine essentielle Wirkung des Iods nicht angenommen [Bin74, Fle80, Bol83].

1.2 Der Boden-Pflanzen-Transfer von Iod

Ziel der Arbeit ist es, das Verhalten von Iod im System Boden-Pflanze-Luft besser zu verstehen. Ein Schwerpunkt liegt hierbei auf dem Boden-Pflanzen-Transfer von stabilem Iod. Während bisher die Ansicht vorherrscht, daß im Falle von Radioiod die Ablagerung aus der Luft den größten Beitrag leistet zur Kontamination von Pflanzen, haben einige Untersuchungen gezeigt, daß auch eine hohe Aufnahme von Iod bei Pflanzen durch die Wurzel möglich ist. Dieser Vorgang würde dann eine wichtige Rolle bei der Betrachtung von langlebigen Iodisotopen in der Umwelt spielen. Untersuchungen im Rahmen eines Forschungsauftrages für die ehemals geplante Wiederaufarbeitungsanlage in Wackersdorf haben gezeigt, daß im Laufe des Jahres der sehr niedrige Transfer in Weidebewuchs abnimmt [Hai89b]. Über die Winterphase und eventuell in Zusammenhang mit der Überflutung des Weidebodens steigt der Transfer bis zu einem Faktor von 100. Auch amerikanische Experimente, bei denen der stabile Iodgehalt im Boden künstlich angehoben wurde, zeigten extrem hohe Transferfaktoren [Cli75]. Die in diesen Experimenten verwendeten Spinatpflanzen steigerten ihre Iodaufnahme so extrem, daß sie letztendlich abstarben. Eine ebenfalls toxische Wirkung, bedingt durch hohe Iodaufnahmen der Pflanzen, beobachteten japanische Wissenschaftler bei der Untersuchung einer für Reis spezifischen Pflanzenkrankheit [Ten70, Wat70, Fuk85].

Nach der allgemeinen Verwaltungsvorschrift zu § 45 Strahlenschutzverordnung wird der Boden-Pflanzen-Transfer von Radionukliden mittels sogenannter Transferfaktoren quantifiziert [Bun90]. Nach dieser Verwaltungsvorschrift sind Transferfaktoren das Verhältnis zwischen spezifischer Aktivität der Pflanzenfrischmasse, $A_{Pflanze}$, in Bq / kg und spezifischer Aktivität der Bodentrockenmasse, A_{Boden}, ebenfalls in Bq / kg.

$$T_f = \frac{A_{Pflanze}}{A_{Boden}}$$

Um auch Transferfaktoren für stabiles Iod berechnen zu können, wird analog ein Transferfaktor für stabile Nuklide definiert als Quotient aus Konzentration des stabilen Nuklides in der Pflanze und Konzentration des stabilen Nuklides in der Bodentrockenmasse. Abweichend von der Verwaltungsvorschrift werden im Rahmen dieser Studie die Transferfaktoren für I-127 und I-129 sowohl auf die Pflanzen- als auch auf die Bodentrockenmasse bezogen, da der Gehalt an Wasser in frischem Pflanzenmaterial stark variiert.

Auch wenn anzunehmen ist, daß der mittlere Transfer von Iod in pflanzliche Nahrungsmittel im Jahresmittel sehr klein ist, ist es sinnvoll, pflanzliche Nahrungsmittel auf Iod hin zu untersuchen und die Mechanismen aufzuklären, die zu einer extremen Erhöhung der Transferfaktoren führen können. Dies ist nur möglich, wenn Pflanzen unter kontrollierten Bedingungen aufgezogen werden können. Die Aufzucht der Pflanzen muß in einem klimatisierbaren Gewächshaus, in dem Parameter wie Licht, Luftfeuchte und Temperatur einstellbar sind, erfolgen. Die Zuluft wird über ein Aerosolfilter der Sonderklasse S und über ein TEDA-imprägniertes Aktivkohlefilter geleitet. Dadurch können Ablagerungen aus der Luft weitgehend ausgeschlossen werden.

Obwohl eine Reihe von Daten zu Iodgehalten in Pflanzen in Tabellenwerken publiziert wurde, ist das Datenmaterial zur Untersuchung des Boden-Pflanzen-Transfers oftmals ungeeignet, da lediglich die Iodgehalte der Pflanzen und Pflanzenteile aufgeführt sind [Pen90, Wen82, Sou79, Chi52]. Wichtige Auskünfte für den Transfer , z. B. über die Anzuchtbedingungen, Bodenbeschaffenheit und Herkunft der Pflanzen, sind aufgrund einer anderen Fragestellung nicht enthalten. Aus diesem Grunde werden folgende Pflanzen zusammen mit den Böden, auf denen sie aufwachsen, einer näheren Untersuchung unterzogen: Weidegras, Kartoffeln, Mais und Weizen. Diese Pflanzen decken direkt oder indirekt, über den Weg der Milch oder des Fleisches von Vieh, einen Teil des Nährstoffbedarfes des Menschen und leisten einen wesentlichen Beitrag zur Iodversorgung des Menschen. Da Knoblauch und Wein in der Literatur als besonders iodreich gelten, werden beide Pflanzen in einer separaten Untersuchung behandelt [Sou79, Esc74].

Zusätzlich zu diesen Untersuchungen wird die toxische Wirkung von Iod auf die Pflanzenkeimung und Entwicklung geprüft. Die erhaltenen Untersuchungsergebnisse bilden die Grundlage für die Planung und Durchführung einer Versuchsserie zur Iodaufnahme auf iodangereichertem Boden.

1.3 Die Pflanzenverfügbarkeit des Iods

Eine Reihe von Untersuchungen hat gezeigt, daß der Iodgehalt von Pflanzen unabhängig ist vom Gesamtiodgehalt des Bodens [Bou99, New51, Sha67]. Für eine genaue Beschreibung des Aufnahmeverhaltens von Iod durch Pflanzen aus dem Boden ist die sogenannte "Pflanzenverfügbarkeit" von entscheidender Bedeutung. Die Pflanzenverfügbarkeit eines bestimmten Stoffes stellt ein Maß dar für den Anteil dieses Stoffes, den die Pflanze aus dem Boden zu resorbieren vermag. Sie ist sowohl abhängig von der chemischen Form, in der der Stoff im Boden vorliegt, als auch von der betrachteten Pflanze. Für Iod gilt, daß Iodid aus schwerlöslichen Verbindungen, wie zum Beispiel Silberiodid oder

Quecksilberiodid, schlechter durch die Wurzel aufgenommen werden kann als frei vorliegendes Iodid. An Tonmineralien adsorptiv gebundene Iodformen sind für die Pflanzenwurzeln schwer erreichbar [Gra67]. Gleiches gilt für bestimmte Formen von organisch gebundenem Iod. R. Fuge schlägt die in Abb. 1 aufgezeigte Verteilung von Iod im Boden vor [Fug86].

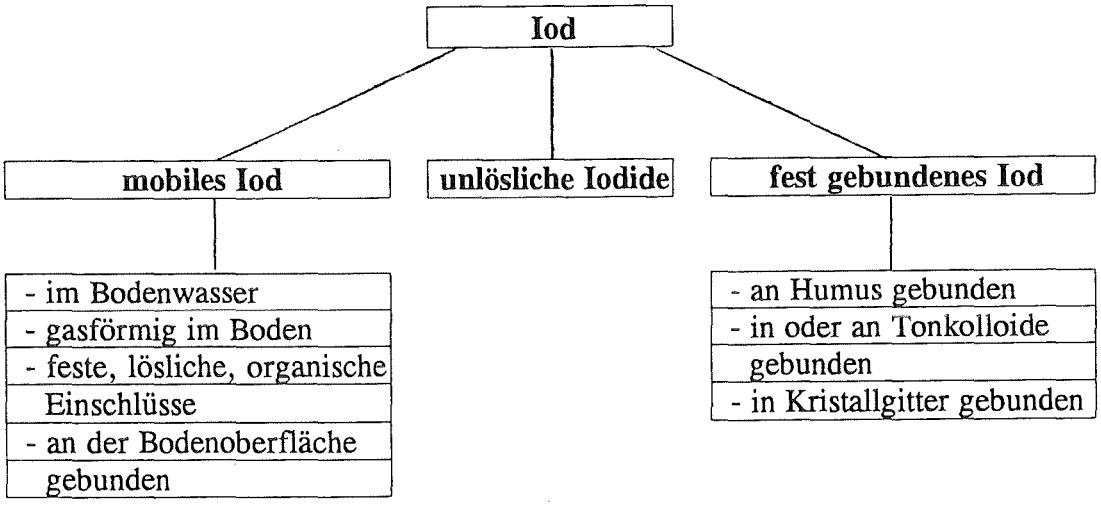


Abb. 1 Verteilung von Iod im Boden

Zum Studium des Aufnahmeverhaltens von Iod sind daher genaue Kenntnisse über das Extraktionsverhalten, das Fixierungs- und Mobilitätsverhalten sowie über die chemische Zusammensetzung der einzelnen Iodanteile unerläßlich und werden aus diesem Grunde Gegenstand dieser Untersuchung sein. Mit Hilfe der gewonnenen Daten wird eine Aufklärung der veränderten Verfügbarkeit unter variierenden Bedingungen unterstützt.

Die Verarmung an Iod im Boden ist neben der Ernte von iodaufnehmenden Pflanzen auch bedingt durch ein Auswaschen von Iod in Richtung tiefere Bodenschichten. Während mehrere Forschergruppen die Meinung vertreten, daß dies nur ein sehr langsamer Prozeß sei [Rys82a, Rys82b, Ubu84], berichten andere Autoren davon, daß zum Boden zugegebene radioaktive Iodisotope kaum zurückgehalten werden [Ben72, Ran75]. Um das tatsächliche Ausmaß der Iodwanderung im Boden feststellen zu können, erscheint es sinnvoll, Tiefenprofile von Böden zu entnehmen, denen ein langlebiges Iodisotop künstlich zugesetzt wurde. Auch die Auswaschrate dieses Iodisotopes aus diesen Böden liefert wichtige Informationen über das Wanderungsverhalten von Iod im Boden.

Verschiedene Experimente deuten darauf hin, daß Boden und Pflanzen gasförmige Iodverbindungen bilden und diese an die Atmosphäre abgeben [Ami89, Wil85]. Bei der Untersuchung des Boden-Pflanzen-Transfers von Iod könnte es im Falle hoher Konzentrationen an gebildeten gasförmigen Iodverbindungen

zu Verfälschungen der Meßergebnisse kommen. Es wäre damit zu rechnen, daß ein Teil der ausgeschiedenen flüchtigen Iodverbindungen durch Ablagerung wieder auf die Pflanzen gelangen würde und so zu scheinbar hohen Transferfaktoren führt. Mit Hilfe einer Reihe von Experimenten soll das Ausmaß der Abgabe von flüchtigen Iodverbindungen durch Boden und Pflanzen an die Luft ermittelt werden. Im Falle von hohen Iodabgaben muß sodann ermittelt werden, in welchem Maß die ausgeschiedenen, flüchtigen Iodverbindungen wieder auf die Pflanzen abgelagert werden.

1.4 Die Analysen- und Meßtechnik

Um die im Rahmen der Untersuchung anfallenden Messungen durchführen zu können, ist eine empfindliche I-127- bzw. I-129-Analytik und Meßtechnik erforderlich. Während die Analytik und Meßtechnik zur Untersuchung von I-129 in Boden- und Pflanzenproben bereits vorliegt, muß zur Bestimmung von I-127 in Boden- und Weinproben zunächst eine Probenaufarbeitungstechnik ausgearbeitet werden, da die bereits zur Verfügung stehende Methodik des Probenaufschlusses für diese Art von Probenmaterial ungeeignet erscheint. Zur Bestimmung des Gehaltes an I-127 in aufgeschlossenen Proben werden spektralphotometrische, elektrochemische und gaschromatographische Verfahren geprüft und für das jeweilige Probenmaterial optimiert.

2 Material und Methoden

2.1 Boden und Pflanzenaufzucht

2.1.1 Der Boden als Aufzuchtmedium für Pflanzen

Boden stellt für Pflanzen nicht nur einen mechanischen Halt dar, sondern bildet auch ein Reservoir für Wasser, Luft und die benötigten Nährstoffe. Er ist ein inhomogenes Gemisch wechselnder Zusammensetzung. Die wichtigsten Bestandteile sind Mineralien und organische Stoffe. Sie bilden gemeinsam ein Bodengefüge mit einem bestimmten Hohlraumsystem, dieses besteht aus Poren unterschiedlicher Form und ist mit Bodenlösung und Luft gefüllt. Die unterschiedlichen Bodeneigenschaften in verschiedenen Bodenschichten hängen von der jeweiligen Zusammenstellung der Schicht ab. Die oberen 25 bis 30 cm des Bodens unterscheiden sich optisch und von der Zusammensetzung von den darunter liegenden Bodenschichten, und man faßt sie unter dem Begriff "Oberboden" zusammen. Der Oberboden ist gekennzeichnet durch einen hohen Gehalt an organischer Substanz und bildet die eigentliche Lebensgrundlage der Pflanzen. Die darunterliegenden Schichten werden mit zunehmender Tiefe dem Muttergestein ähnlicher.

Vom chemisch-experimentellen Standpunkt aus gesehen sollte das Bodenmaterial in möglichst homogener Form vorliegen. Nur auf diese Weise ist es möglich, reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Da aber ein Boden auch von den physikalischen Gegebenheiten, wie Porosität, Korngrößenverteilung und Agregatbildung, geprägt ist, führt ein Homogenisieren des Bodens zu einer Veränderung dieser Eigenschaften.

Aus diesen Überlegungen wird deutlich, daß bei der Bodenbehandlung ein Kompromiß gefunden werden muß, der einerseits eine chemische Betrachtung erlaubt und andererseits den natürlichen Gegebenheiten gerecht wird. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden daher die Bodenproben, die für die Aufzucht von Pflanzen in Langzeitversuchen vorgesehen waren, als Lysimeter (s. 2.1.3) genommen. Von den Lysimetern wurde lediglich der Oberboden homogenisiert, auf diese Weise wurden für alle auf den Lysimeter anzuziehenden Pflanzen weitgehend gleiche Bedingungen geschaffen, unter Erhalt der wichtigen Bodeneigenschaften. Die für die chemische Analyse benötigten Teilproben dieser Bodenproben, die zu verschiedenen Zeitpunkten entnommen wurden, wurden gemahlen, homogenisiert und weiterverarbeitet. Für Keimversuche und Topfexperimente, bei denen die Struktur des Bodens aufgrund einer kürzeren Versuchsdauer von untergeordneter Bedeutung war, wurde homogenisierter Oberboden eingesetzt.

2.1.2 Die Bodenherkunft

Zu den hier beschriebenen Untersuchungen des Verhaltens von Iod im System Boden-Pflanze-Luft wurden Böden von verschiedenen Standorten entnommen. Diese Böden weisen unterschiedliche Eigenschaften auf, von denen die für die Untersuchung relevanten in Tab. 1 aufgeführt sind. Die Böden

Jura-, Kreide- und Urgesteinsverwitterung, im folgenden mit "Jura", "Kreide" und "Urgestein" bezeichnet, wurden im Rahmen eines früheren Projektes für die Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf entnommen [Hai89b]. Die Entnahmestellen waren für Jura Grafenricht, für Kreide Warmersdorf und für Urgestein Kemnath, die drei Orte liegen in der Oberpfalz, Bayern. Da bereits im Frühjahr 1987 I-129 homogen eingemischt wurde, stellen diese Böden eine ideale Versuchsgrundlage dar. Neben dem natürlich im Boden vorhandenen stabilen I-127 enthalten die Böden bereits zu Beginn der Untersuchungen (September 1989) gealtertes und mit dem I-127 nahezu in ein Gleichgewicht befindliches I-129. Diese Tatsache führt zu einer wesentlichen Erleichterung bei einigen Untersuchungen. Im Spätjahr 1989 wurde eine weitere Serie von Bodenproben entnommen. Die Entnahmeorte waren Spöck und Michaelsberg, Landkreis Karlsruhe, Baden-Württemberg; die Bezeichnungen der Böden im weiteren Verlauf dieser Arbeit lauten daher "Spöck" und "Michaelsberg". Während es sich beim Boden Spöck um einen sandigen, nährstoffarmen Boden handelt, stellt der Boden Michaelsberg einen lehmigen, nährstoffreicheren Boden dar. Diese Böden wurden für Lysimeter-, Topf- und Keimexperimente verwendet.

Tab. 1 Ausgewählte Eigenschaften der verwendeten Böden

Bodenbezeichnung	Bodenart *	% Humus	pH-Wert
Jura 3	m	2,9	5,4
Jura 4	l	4,5	5,4
Jura 5	m	2,9	6,2
Kreide 3	m	4,7	6,4
Kreide 4	m	3,0	6,6
Kreide 5	l	2,4	5,1
Urgestein 3	m	2,3	4,5
Urgestein 4	m	2,9	4,5
Urgestein 5	m	2,7	4,5
Spöck	l	1,7	4,7
Michaelsberg	m/s	2,1	7,4

* Bezeichnungen der Bodenarten : l : leichter Boden (Sand, lehmiger Sand)
m : mittelschwerer Boden (sandiger Lehm, Lehm)
m/s : mittelschwerer bis schwerer Boden

Werte nach : Staatliche Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Augustenberg

2.1.3 Die Bodenentnahme mit Lysimetern

Für einige der nachfolgend beschriebenen Experimente ist es wichtig, daß die Bodenstruktur mit ihrem gesamten Schichtaufbau so weit wie möglich erhalten bleibt. Dies gelingt durch die Bodenentnahme mit Lysimetern. Hierzu wurden mit einem Quadermantel aus Edelstahl (ca. 0,7 m * 0,7 m) Bodenproben bis zu einer Tiefe von 0,8 m gestochen. Diese Stecharbeiten wurden mit Hilfe eines Baggers durchgeführt, der den Quadermantel in den Boden drückte, anschließend die Erde um diesen entfernte und zuletzt die

Bodenprobe entnahm. Die Stahlmäntel verblieben um die Bodenproben, und die Unterseiten der Bodenproben wurden mit einem Edelstahldeckel abgeschlossen. Auf diese Weise wurden Behälter, in denen sich weitgehend unveränderte Bodenproben befanden, erhalten. Von den Böden Jura, Kreide und Urgestein wurden je 3 Lysimeter entnommen, von den Böden Spöck und Michaelsberg je 4 Lysimeter. Zusätzlich wurden von den Böden Spöck und Michaelsberg je ca. 600 kg des losen Oberbodens entnommen. Dieser Boden diente für Topfexperimente, Keimversuche und Laboruntersuchungen. In Abb. 2 ist die Entnahme von Bodenproben als Lysimeter dargestellt.

Abb. 2 Die Entnahme von Bodenproben als Lysimeter

2.1.4 Die Dotierung der Böden mit I-129

Ein Teil der Experimente zum Verhalten von Iod im System Boden-Pflanze-Luft wurde mit Hilfe von Radioiod durchgeführt. Für diese Arbeiten wurden die oberen 25 bis 30 cm der Lysimeter mit den Böden Spöck und Michaelsberg abgetragen, luftgetrocknet, gesiebt und homogenisiert. Die genannte Schichttiefe wurde gewählt, da bei der landwirtschaftlichen Nutzung des Bodens für den Anbau von Weizen, Mais und Kartoffeln eine entsprechende Pflugtiefe eingehalten wird. Für die Dotierung wurde eine Lösung mit einer Aktivität von 400 Bq / ml hergestellt. Pro Kilogramm Boden wurde 1 ml dieser Lösung zugegeben, sodaß die Böden eine Aktivität von 400 mBq / g enthielten. Von den Böden Jura, Kreide und Urgestein wurden die oberen 10 cm abgetragen und wie bereits oben beschrieben behandelt. Die Aktivität an I-129 in den Böden betrug 379 Bq / kg Boden. Es wurde eine Schichttiefe von 10 cm gewählt, da bei einer Neueinsaat von Weidebewuchs eine Pflugtiefe von 10 cm gebräuchlich ist. Um die thermische Belastung des Bodens so gering wie möglich zu halten, erfolgte die Trocknung der Böden für eine Zeitdauer von 8 Tagen bei einer Temperatur von 30 °C. Die in den folgenden Abschnitten angegebenen Analysenwerte beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf wasserfreien Boden.

Zur Gewährleistung einer homogenen Einmischung des I-129 wurden pro Mischvorgang 60 ml der I-129-

Lösung, entsprechend 24000 Bq, zu 2 kg des Boden gegeben. Nach dem Eintrocknen der Flüssigkeit wurde dieser Vorteig mit Hilfe eines Rührwerkes homogenisiert. Der homogenisierte Vorteig wurde nun zu weiteren 58 kg des Bodens gegeben und in einem speziellen Konus-Schneckenmischer der Firma Hosokawa Micron Europe B. V., Zelhem, NL, für die Dauer von zwei Stunden homogenisiert.

Zur Überprüfung der Homogenität der Mischung wurde eine Lösung hergestellt, die I-123 enthielt, dieses Iodisotop läßt sich anhand der emittierten γ-Quanten mit Hilfe eines NaI(Tl)-Bohrlochdetektors einfach Messen und führt aufgrund seiner kurzen Halbwertzeit von 13,2 h bei späteren Untersuchungen nicht zu Problemen. Die I-123 enthaltende Lösung wurde auf den Boden gegeben, und der Boden wurde wie oben beschrieben behandelt. Nach einer Mischzeit von 2 Stunden wurden 6 Proben à ca. 18 g entnommen, in Probengefäße eingewogen und die Aktivität des Bodens bezüglich I-123 ermittelt (siehe hierzu Abschnitt 2.4 Bestimmung von I-123, I-129 und I-131 in Boden, Pflanzen und Aktivkohlefilter). Von den 6 Meßwerten wurden Mittelwert und Standardabweichung bestimmt. Die Standardabweichung wurde als Maß für die Homogenität herangezogen. Sie betrug $\pm$ 3,6 %. Da Bodenproben für Topfexperimente 15 kg und Bodenproben für Lysimeterexperimente bis zu 120 kg umfassen, wurde dieser Wert für ausreichend klein befunden, und die Homogenisierungszeit wurde mit 2 Stunden festgelegt.

2.1.5 Die Aufzucht und Pflege von Bewuchs

In den Lysimetern von den Böden Spöck und Michaelsberg wurden verschiedene Kulturen angesetzt: Kartoffeln, Weizen, Mais und Gras. In den Lysimetern der Böden Jura, Kreide und Urgestein wurde eine Weidegrasmischung aufgezogen. Die erste Einsaat von Kartoffeln, Weizen und Mais erfolgte am 03.04.1990, eine zweite Einsaat dieser Gewächse erfolgte am 15.03.1991. Weidegrasmischung und Gras wurden jeweils nur einmal eingesät. Der Termin für die Lysimeter der Böden Jura, Kreide und Urgestein war der 21.04.1987, für die Böden Spöck und Michaelsberg der 03.04.1990. Abb. 3 zeigt die Aufzucht von Mais im Lysimeter.

Die Düngung der Böden erfolgte direkt im Anschluß an jeder Ernte, dazu wurden pro m^2 20 g Nitrophoska Spezial eingesetzt. Bei Schädlingsbefall wurde der Lysimeterbewuchs mit einer 0,1 %igen Lösung eines Schädlingsbekämpfungsmittels behandelt. Um eine Resistenz der Schädlinge gegen das eingesetzte Bekämpfungsmittel zu unterbinden, wurde bei einem erneuten Befall das Schädlingsbekämpfungsmittel gewechselt. Die drei zum Einsatz herangezogenen Mittel waren Metasystox (Bayer), Tamaron (Bayer) und Roxion (Celamerck).

Die Bewässerung der Lysimeter Jura, Kreide und Urgestein erfolgte zunächst nach den standortspezifischen Niederschlagsmengen. Da aber auf diese Weise der vorgegebene Grundwasserspiegel nicht eingehalten werden konnte, wurden die Lysimeter so bewässert, daß in den Übergefäßen der Lysimeter Wasserstände von 30, 60 und 80 cm unterhalb der Bodenoberfläche resultierten. Die Lysimeter mit diesen Böden werden im folgenden mit J3, J4, J5, K3 usw. bezeichnet. Einmal jährlich, im Winter, wurden die Lysimeter mit Weidegras und Gras in ein nicht klimatisiertes Gewächshaus überführt. Dort wurden sie für die Zeitdauer von 6 Wochen mit Wasser geflutet, um die Verhältnisse während einer Schneeschmelze zu simulieren. Dabei wurde darauf geachtet, daß der Wasserstand stets knapp oberhalb des Bodens war. Die Bewässerung der Lysimeter der Böden Spöck und Michaelsberg erfolgte in

Anlehnung an die Böden Jura, Kreide und Urgestein mit dem Wasserstand von 80 cm unterhalb der Bodenoberfläche. Da der Wasserverbrauch für die Untersuchungen keine relevanten Informationen bietet, wurde auf eine explizite Darstellung der Werte verzichtet.

Standort der Lysimeter war ein klimatisierbares Gewächshaus. Die Zuluft des Gewächshaus wurde dabei über ein Aerosolfilter der Sonderklasse S und über ein TEDA-imprägniertes Aktivkohlefilter geleitet, um die Möglichkeit der Iodkontamination über die Außenluft ausschließen zu können.

Sowohl bei den Topfexperimenten als auch bei den Keimexperimenten war eine Düngung und Schädlingsbekämpfung nicht notwendig. Die Wassergaben erfolgten derart, daß der Wassergehalt des Bodens 60 % der Feldkapazität betrug. Dies bedeutet eine Wasserzugabe von 156 ml zu 1 kg des Bodens Spöck und eine Wasserzugabe von 228 ml zu 1 kg des Bodens Michaelsberg.

Abb. 3 Die Aufzucht von Mais im Lysimeter

2.2 Probenahme und Probenvorbereitung

2.2.1 Die Probenahme von Pflanzenmaterial

Zur Bestimmung des Iodgehaltes in den Pflanzen müssen die Pflanzen geerntet und vorbereitet werden. Für die Ernte von Weidebewuchs und Gras wurde das gesamte Pflanzenmaterial eines Lysimeters, welches sich mindestens 3 cm über der Bodenoberfläche befindet, abgeschnitten und zu einer Probe zusammengefaßt. Es wurde darauf geachtet, daß keine Bodenteilchen an den Pflanzen hafteten. Bei der Ernte von Weizen, Kartoffeln und Mais wurde eine Unterteilung in verschiedene Pflanzenteile vorgenommen, in Körner und Stroh beim Weizen, in Knolle, Schale und Kraut bei den Kartoffeln und in Blätter, Körner, Stengel und Kolben beim Mais. Zusätzlich wurde beim Mais eine Grünernte ohne Unterteilung durchgeführt.

2.2.2 Die Probenahme von Boden

Nach jeder Ernte wurden mit Hilfe eines Bohrstockes Bodenproben entnommen. Die Tiefe der Bodenprobenahme wurde dabei in Abhängigkeit der Schichtdicke des kontaminierten Bodens gewählt. Bei den Böden Jura, Kreide und Urgestein betrug sie 10 cm, bei den Böden Spöck und Michaelsberg betrug sie 25 bis 30 cm. Pro Lysimeter wurden dazu 3 Einstiche gemacht, einer in Lysimetermitte, einer in Lysimeterrandnähe und einer 30 cm vom Lysimeterrand entfernt. Die drei Teilproben wurden zu einer Probe vereinigt und bis zur weiteren Verarbeitung tiefgekühlt gelagert.

2.2.3 Die Probenaufarbeitung

Um Iodverluste während des Trocknens zu vermeiden, wurde das Wasser der Boden- und Pflanzenproben durch Gefriertrocknung entzogen. Die Frisch- und Trockengewichte der Proben wurden notiert. Zur Zerkleinerung des Probenmaterials wurde eine Scheibenschwingmühle der Firma Herzog Maschinenfabrik GmbH & Co., Osnabrück, verwendet. Das dazugehörige Mahlgefäß und die Schlagringe bestehen aus Wolframcarbid. Aufgrund der extremen Härte dieses Materials ist es auch möglich Bodenproben innerhalb von wenigen Sekunden und ohne schwerwiegende Wärmeentwicklung staubfein zu zerkleinern. Zur Homogenisierung des Probenmaterials wurde das gemahlene Gut für die Dauer einer Stunde mit Hilfe eines Überkopfschüttelgerätes durchmischt. Das so erhaltene Probenmaterial wurde bis zur weiteren Analyse trocken und dunkel in dicht verschließbaren Glasgefäßen gelagert.

2.2.4 Der Probenaufschluß

Ziel des Probenaufschlusses ist es, das Probenmaterial in eine Form zu überführen, in der die Bestimmung des Iodes ohne Störungen von statten geht. Für die Bestimmung von I-127 in Boden- und Pflanzenproben bedeutet dies, daß die Probe von den organischen Anteilen befreit werden, daß das Iod in freier, chemisch einheitlicher Form vorliegen muß und daß bei der photometrischen Bestimmung störende Verbindungen entfernt werden. Bei der Bestimmung von I-129 in Pflanzenproben stellt der Probenaufschluß ein Teil der Probenvorbereitung dar, da die aufgeschlossene Probe vor der eigentlichen Messung über einen weiteren Schritt gereinigt werden muß. Für die Messung der Aktivität von I-129 in Bodenproben ist in der Regel kein Probenaufschluß erforderlich, die meisten Proben können aufgrund ihrer, im Vergleich zu den Pflanzenproben, hohen Aktivitäten direkt gemessen werden.

Eine direkte Mineralisierung der Proben durch Veraschung ist aufgrund der zu erwartenden Iodverluste nicht geeignet. Es wurde für die Aufarbeitung von Pflanzenproben eine Veraschung im abgeschlossenem System erarbeitet [Nec88]. Diese Methode der Probenveraschung in einem Gefäß unter Sauerstoffüberdruck mit anschließender Absorption der freigewordenen Iodverbindungen mit einer Absorptionslösung führt zu sehr guten Ergebnissen, ist jedoch relativ zeitaufwendig und für Bodenproben

ungeeignet, da der Gehalt an organischer Substanz des Bodens für die Verbrennung zu gering ist. Aus diesen Gründen wurde der von R. Fuge beschriebene Schmelzaufschluß für Bodenproben geprüft und für die Anwendung auf Pflanzenproben modifiziert [Fug85, Fug87].

Das Aufschlußverfahren von R. Fuge basiert auf einen Schmelzaufschluß der Probe mit einer Mischung bestehend aus zwei Teilen Natriumcarbonat, zwei Teilen Kaliumcarbonat und einem Teil Magnesiumoxid. Die Mischung dieser Komponenten weist einen stark erniedrigten Schmelzpunkt auf, verglichen mit den Schmelzpunkten der Einzelkomponenten, sodaß die Proben bei einer Temperatur von 750 °C aufgeschlossen werden können.

Nach der Base-Antibase Theorie von N. Bjerrum stellt das Carbonation in einer Schmelze eine starke Base dar, die konjugierte Antibase, das Kohlendioxid, entweicht bei hohen Aufschlußtemperaturen [Bje51, Hei90]. Das basische Aufschlußmittel kann nun die in der Probe vorhandenen Silikate und Aluminosilikate zu den besser löslichen Ortho- und Metasilikaten umsetzen und so die Probe in eine leichter lösliche Form überführen. Dieser Vorgang spielt eine wichtige Rolle beim Aufschluß von Bodenproben.

Bei Pflanzenproben ist nicht mit solch einem hohen Silikatgehalt zu rechnen wie bei Bodenproben. Das Hauptaugenmerk beim Probenaufschluß liegt daher in der Abtrennung des Iods von den organischen Strukturen und das Überführen des Iods in eine chemisch einheitliche Form. Bruchstücke von organischen Strukturen können während des Aufschlusses sauer reagieren und in der Probe vorhandenes Iod zu leichtflüchtigem Iodwasserstoff umsetzen und so zu Iodverlusten führen. Nach W. T. Binnerts genügen bereits geringste Mengen an Alkali, um diese unerwünschte Reaktion zu unterbinden [Bin74].

2.2.5 Optimierung des Aufschlußverfahrens

Zur Überprüfung des Verfahrens wurden 0,5 g einer Pflanzenprobe mit bekanntem Gehalt an I-129 mit 2,5 g des Schmelzmittels versetzt, im Mörser unter Zusatz von 200 mg Quarzsand innigst zerrieben und in einen Nickeltiegel überführt. Dieser wurde sodann in einem Muffelofen bei einer Temperatur von 750 °C für die Dauer von 30 min geglüht. Nach dem Abkühlen wurde der Schmelzkuchen mit 20 ml Wasser und einigen Tropfen Ethanol versetzt, in ein Becherglas überführt und 1 h auf dem Sandbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die unlöslichen Bestandteile durch Filtration entfernt und die Aktivität an I-129 in der auf diese Weise erhaltenen Analysenlösung bestimmt. Um feststellen zu können, bei welchem Analysenschritt Iodverluste auftreten, wurde eine Tracerlösung, die eine bekannte Aktivität an I-123 enthält, zum Probenmaterial zugegeben und mit aufgearbeitet. Die relativ guten Übereinstimmungen der Analysenergebnisse, die erhalten wurden mit Hilfe des Schmelzaufschlusses und mit Hilfe der Sauerstoffbomben-Veraschung, führten dazu, daß zur Analyse von Pflanzenmaterial das Schmelzverfahren zur Probenvorbereitung ausgewählt und weiter geprüft wurde.

Das Verhältnis von Probenmaterial zu Schmelzmittel von 1 : 5 stellt hohe Reinheitsanforderungen an das Schmelzmittel. Dies würde sich nicht unmittelbar bei der I-129 Analytik auswirken, jedoch bereitet es bei der Analyse von I-127 starke Blindwertprobleme. Daher war das Ziel weiterer Experimente die Minimierung der Schmelzmittelmenge. Eine Verminderung der Schmelzmittelmenge bedeutet auch eine wesentliche Erleichterung bei der Bestimmung von I-129 in Pflanzenmaterial. Hierzu müssen Probenmengen von ca. 10 g eingesetzt werden, dies würde dann eine Schmelzmittelmenge von 50 g nach sich ziehen. Die Handhabung dieser Mengen würde zu Schwierigkeiten führen, zum einen spielt die Schmelzdauer eine wichtige Rolle, bei kleinen Mengen ist das gesamte Probenmaterial innerhalb kurzer Zeit auf die Schmelztemperatur gebracht, bei großen Probenmengen ist eine gleichmäßige Erwärmung nur sehr schwer erreichbar; eine zweite Schwierigkeit tritt auf, wenn die hohen Carbonatmengen im Zuge der Reinigung des I-129 mittels eines Extraktionszyklus mit Schwefelsäure neutralisiert werden müssen.

In einem nächsten Schritt wurde die Probenmenge von 0,5 auf 5 g erhöht, die Schmelzmittelmenge wurde ebenfalls auf 5 g erhöht, sodaß das Verhältnis von Probeneinwaage und Schmelzmitteleinwaage 1 : 1 betrug. Aufgrund der gegenüber dem ersten Experiment gestiegenen Masse der zu schmelzenden Probe mußte der Schmelzvorgang modifiziert werden. Hierzu wurde der Schmelzvorgang nach 30 Minuten unterbrochen, die Masse abgekühlt, mit einem Glasstab zerstoßen, mit wenig Wasser befeuchtet und für die Dauer einer Stunde geglüht. Die weitere Probenaufarbeitung blieb unverändert. Die Analysenergebnisse, die durch verschiedene Aufarbeitungsmethoden erhalten wurden, zeigten gute Übereinstimmung, sodaß in einem weiteren Schritt sowohl die Probenmenge als auch die Schmelzmittelmenge auf 10 g erhöht wurden. Auch in diesem Fall zeigten die Analysenergebnisse gute Übereinstimmung mit den angegebenen Werten, lediglich die chemische Ausbeute nahm geringfügig ab. In Tab. 2 sind die Analysenergebnisse der oben beschriebenen Experimente zusammenfassend dargestellt. Die modifizierte Arbeitsvorschrift für den Schmelzaufschluß von Boden- und Pflanzenproben befindet sich im Anhang Nr. 1.

Tab. 2 Zusammenfassung der Analysenergebnisse

Probenein-waage in g	Verhältnis Schmelzmittel: Probe	Chem. Ausbeute	Ergebnis in mBq / g	Sollwert in mBq/g
0,5	5 : 1	82,4 %	513 $\pm$ 26	573 $\pm$ 11*
5,0	1 : 1	70,0 %	312 $\pm$ 11	209...418**
10,0	1 : 1	65,1 %	350 $\pm$ 26	209...418**

*: Dieser Wert wurde erhalten durch Veraschung einer Weidegrasprobe mit Hilfe der Sauerstoffbomben-Verbrennungstechnik

**: Diese Werte stellen das Ergebnis einer Ringprobe dar, welche an 5 verschiedene Institute zur Analyse auf I-129 übergeben wurde [Göt90].

Aus der Tabelle wird deutlich, daß bei einer Probeneinwaage von 10 g zwar die chemische Ausbeute geringfügig abnimmt, verglichen mit einer Probeneinwaage von 0,5 g, die absolute Menge des Iodes wird jedoch stark erhöht. Durch die parallelle Bestimmung von I-123 und I-129 konnte gezeigt werden, daß sich das nachträglich zur Probe zugegebene I-123 gleich verhält wie das natürlich durch die Pflanze aufgenommene I-129. Diese Tatsache berechtigt dazu, I-123 tatsächlich als Ausbeutentracer zu verwenden. Die drei geschilderten Experimente zeigen außerdem, daß die Bestimmung von I-129 in Pflanzenproben mit Hilfe des Schmelzaufschlusses zu sinnvollen Ergebnissen führt, sodaß diese Art der Probenaufarbeitung im folgenden zu Grunde gelegt wird. Es sei an dieser Stelle vorweggenommen, daß die Analyse von Boden- und Pflanzenproben auf I-127 ebenfalls zu zufriedenstellenden Ergebnissen führt.

2.3 Die analytische Bestimmung des stabilen Iods

Zur Bestimmung des Iodgehaltes in Boden-, Pflanzen- und Weinproben muß eine leistungsfähige Methode zur Verfügung stehen, die es gestattet, eine Vielzahl von Proben mit möglichst geringem apparativem Aufwand in möglichst kurzer Zeit zu analysieren. Während bei Böden mit Iodgehalten im Bereich von µg / g Trockensubstanz zu rechnen ist, liegen die zu erwartenden Iodgehalte von Pflanzentrockenmaterial im Bereich von 100 ng / g. Für Weine liegen die tiefsten angegebenen Iodwerte im µg / l -Bereich. Eine wesentliche Anforderung an die Analytik ist daher auch eine genügend tiefe Nachweisgrenze.

Im folgenden wurden drei grundlegend verschiedene analytische Verfahren in verschiedenen Modifikationen geprüft, darunter ein weit verbreitetes spektralphotometrisches Verfahren, basierend auf der durch Iod katalysierten Umsetzung von Ce^{4+} und As^{3+} zu Ce^{3+} und As^{5+}. Als nächstes wurde die Messung des Iods mit Hilfe einer ionensensitiven Elektrode getestet und zum Schluß wurde eine Reihe von gaschromatographischen Verfahren, bei denen Iod zu einem leichtflüchtigem Derivat umgesetzt wird, untersucht.

2.3.1 Die Iodbestimmung nach Sandell-Kolthoff

2.3.1.1 Prinzip der Methode

Die am meisten angewandte photometrische Bestimmungsmethode für Iod ist die Methode nach Sandell-Kolthoff [San37]. Während der Umsatz von Ce^{4+} mit As^{3+} zu Ce^{3+} und As^{5+} ohne Zusatz von Iodid nur sehr langsam erfolgt, vermag Iodid die Reaktionsgeschwindigkeit des Cer-Arsenit-Umsatzes gemäß

$$2\ Ce^{4+} + As^{3+} \xrightarrow{I^-} 2\ Ce^{3+} + As^{5+}$$

zu katalysieren. Diese Reaktion ist unter bestimmten Bedingungen eine Reaktion 1. Ordnung für Iodid, sodaß die Reaktionsgeschwindigkeit der Iodkonzentration proportional ist.

Es gilt:

$$d[Ce^{4+}] = -k_1 * [I^-] * [Ce^{4+}] * dt \qquad \text{(Gl. 1)}$$

mit
- $[Ce^{4+}]$: Konzentration des Ce^{4+} in Lösung in mol / l,
- k_1 : Geschwindigkeitskonstante in mol /(l·s),
- $[I^-]$: Konzentration an I- in der Lösung in mol / l,
- t : Zeit in s.

Nach Integration der Gleichung 1 in den Grenzen t_1 und t_2 ergibt sich:

$$\ln[Ce^{4+}]_{t2} - \ln[Ce^{4+}]_{t1} = -k_1 * (t_2-t_1) * [I^-] \qquad \text{(Gl. 2)}$$

Die Bestimmung der Konzentration des Ce^{4+} zu den verschiedenen Zeitpunkten erfolgt photometrisch, es gilt das Lambert-Beer Gesetz:

$$-\log(I/I_0) = \epsilon * [Ce^{4+}] * d \qquad \text{(Gl. 3)}$$

mit

I :	Intensität des abgeschwächten Lichtes,
I_0:	Ursprungsintensität des Lichtes,
ϵ :	Extinktionskoeffizient für Ce^{4+} in (l * cm) / mol,
d :	Dicke der durchstrahlten Schicht in cm.

Da ϵ und d konstant sind, läßt sich die Konzentration von Ce^{4+} wie folgt ausdrücken:

$$[Ce^{4+}] = - \log(I/I_0) * k_2 \qquad \text{(Gl. 4)}$$

mit $k_2 = 1 / (\epsilon * d)$

Nach Einsetzen dieses Ergebnisses in Gleichung 2 ergibt sich:

$$\log \frac{(\log I/I_0)t_2}{(\log I/I_0)t_1} = -k_3 * (t_2-t_1) * [I^-] \qquad \text{(Gl. 5)}$$

mit $k_3 = k_1 / \ln(10)$.

Gleichung 5 sagt aus, daß die Abnahme des Logarithmus der Extinktion proportional zur Reaktionszeit ist, wenn die Konzentration an Iod konstant ist. Bei konstanter Reaktionszeit (t_2-t_1 = const) ist die Differenz der Logarithmen der Extinktionen zu den Zeitpunkten t_1 und t_2 proportional zur Iodkonzentration.

2.3.1.2 Messung der Reaktionsgeschwindigkeit

Wie aus den im vorigen Absatz gemachten Überlegungen deutlich wird, kann die Bestimmung des Iods über die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der Cer-Arsenit-Umsetzung erfolgen, aufgrund der Proportionalität von der Iodidkonzentration in der Reaktionslösung und der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit kann auf verschiedene Weisen vorgenommen werden. E. B. Sandell und I. M. Kolthoff messen die Zeit, die vom Start bis zum Ende der Reaktion vergeht. Da die Ce^{4+}-Ionen in wässriger Lösung eine Gelbfärbung hervorrufen, definieren sie den Reaktionsendpunkt als den Zeitpunkt, zu dem keine Gelbfärbung der Reaktionslösung mehr sichtbar ist; zu diesem Zeitpunkt ist $[Ce^{4+}] = 0$. Diese Methode ist nur geeignet für Proben mit hohem Iodgehalt. Das Deutsche Einheitsverfahren zur Untersuchung von Wasser-, Abwasser- und Schlammproben sieht vor, den Reaktionsablauf nach einer Reaktionszeit *t* durch Zugabe von Fe^{2+} zu stoppen [Fac75].

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \text{----}> Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

Das gebildete Fe^{3+} wird in einer folgenden Reaktion mit SCN^- zu einem rotgefärbten Komplex umgesetzt.

$$Fe^{3+} + 3\ SCN^- \text{----}> [Fe(SCN)_3]$$

Die Extinktion der durch den Komplex rotgefärbten Lösung wird gemessen und der Meßwert stellt ein Maß für das zum Zeitpunkt *t* nicht verbrauchte Ce^{4+} dar und somit für die Konzentration an Iodid in der Lösung. Da nach Zugabe des Fe^{2+} der Reaktionsverlauf unterbrochen ist, kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt SCN^- zugegeben werden und die Extinktion des erhaltenen Komplexes photometrisch bestimmt werden. W. Matthes und seine Mitarbeiter empfehlen ein Unterbrechen der Reaktion durch Abkühlung der Probenlösung und anschließender Zugabe von Brucin [Mat73]. Das nach einer Reaktionszeit *t* übriggebliebene Ce^{4+} oxidiert Brucin zur stark gefärbten o-Form. Die Extinktion des Farbstoffes wird photometrisch bestimmt. Neben diesen Methoden zur Abstoppung der Reaktion ist auch noch die Zugabe von Hg^{2+} möglich. Dieses inaktiviert das vorhandene Iod durch Bildung von HgI_2, und der Reaktionsablauf wird auf diese Weise unterbrochen [Alv87].

R. Fuge und seine Mitarbeiter benutzen ein Autoanalysersystem und registrieren während eines bestimmten Zeitraumes die Abnahme der Ce^{4+}-Konzentration über ein integriertes Photometer [Fug85]. Bei vielen manuellen Methoden wird die Ce^{4+}-Konzentration nach einer festgelegten Reaktionszeit direkt photometrisch bestimmt, der zugehörige Iodidgehalt wird mit Hilfe einer Kalibrierkurve bestimmt [Kna69, Bel88, Mat78].

2.3.1.3 Überprüfung verschiedener publizierter Verfahren

Kriterien für eine erste Vorauswahl von Iodbestimmungsverfahren nach Sandell-Kolthoff waren eine niedrige Nachweisgrenze, eine einfache Handhabung und ein möglichst geringer apparativer Aufwand. Die Methoden, die mit Autoanalysatoren arbeiten, wurden bei der Auswahl nicht berücksichtigt. Aufgrund der Tatsache, daß die Probenaufarbeitung den zeitbestimmenden Schritt darstellt und die Haltbarkeit von aufgeschlossenem Probenmaterial gering ist, erscheint der Einsatz eines Autoanalysersystems nicht gerechtfertigt. Eine Ausnahme wurde bei dem von R. Fuge beschriebenen Verfahren gemacht. Da die von ihm beschriebene Probenaufarbeitung weitgehend übernommen wurde, war davon auszugehen, daß die sich anschließende Analytik speziell für diese Art von Probenvorbereitung ausgearbeitet war. Da kein Autoanalysersystem zur Verfügung stand, wurde versucht, das Verfahren für ein manuelles Vorgehen umzugestalten. Folgende Verfahren wurden einer genaueren Untersuchung unterzogen:

- die Methodik zur Bestimmung des Iodidiones aus der Sammlung der Deutschen Einheitsverfahren zur Untersuchung von Wasser-, Abwasser und Schlammproben (im folgenden mit "DEV-Methode" bezeichnet) [Fac75],
- das von R. Fuge beschriebene Verfahren, welches allerdings aufgrund des nicht vorhandenen Autoanalysersystems umgestaltet werden mußte [Fug85] und
- das von G. B. Belling beschriebene Verfahren [Bel88].

Die Daten zu den Abbildungen, die in diesem Rahmen erstellt wurden, befinden sich im Anhang Nr. 5.

Das DEV-Verfahren

Bei diesem Verfahren wird zu einem Aliquot der Probenaufschlußlösung durch Zugabe von Ce^{4+}- und As^{5+}- Reaktionslösung die Sandell-Kolthoff-Reaktion in Gang gesetzt. Nach einer genau festgelegten Reaktionszeit wird die Reaktion durch Zugabe von Fe^{2+}-Lösung gestoppt. Mit SCN^--Ionen werden die gebildeten Fe^{3+}-Ionen zu einem rotgefärbten Komplex umgesetzt. Die Extinktion der nun rotgefärbten Reaktionslösung wird mit Hilfe eines Spektralphotometers bei einer Wellenlänge von 510 nm in 1 cm Kunststoffküvetten gemessen. Mit Hilfe einer Kalibrierkurve wird die Iodkonzentration der Probe berechnet. Laut Vorschrift tritt mit zunehmender Konzentration an Iodid-Ionen eine proportionale Abnahme der Extinktion der Reaktionslösung ein. Betrachtet man die aufgenomme Eichkurve (Abb. 4), so wird deutlich, daß hier keine lineare Kalibrierfunktion vorliegt. Logarithmiert man jedoch die für die Reaktionslösungen gemessenen Extinktionswerte und trägt sie dann gegen die Iodidkonzentration in ein Diagramm ein, so erhält man eine Gerade (Abb. 5). Die Feststellung, daß die Extinktionswerte, erhalten für verschiedene Iodidkonzentrationen, logarithmiert werden müssen, um einen linearen Zusammenhang zwischen Iodidkonzentration und zugehörige Extinktionswerte zu erhalten, steht im Einklang mit den im vorigen Abschnitt gemachten theoretischen Überlegungen. In den nachstehenden graphischen Darstellungen wird daher die Auftragung der Logarithmen der Extinktion der Probenlösung auf die y-Achse beibehalten. Aufgrund der Tatsache, daß nur zu einem Zeitpunkt eine Extinktionsmessung der Probenlösung durchgeführt wird, vereinfacht sich Gleichung 5, S.15 zu:

$$\log (I/I_0)t = -k_3 * t * [I^-]$$

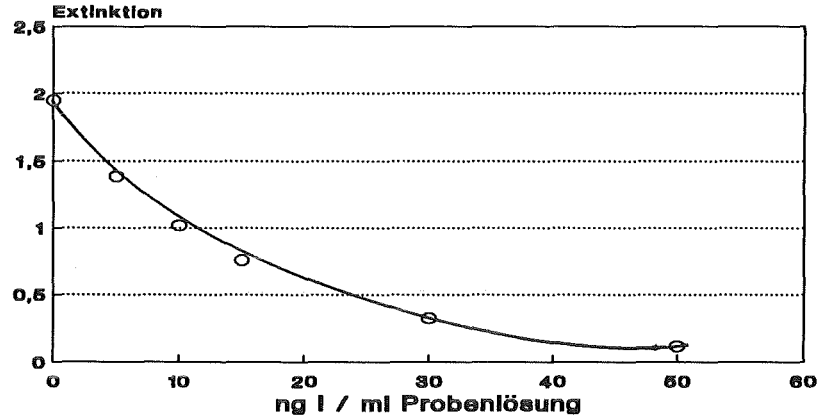


Abb. 4 Kalibrierkurve für die Bestimmung von Iod nach der DEV-Methode

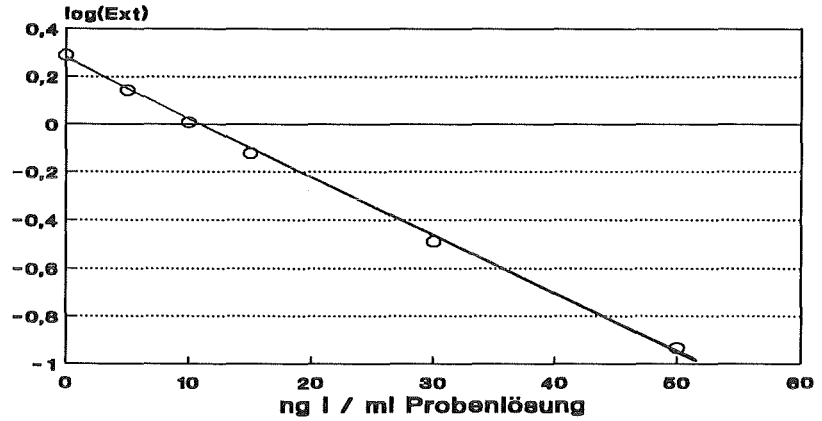


Abb. 5 Kalibrierkurve für die Bestimmung von Iod nach der DEV-Methode, halblogarithmische Darstellung

Das Verfahren nach R. Fuge

Beim der von R. Fuge beschriebenen Methodik wird in einem Autoanlysersystem die iodhaltige Probenaufschlußlösung mit Ce^{4+}-Lösung und As^{3+}-Lösung versetzt und die Farbabnahme der Reaktionslösung in einen bestimmten Zeitraum über die Abnahme der spektralen Absorption beobachtet. Diese wird mit einem Schreiber aufgezeichnet und gelangt zur Auswertung. Für die manuelle Anwendung dieses Verfahrens war eine Untersuchung von Einflußgrößen wie Abnahme der Extinktion der Reaktionslösung in Abhängigkeit von der Zeit und Einfluß der Temperatur erforderlich. Diese Untersuchungen werden in Abschnitt 2.3.1.5 beschrieben. In Abb. 6 ist eine Kalibrierkurve dargestellt, die erhalten wurde unter Berücksichtigung folgender Parameter:

- Reaktionszeit : 20 min;
- Reaktionstemperatur : 30 °C;
- Iodidkonzentrationen in Lösung : 0 - 40 ng / ml.

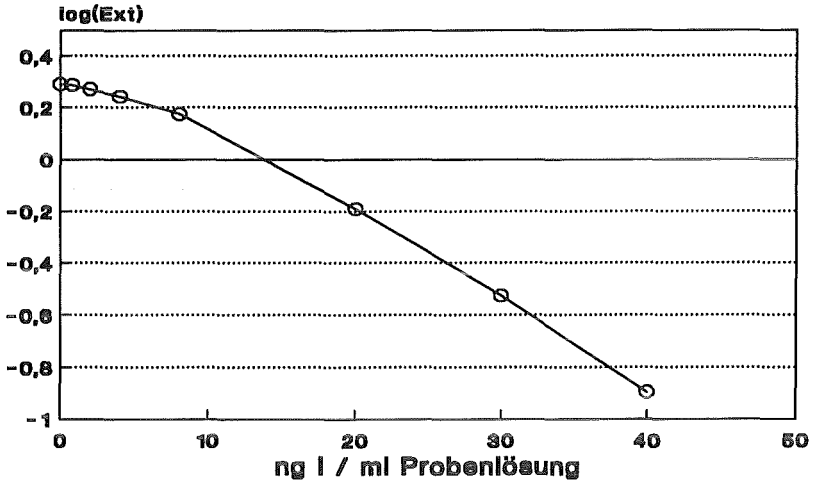


Abb. 6 Kalibrierkurve für die Iodbestimmung nach R. Fuge

Das Verfahren nach G. B. Belling

Bei der von G. B. Belling beschriebenene Methode wird, wie beim DEV-Verfahren, die Reaktion in Gang gesetzt durch Zugabe von Ce^{4+}- und As^{3+}-Reaktionslösung zur Probenaufschlußlösung. Während des Reaktionsablaufes wird zu zwei verschiedenen, vorher genau festgelegten Zeitpunkten, eine Teilprobe der Reaktionslösung entnommen und die Extinktion der durch vorhandene Ce^{4+}-Ionen gelbgefärbten Lösung spektralphotometrisch bei einer Wellenlänge von 340 nm ermittelt. Die Differenz der Logarithmen der Extinktionen wird gebildet. Aus einer Kalibrierkurve wird dann die zugehörige Iodkonzentration der Probenlösung abgelesen und der Iodgehalt der Probe wird unter Berücksichtigung der Probenverdünnung berechnet. In Abb. 7 ist eine Kalibrierkurve für den Bereich von 0 bis 3,75 ng I / ml Probenlösung dargestellt.

Da die Probenmatrix zusammen mit den Aufschlußreagenzien zu einer Steigungsänderung der Kalibrierkurve führen kann, empfiehlt G. B. Belling bei der Bestimmung des Iodgehaltes in unbekannten Proben, einen Korrekturfaktor bei der Kalibrierung zu berücksichtigen. Eigene Erfahrungen zeigten, daß eine wesentliche Verbesserung des Verfahrens erreicht wird, wenn die Bestimmung des Iodgehaltes unbekannter Proben mit Hilfe einer Standardaddition durchgeführt wird. Auf diese Weise ist es nicht notwendig, für verschiedene Probenmatrizes unterschiedliche Korrekturfaktoren zu bestimmen; auch die oft wiederkehrende Kalibrierung aufgrund von neuen Reagenzienansätzen entfällt.

Hierzu werden von der aufgeschlossenen Probenlösung zwei gleichgroße Teilproben entnommen, zu einer der beiden Proben wird eine bekannte Menge Iodid gegeben. Beide Proben werden, wie bereits zuvor erläutert, behandelt. Die erhaltenen Extinktionen werden notiert und die Differenzen der Logarithmen der Extinktion zu den zwei Meßzeiten gebildet. Aufgrund des linearen Zusammenhanges zwischen Iodidgehalt

der Probe und Differenz der Logarithmen zu den zwei Meßzeiten können nun die Differenzen der Logarithmen der Extinktionen voneinander subtrahiert werden. Der erhaltene Wert entspricht dem Iodidzusatz. Mit Hilfe eines Dreisatzes kann nun der Iodgehalt in der unbekannten Probe berechnet werden (s. u.). Die Methode der Standardaddition kann nur dann angewendet werden, wenn die nach Iodzusatz in der Probe erhaltene Iodkonzentration im linearen Bereich der Kalibrierkurve liegt. Ist dies nicht der Fall, so muß die Probe entsprechend mit Wasser verdünnt werden.

Nicht berücksichtigt bei der Ableitung der Formel zur Berechnung des Iodgehaltes in der Probe ist der Blindwert, der daher rührt, daß es auch ohne Iodzusatz zu einer, wenn auch schwachen, Entfärbung der Reaktionslösung kommt, z. B. durch Unreinheiten der verwendeten Chemikalien. Zur Berechnung des Iodgehaltes in unbekannten Proben muß daher ein Blindwert ermittelt werden. Dieser kann dann in Abzug gebracht werden.

X	sei der unbekannte Iodgehalt der Probe Pr,
Z	sei der bekannte Zusatz an Iod zur Probe Pr,
$Ext_{Pr,t1}$	sei die Extinktion der Probenlösung zur Zeit t_1,
$Ext_{Pr,t2}$	sei die Extinktion der Probenlösung zur Zeit t_2,
$Ext_{PrZ,t1}$	sei die Extinktion der Probenlösung mit Zusatz zur Zeit t_1,
$Ext_{PZr,t}2$	sei die Extinktion der Probenlösung mit Zusatz zur Zeit t_2,
k	sei der Proportionalitätsfaktor, der die Differenz der Extinktionen der Probenlösung zu den Meßzeiten t_1 und t_2 mit dem Gehalt an Iod in der Probenlösung verknüpft.

Es gilt:

$$X = k * [\log(Ext_{Pr,t1}) - \log(Ext_{Pr,t2})]$$

$$X + Z = k * [\log(Ext_{PrZ,t1}) - \log(Ext_{PrZ,t2})]$$

$$\Rightarrow Z = k * \{ [\log(Ext_{PrZ,t1}) - \log(Ext_{PrZ,t2})] - [\log(Ext_{Pr,t1}) - \log(Ext_{Pr,t2})] \}$$

$$X = \frac{[\log(Ext_{Pr,t1}) - \log(Ext_{Pr,t2})]}{[\log(Ext_{PrZ,t1}) - \log(Ext_{PrZ,t2})] - [\log(Ext_{Pr,t1}) - \log(Ext_{Pr,t2})]} * Z$$

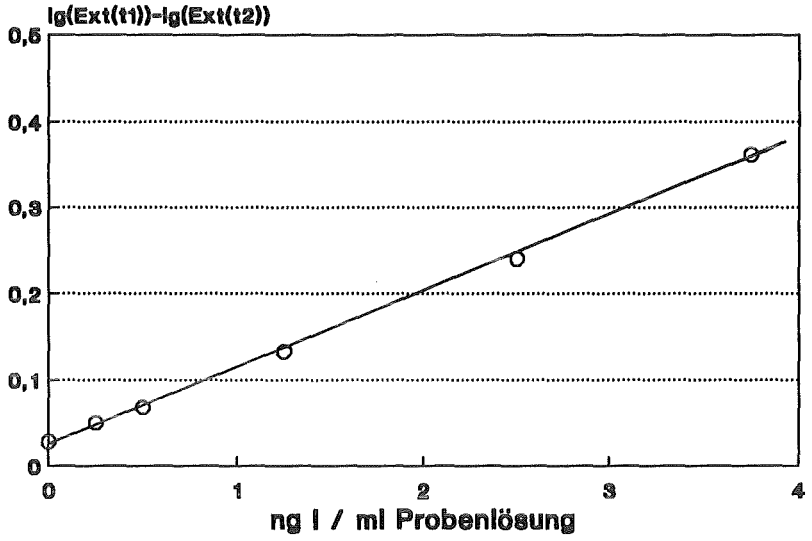


Abb. 7 Kalibrierkurve für Iod nach der Methode von G. B. Belling

2.3.1.4 Untersuchung von möglichen Störungen durch Fremdioneneinflüsse

Nach E. B. Sandell und I. M. Kolthoff ist die Katalyse der Cer-Arsenit-Reaktion spezifisch für Iod, Ruthenium und Osmium [San37]. Nach W. T. Binnerts kann der Reaktionsablauf außerdem durch folgende Ionen und Verbindungen beeinflußt werden: Br^-, Mn^{2+}, K_2SO_4, Hg, Ag und Cu [Bin74]. Ein besonders starker Einfluß wird beschrieben, wenn Mn^{2+} und Br^- gleichzeitig in der Reaktionslösung vorliegen. Da in Boden- und Pflanzenproben sowohl mit Mangan als auch mit Bromid zu rechnen ist und darüberhinaus Kalium- und Sulfat-Ionen durch den Probenaufschluß in die Analysenlösung gelangen, muß der Einfluß dieser Ionen geprüft werden. Da in der DEV-Vorschrift keine Angaben über mögliche Störungen gemacht werden, wurden eigene Untersuchungen durchgeführt. Der Einfluß der Metalle Ag, Hg und Cu wurde nicht untersucht, da davon ausgegangen wurde, daß diese im Zuge der Probenaufarbeitung durch den Soda-Pottasche-Aufschluß nicht in die Analysenlösung gelangen. Obwohl Ru und Os in biologischen Proben nicht in nennenswerten Mengen vorkommen, wurde die Wirkungsweise überprüft. Wird nämlich der Probenaufschluß mit Hilfe einer Sauerstoffüberdruck-Veraschung durchgeführt, so kann der verwendete Platin-Zünddraht unter Umständen zu einer Quelle dieser Platin-Metalle werden.

Zur Prüfung der einzelnen Ionen oder Verbindungen wurden Probenlösungen mit verschiedenen Konzentrationen dieser Stoffe hergestellt. Die Proben wurden wie in der Arbeitsvorschrift beschrieben behandelt. Die Logarithmen der Extinktionen, die bei der photometrischen Messung der Reaktionslösung erhaltenen wurden, wurden als Funktion der Konzentrationen der Stoffe in ein Diagramm eingetragen. Gleichzeitig ist in jedem Diagramm eine Gerade eingezeichnet, die das Vorhandensein von Iod in Höhe

der Nachweisgrenze repräsentiert. Die Konzentration einer geprüften Substanz wird nicht als störend bezeichnet, solange der Logarithmus der Extinktion (bei der DEV-Methode) bzw. die Differenz der Logarithmen der Extinktionen der Probenlösung (bei der Methode nach G. B. Belling) auf dieser Geraden liegt.

Der Einfluß von Mangan

Wie aus Abb. 8 deutlich wird, kann ein Zusatz von Mn^{2+} zur Probe die Reaktionsgeschwindigkeit des Cer-Arsenit-Umsatzes erhöhen. Bis zu einer Konzentration von 1,5 μg Mn^{2+} / ml Analysenlösung ist jedoch kein Effekt zu verzeichnen. Geht man davon aus, daß 500 mg getrocknetes Probenmaterial nach der Probenaufarbeitung in 50 ml Analysenlösung vorliegen, so folgt hieraus, daß ein Mangangehalt unterhalb von 150 μg / g Trockensubstanz nicht zu einer Beeinträchtigung führt. Pflanzen weisen einen Mangangehalt im Bereich von 10 bis 100 μg / g Trockensubstanz auf, sodaß für Pflanzen keine Störung zu erwarten ist. Anders sieht es bei Boden aus, hier können die Manganwerte überschritten werden.

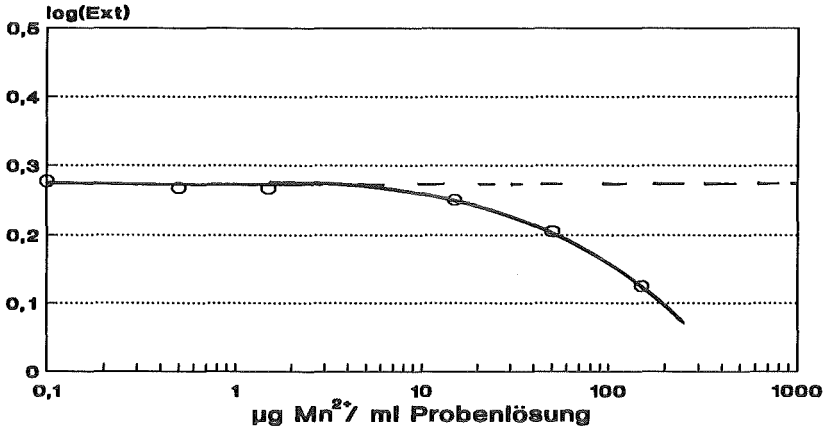


Abb. 8 Der Einfluß von Mangan auf die Bestimmung von Iod nach der DEV-Methode

Der Einfluß von Bromid

Der Einfluß von Br^- wurde in einem Bereich von 0,015 bis 500 μg / ml Analysenlösung untersucht. Aus Abb. 9 ergibt sich, daß in diesem Konzentrationsbereich nicht mit Störungen, bedingt durch Bromid, zu rechnen ist. Geht man davon aus, daß 500 mg getrocknetes Probenmaterial nach der Probenaufarbeitung in 50 ml Analysenlösung vorliegen, so folgt hieraus, daß ein Gehalt an Br^- unterhalb von 50 mg / g Trockensubstanz nicht zu einer Beeinträchtigung führt. In Boden und Pflanzen ist nicht mit solch hohen Bromgehalten zu rechnen, sodaß eine Störung ausgeschlossen werden kann.

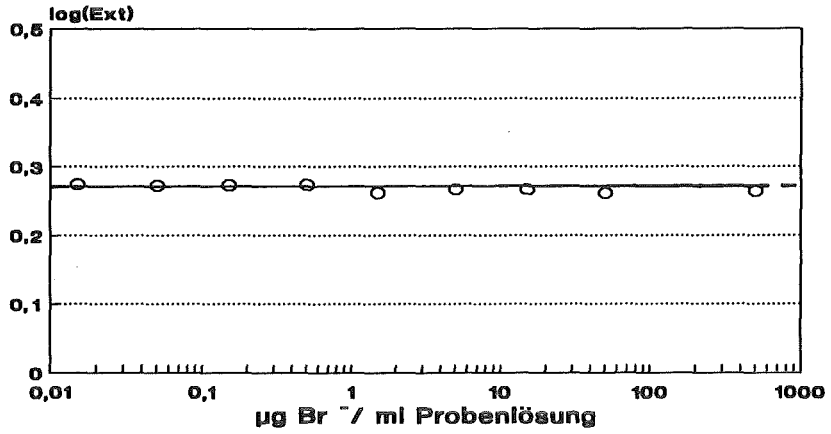


Abb. 9 Der Einfluß von Bromid auf die Bestimmung von Iod nach der DEV-Methode

Der Einfluß der gleichzeitigen Anwesenheit von Mangan und Bromid

Bei diesem Versuch wurde von einer Lösung ausgegangen, die 1,5 µg Br^- / ml Analysenlösung enthält. Die Konzentration des Mangans wurde von 0,015 bis 15,0 µg / ml Analysenlösung variiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 10 dargestellt. Man erkennt, daß bei dieser Grundkonzentration des Br^-, eine Konzentration an Mn^{2+} von 1,5 µg / ml Analysenlösung bereits zu einer Störung führt. Im Vergleich zur Reaktion ohne Zusatz von Br^- bedeutet dies eine Steigerung der Störanfälligkeit um eine Zehnerpotenz.

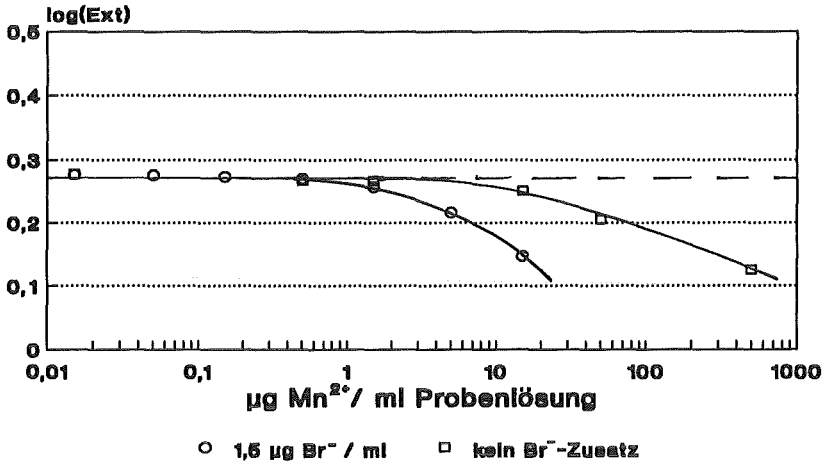


Abb. 10 Der Einfluß von Mangan und Bromid auf die Bestimmung von Iod nach der DEV-Methode

Beseitigung der Störung durch Mangan

Die durch Mangan bedingte Störung kann vermieden werden, wenn man das Mangan durch Behandlung mit Ethanol aus der Analysenlösung entfernt. Ethanol reduziert die während des Schmelzaufschlusses entstandenen höherwertigen Manganverbindungen zu Mn^{4+}, dieses wiederum bildet in alkalischem Milieu einen schwerlöslichen Oxidniederschlag, der sich durch Filtration abtrennen läßt.

Zur Prüfung der Vollständigkeit der Fällung wurden zwei Schmelzproben angesetzt, eine enthielt einen Zusatz von $MnCl_2$, die andere enthielt $KMnO_4$. Die Proben wurden aufgeschmolzen, gelöst und anschließend mit Ethanol in der Siedehitze behandelt. Nach dem Abkühlen wurden beide Proben filtriert und der Mangangehalt wurde photometrisch ermittelt gemäß [Zim82]. Die Nachweisgrenze dieses Verfahrens liegt bei 1 μg I / g Trockensubstanz. In keiner der beiden Proben konnte mehr Mangan nachgewiesen werden.

Der Einfluß von Sulfat

Der Einfluß von K_2SO_4 wurde in einem Konzentrationsbereich von 0,5 bis 50 mg / ml Analysenlösung getestet. In diesem Bereich übt K_2SO_4 keine störende Wirkung auf die Sandell-Kolthoff Reaktion aus (Abb. 11). Für Boden- und Pflanzenproben würde dies bedeuten, daß erst ab einer Konzentration von 5 g K_2SO_4 / g Probenmaterial mit einer Störung zu rechnen ist, da die maximale Menge an sulfathaltigem Schmelzmittel für 1 g Probenmaterial 5 g beträgt, kann eine Störung also ausgeschlossen werden.

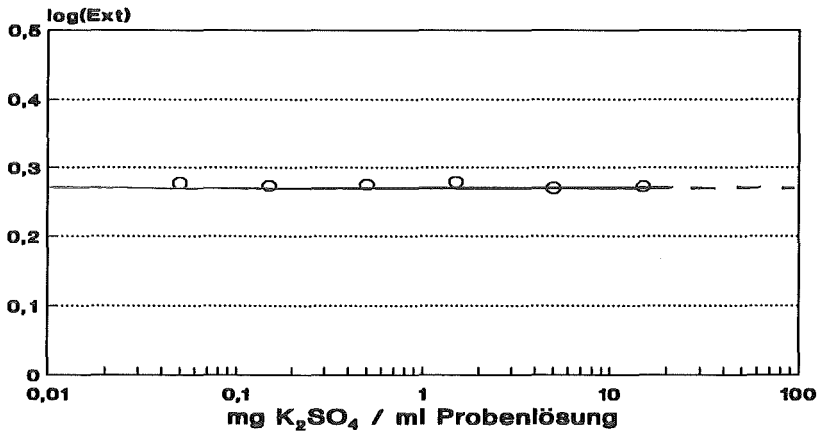


Abb. 11 Der Einfluß von Kaliumsulfat auf die Bestimmung von Iod nach der DEV-Methode

Der Einfluß von Ruthenium

In einer Versuchsreihe wurden Mengen von 0,2 ng bis 20 ng Ru / ml Analysenlösung geprüft. Es zeigte sich, daß diese Konzentrationen keinen Einfluß auf den Reaktionsablauf der hier benutzte Modifikation der Sandell-Kolthoff Reaktion haben (Abb. 12).

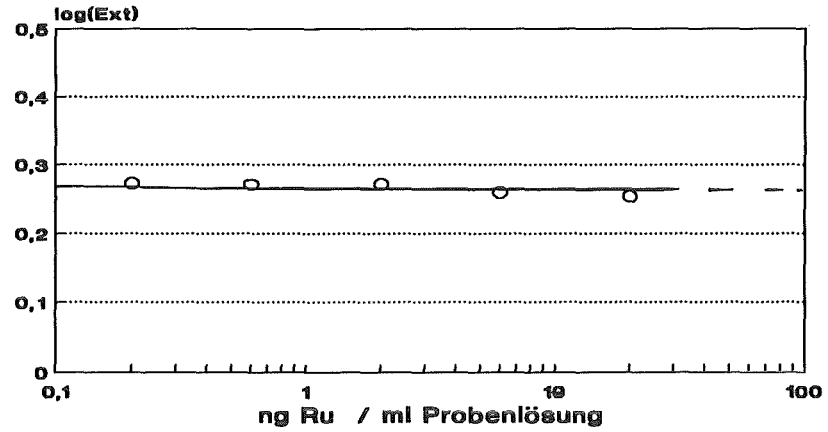


Abb. 12 Der Einfluß von Ruthenium auf die Bestimmung von Iod nach der DEV-Methode

Der Einfluß von Platin

Zur Überprüfung, ob Pt und seine Begleitelemente einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, wurden 50 mg Pt-Zünddraht unter Erhitzen in Königswasser gelöst, die nitrosen Gase durch Abrauchen entfernt und die Lösung schließlich zu 100 ml ergänzt. Von dieser Lösung wurden Proben mit Gehalten an Pt zwischen 2,5 und 750 μg Pt / ml Analysenlösung hergestellt. Die Extinktionen dieser Lösungen wurden nach der Durchführung der Sandell-Kolthoff Reaktion in Abhängigkeit des Gehaltes an Pt in ein Diagramm eingetragen. Abb. 13 zeigt, daß das für die Zündung benutzte Pt offensichtlich sehr rein ist und daher keinen nennenswerten Einfluß auf die photometrische Bestimmung von Iod ausübt.

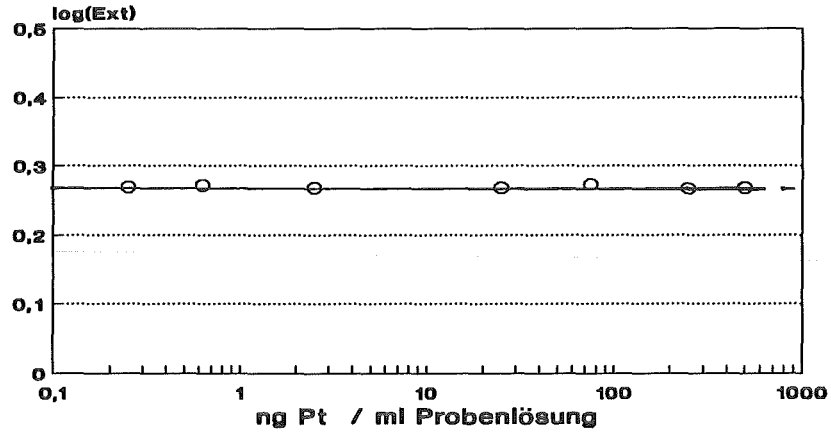


Abb. 13 Der Einfluß von Platin auf die Bestimmung von Iod nach der DEV-Methode

Die vorhergehenden Untersuchungen haben gezeigt, daß von den untersuchten Elementen keine Störung ausgehen kann. Die in Boden und Pflanzen zu erwartenden Konzentrationen liegen weit unter den für den

Reaktionsablauf tolerierbaren Werten. Lediglich Mn^{2+} bildet eine Ausnahme. Durch einen geeigneten Zwischenschritt bei der Probenaufarbeitung kann Mn^{2+} jedoch quantitativ aus der Analysenlösung entfernt werden.

Bei dem von G. B. Belling beschriebenen Verfahren wird der Einfluß von Störionen eingehend untersucht, sodaß bei diesem Verfahren auf die Prüfung der Störungen weitgehend verzichtet werden konnte [Bel88]. Lediglich der Einfluß von Mn^{2+}, Br^- und SO_4^{2-} wurde untersucht, da mit dem Auftreten dieser Ionen in der Probenlösung zu rechnen ist. Der Einfluß von Ruthenium wurde ebenfalls untersucht, da mit einer Störung bereits durch kleinste Mengen zu rechnen ist. Wie aus den Abbildungen 14 bis 17 ersichtlich wird, ist das Ergebnis im Falle von SO_4^{2-} vergleichbar mit dem Ergebnis der DEV-Methode. Für Br^- und Mn^{2+} reagiert das von G. B. Belling beschriebene Verfahren empfindlicher auf die Anwesenheit dieser Elemente. Br^- stört ab einer Konzentration von ca. 7,5 mg / g Trockensubstanz und Ru ab einer Konzentration von ca. 75 ng / g Trockensubstanz. Diese Werte liegen über den zu erwartenden Probenkonzentrationen, sodaß nicht mit Störungen, bedingt durch diese Elemente, gerechnet werden muß. Mn^{2+} führt ebenfalls nicht zu Beeinträchtigungen, da es, wie bereits beschrieben wurde, quantitativ aus der Probenlösung entfernt werden kann.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse erfolgt in Tab. 3. Die in Klammern gesetzten Werte beziehen sich dabei auf das modifizierte Verfahren nach G. B. Belling, die anderen Werte beziehen sich auf die DEV-Methode.

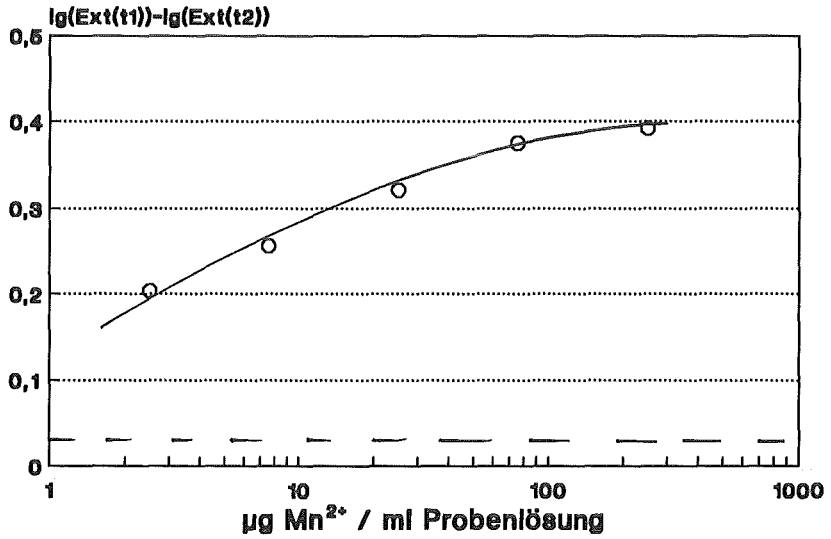


Abb. 14 Einfluß von Mn^{2+} auf die Bestimmung von Iod nach der modifizierten Methode von G. B. Belling

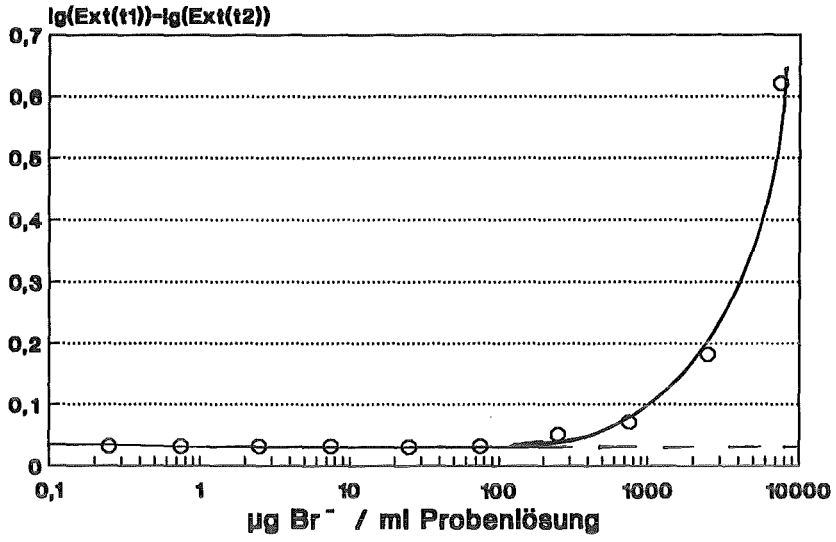


Abb. 15 Einfluß von Br^- auf die Bestimmung von Iod nach der modifizierten Methode von G. B. Belling

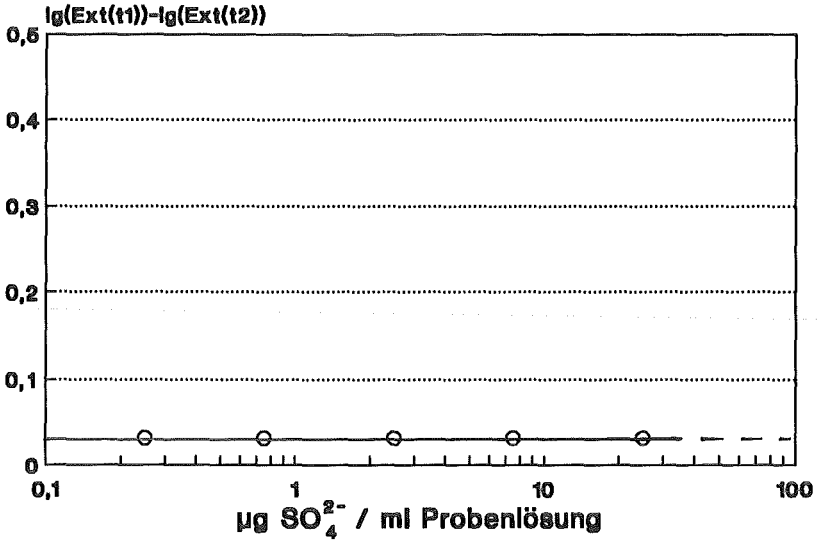


Abb. 16 Einfluß von SO_4^{2-} auf die Bestimmung von Iod nach der modifizierten Methode von G. B. Belling

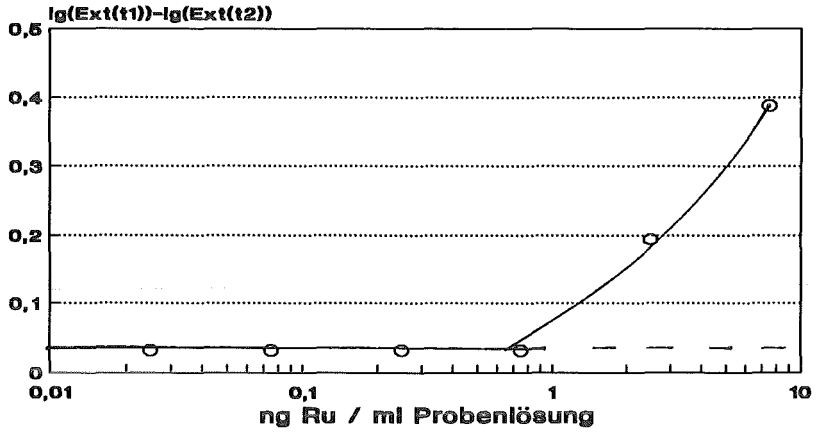


Abb. 17 Einfluß von Ru auf die Bestimmung von Iod nach der modifizierten Methode von G. B. Belling

Tab. 3 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Untersuchung von potentiellen Störionen

Störion	Störung ab einer Konzentration von
Mn^{2+}	> 100 µg / Probe
Br^-	> 50 mg / Probe (7,5 mg / Probe)
K_2SO_4	> 5 g / Probe (1,75 g / Probe)
Ru	> 20 ng / Probe (75 ng / Probe)
Pt	> 500 ng / Probe

Die zu erwartenden Gehalte an diesen Störionen in den untersuchten Proben liegen, mit Ausnahme von Mangan, unterhalb der oben angegeben Werte. Mangan läßt sich, wie bereits erwähnt, quantitativ abtrennen, sodaß hier ebenfalls nicht mit einer Störung zu rechnen ist.

2.3.1.5 Untersuchung des Reaktionsablaufes

Im Zuge der Modifikation des Verfahrens von R. Fuge wurde die Abhängigkeit der Extinktionsabnahme der Reaktionslösung von der Zeit und der Einfluß der Temperatur geprüft.

Zunächst wurde der Zeitraum ermittelt, in dem die Abnahme des Logarithmus der Extinktion der Reaktionslösung proportional zur Reaktionszeit ist. Dazu wurden Lösungen mit Iodidgehalten zwischen 0,008 und 0,04 µg Iod / ml Lösung hergestellt. Durch Zugabe der Sandell-Kolthoff Reagenzien wurde die Reaktion gestartet. Nun wurde zu bestimmten Zeitpunkten die Extinktion der sich entfärbenden Lösung gemessen. Die Reaktionstemperatur betrug 30 °C. Die Ergebnisse sind in Abb. 18 für vier verschiedene Iodidkonzentrationen dargestellt.

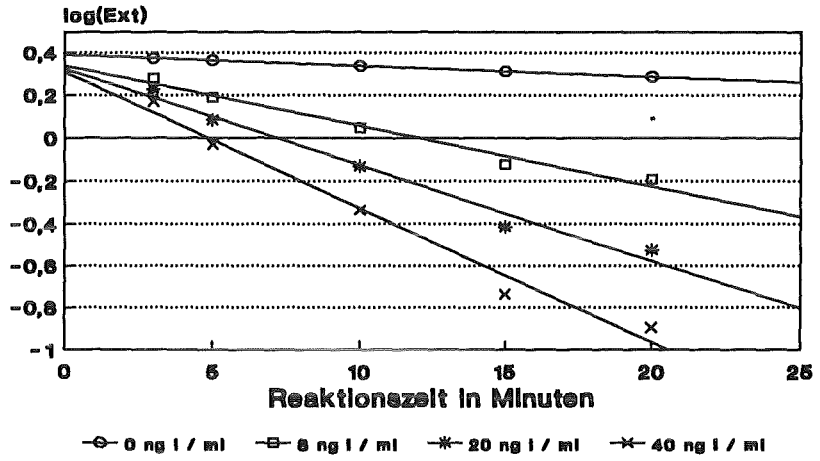


Abb. 18 Abnahme der Extinktion in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Aus der Abbildung wird deutlich, daß die Abnahme der Logarithmen der Extinktionen im Zeitraum von 5 bis 20 Minuten für Iodkonzentrationen bis 0,04 μg / ml Probenlösung proportional zur Reaktionszeit erfolgt.

Um den Temperatureinfluß zu prüfen, wurden die beschriebenen Versuche zusätzlich bei 25 und 35 °C durchgeführt. Die Kalibrierkurven für die verschiedenen Reaktionstemperaturen sind in Abb. 19 dargestellt. Wie erwartet nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bei steigender Temperatur zu. Da keine der getesteten Temperaturen einen Vorteil bietet, wurde für die nächsten Untersuchungen eine Reaktionstemperatur von 30 °C beibehalten. Diese Temperatur ist mit einem temperierbaren Wasserbad gut einzuhalten.

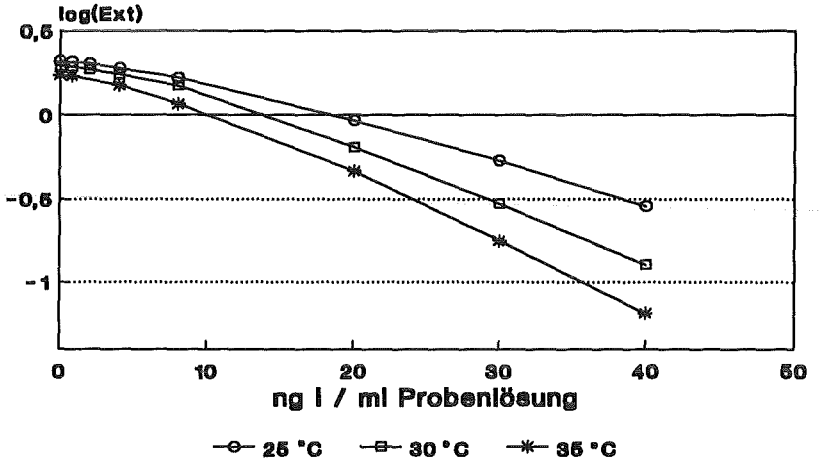


Abb. 19 Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Aufgrund der recht schnellen Extinktionsabnahme wurde, analog zur DEV-Vorschrift, dazu übergegangen, die Reaktion nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten durch Zugabe von Fe^{2+} zu unterbrechen. Die Extinktion des nach Zugabe von SCN^- entstehenden Farbkomplexes wurde dann bei einer Wellenlänge von 510 nm gemessen. Die auf diese Weise erhaltene Kalibrierkurve ist in Abb. 20 dargestellt.

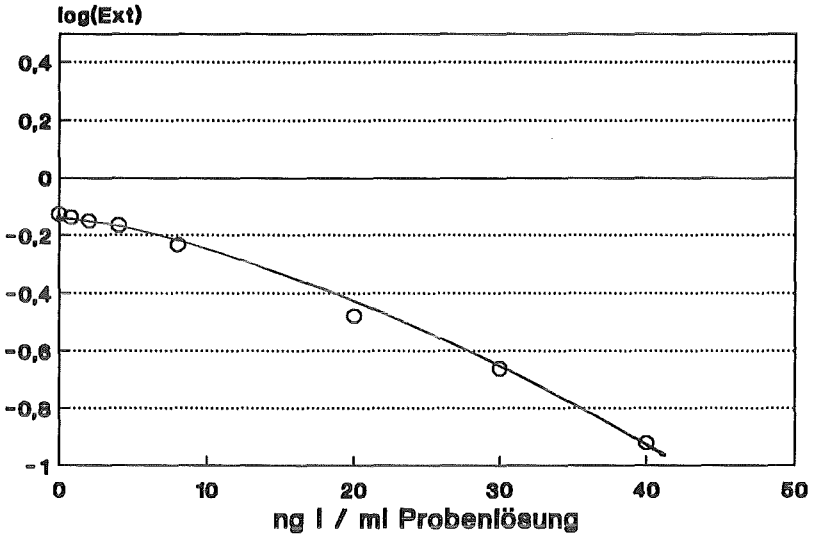


Abb. 20 Kalibrierkurve für Iod, erhalten nach Reaktionsunterbrechung mit Fe^{2+} und SCN^-

Auswahl des Verfahrens

Die Auswahl des geeigneten Verfahrens wurde anhand von Referenzmaterial mit zertifiziertem Iodgehalt durchgeführt. Das modifizierte Verfahren nach R. Fuge schied von vornherein aus. Die mit diesem Verfahren erhaltenen Analysenwerte liegen um einen Faktor 2 bis 4 über den zertifizierten Werten. Die DEV-Methode und das Verfahren nach G. B. Belling liefern beide zufriedenstellende Ergebnisse. Die Bestimmbarkeitsgrenze für die DEV-Methode liegt bei 50 ng / g Trockensubstanz, für die Methode nach G. B. Belling liegt sie bei 13 ng / g Trockensubstanz (die Berechnung der Bestimmbarkeitsgrenze erfolgt im Anschluß an diese Betrachtung). Aufgrund der tieferen Bestimmbarkeitsgrenze und der einfachen Möglichkeit der Reaktionsbeobachtung zu mehreren Zeitpunkten mit der dadurch erhöhten Sicherheit der Analysenergebnisse wurde das von G. B. Belling vorgeschlagene Verfahren favorisiert und für die Bestimmung der Iodgehalte der Boden- und Pflanzenproben im Rahmen dieser Studie eingesetzt. Bei der DEV-Methode ist eine Beobachtung des Reaktionsablaufes zu mehreren Zeitpunkten und dadurch eine Empfindlichkeitssteigerung theoretisch auch möglich, ein solches Vorgehen würde aber mindestens zu einer Verdoppelung der Probenanzahl führen, da durch das Unterbrechen des Reaktionsablaufes pro Meßzeit eine neue Probe benötigt wird. Die genaue Analysenvorschrift für die modidizierte Analysenmethode nach G. B. Belling befindet sich im Anhang Nr. 2.

2.3.1.6 Bestimmung der Standardabweichung und der Bestimmbarkeitsgrenze des modifizierten Verfahrens nach G. B. Belling

Zur experimentellen Bestimmung des Fehlers wurden 10 Proben desselben Probenmaterials (NBS Nr.1572, Citrus Leaves, zertifizierter Iodgehalt: (1,84 $\pm$0,04) μg I / g Trockensubstanz) aufgeschlossen und anschließend auf Iod untersucht. Der Mittelwert der Iodgehalte betrug 1,73 μg I / g Trockensubstanz, die Standardabweichung $\bar{\sigma}$ des Mittelwertes $\pm$ 0,057 μg I / g Trockensubstanz, das sind $\pm$ 3,3 %. Potentielle Fehlerquellen bei der Bestimmung sind die Probeneinwaage, das Auffüllen der aufgeschlossenen und abfiltrierten Probe, die Ausbeutenbestimmung mit I-123, das Pipettieren aus der Probenlösung, das Pipettieren des Iodidzusatzes und die Extinktionsmessung.

Zur Ermittlung der Erfassungsgrenze E_g wurde zunächst eine 8-fach Bestimmung des Blindwertes durchgeführt. Den Blindwert A_b eines Analysenverfahrens erhält man, wenn der gesamte analytische Vorgang unter Verwendung sämtlicher Reagenzien ohne Zusatz von Probe durchgeführt wird. Die Erfassungsgrenze Eg läßt sich ausdrücken als [Mar90]:

$$E_g = A_b + 3 * \sigma$$

mit
E_g : Erfassungsgrenze in ng / ml,
A_b : Blindwert in ng / ml,
σ : Standardabweichung des Blindwertes.

Als Bestimmbarkeitsgrenze B_g wurde festgelegt:

$$B_g = A_b + 6 * \sigma$$

Die Bestimmbarkeitsgrenze wird ebenfalls in ng / ml angegeben.

Mit der Angabe der Erfassungsgrenze wird lediglich die Aussage gemacht, daß die gesuchte Substanz vorhanden ist, die Bestimmbarkeitsgrenze hingegen gibt diejenige Substanzmenge an, die gerade noch quantitativ erfaßt werden kann.

Da im vorliegenden Fall das Iod indirekt über eine Meßgröße bestimmt wird, müssen die Meßwerte verarbeitet werden um die Erfassungs- und Bestimmbarkeitsgrenze berechnen zu können. Für die vorliegenden Blindwerte ergibt sich ein Mittelwert der Differenzen der Logarithmen $\log(t_1) - \log(t_2)$ von 0,0295, die Standardabweichung σ beträgt 0,0019. Daraus ergibt sich eine Erfassungsgrenze, die einem verarbeiteten Meßwert E_g' entspricht von:

$$E_g' = 0{,}0295 + 3 * 0{,}0019$$
$$E_g' = 0{,}0352$$

Die Bestimmbarkeitsgrenze entspricht einem verarbeiteten Meßwert B_g' von:

$$B_g' = 0{,}0295 + 6 * 0{,}0019$$
$$B_g' = 0{,}0409$$

Berechnet man mit den so erhaltenen Daten die Gehalte mit Hilfe der Kalibrierfunktion, so erhält man für die Erfassungsgrenze einen Iodgehalt von 0,0675 ng / ml Probenlösung und für die Bestimmbarkeitsgrenze einen Iodgehalt von 0,135 ng / ml. Geht man davon aus, daß der Schmelzaufschluß von 0,5 g der Probe in einem Volumen von 50,0 ml vorliegt, so muß man zur Ermittlung der Bestimmbarkeitsgrenze für 1 g Probenmaterial den oben berechneten Wert mit einem Faktor von 100 multiplizieren. Es ergibt sich somit eine Bestimmbarkeitsgrenze von 13 ng / g Probenmaterial.

2.3.2 Die Bestimmung von Iod mit ionensensitiven Elektroden

Mit Hilfe einer ionensensitiven Elektrode für Iodid ist es möglich, Iodidionen in Lösung bis zu einer Konzentration von ca. 10 ppb zu bestimmen [Ori82]. Die Wirkungsweise einer Iodidelektrode gleicht der einer Glaselektrode, bei der ein Silberiodidplättchen die Bezugslösung im Elektrodeninneren von der äußeren Probenlösung trennt. Die Bezugslösung enthält eine definierte Konzentration an Silber-Ionen, aber auch die Probenlösung nimmt aus der Silberiodidmembran Silber-Ionen auf. Die Verteilung der Ionen zwischen den zwei Lösungen bewirkt ein Potential, das von der Silberionenaktivität und damit auch von der Iodid-Ionenaktivität in der Probenlösung abhängt [Ehr91]. Mit Hilfe eines pH/mV-Meters wird nun das Potential der Iodidelektrode gegen das konstante Potential einer Referenzelektrode gemessen. Das gemessene Potential und die Aktivität an Iodidionen in der Probe sind über folgende Gleichung verknüpft:

$$E = E_0 - \frac{R * T}{F} \ln (a_{I^-})$$

mit
- E : gemessenes Elektrodenpotential in V,
- E_0 : Potential der Referenzelektrode in V,
- R : Gaskonstante; 8,314 J K^{-1} mol^{-1},
- T : Absolute Temperatur in K,
- F : Faraday Konstante; 96485 C mol^{-1},
- a_{I^-} : Iodid-Ionenaktivität.

Das gemessene Elektrodenpotential ist also proportional dem Logarithmus der Aktivität der Iodidionen. Zur Konzentrationsbestimmung von Iodid in Proben unbekannter Zusammensetzung werden in der Regel Kalibrierkurven herangezogen.

Prüfung des Verfahrens für die Iodbestimmung in Wein

Für die Bestimmung von Iod in Weinproben wurde zunächst eine Kalibrierkurve im Bereich von 0,005 ppm bis 5 ppm Iodid aufgenommen. Die Kalibrierlösungen enthielten 12 Vol % Ethanol in Wasser zusammen mit einer Ionenstärke einstellenden Pufferlösung. Die Ionenstärke einstellende Lösung enthielt sowohl eine Acetat-Pufferlösung als auch einen hohen Gehalt an Natriumnitrat. Hierdurch wurde gewährleistet, daß unterschiedliche pH-Werte und Ionenstärken der Probenlösungen, die bei der ionenselektiven Elektrode zu Meßwertschwankungen führen würden, ausgeglichen wurden. Die Darstellung der Kalibrierkurve erfolgt in Abb. 21. Die Meßwerte für die Kalibrierkurve befinden sich im Anhang Nr. 5.

Während die Messung der Kalibrierlösungen im Bereich von 0,05 bis 5 ppm zu einem linearen

Zusammenhang zwischen Logarithmus des Iodidgehalt und gemessenem Potential führten, bereitete die Messung von Weinproben starke Probleme. Bei einer mehrmaligen Wiederholung der Messungen zeigten sich stark schwankende Werte, auch Standardadditionen mit bekannten Iodidmengen führten zu unlogischen Werten. Die Ursachen der Störungen können vielfältig sein. Während im Meßbereich von 0,05 bis 5 ppm der Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Iodidgehaltes und der Potentialdifferenz annähernd linear ist, weist die Kurve bei Iodidgehalten unterhalb von 0,05 ppm eine Änderung der Steigung auf. Mit der Folge, daß große Änderungen vom Logarithmus des Iodidgehaltes in diesem unteren Meßbereich zu kleineren Signaländerungen führen, verglichen mit Änderungen im Iodidgehalt im oberen Meßbereich; geringe Meßwertschwankungen führen also zu großen Meßfehlern. Bei der Bestimmung von Iod in Wein kommt erschwerend hinzu, daß die Messungen in der Nähe der Nachweisgrenze durchgeführt werden, außerdem ist mit Problemen aufgrund der unbekannten Zusammensetzung der Probenmatrix zu rechnen. Mögliche im Wein vorhandene Fremdionen wie Sulfit, Sulfid, Rhodanid und Schwermetallspuren von Silber oder Quecksilber könnten aufgrund der Bildung von Komplexen oder schwerlöslichen Verbindungen zu Störungen führen. Aufgrund der geschilderten Schwierigkeiten wurde von der Anwendung von iodselektiven Elektroden zur Bestimmung des Iodgehaltes in Wein abgesehen.

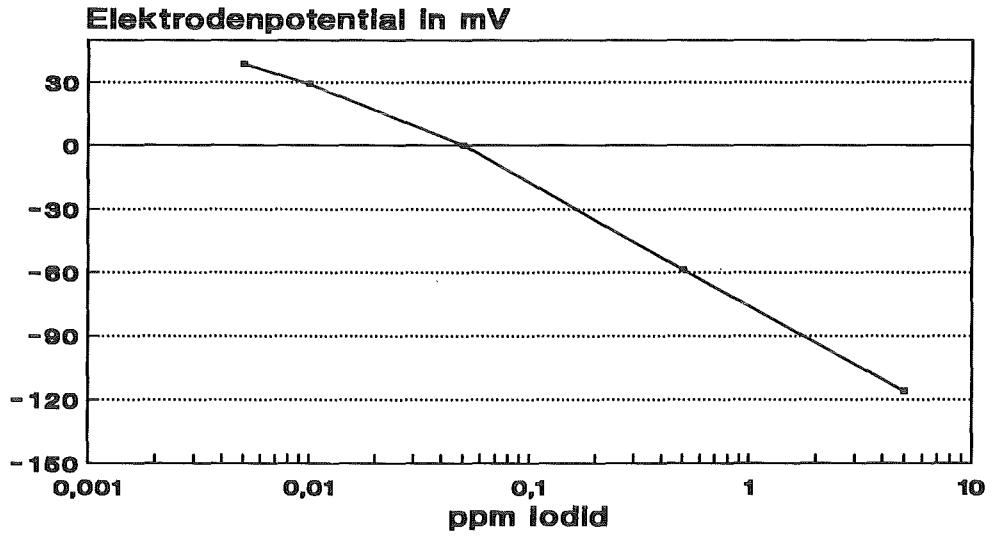


Abb. 21 Kalibrierkurve für die Bestimmung von Iodid mit einer ionenselektiven Elektrode

2.3.3 Die Gaschromatographische Bestimmung von Iod

Publizierte Methoden

Bei der gaschromatographischen Bestimmung von Iod wird das in der Probe enthaltene Iodid zu einer leichtflüchtigen und gut detektierbaren Organoiodverbindung derivatisiert. Sollen auch andere Iodformen als Iodid, z.B. elementares Iod, organisch gebundenes Iod oder Iodat, miterfaßt werden, so müssen alle Iodformen in Iodid überführt werden, da nur diese Iodform für Derivatisierungsreagenzien wie z.B. Dimethylsulfat [Fun81, Fun82], Pentafluorbenzylbromid [Che87, Fun85, Fun86, Tan87, Tan88, Yas89] oder Ethylenoxid zugänglich ist [Stÿ88].

In nur wenigen Literaturstellen wird die Iodbestimmung in organischen Matrizes beschrieben. T. Mitsuhashi und T. Stÿve untersuchen Lebensmittel verschiedener Art, H. J. Bakker und S. Grys spezialisieren sich auf die Untersuchung von Milch [Mit90, Stÿ88, Bak77, Gry74]. W. Buchberger et al. schließlich analysieren Iodid und Bromid in Serum und Urin [Buc89].

Bei T. Stÿve und W. Buchberger werden die Proben ohne größere Aufarbeitung zur Derivatisierung eingesetzt [Stÿ88, Buc89]. J. Bakker und S. Grys deproteinieren die Proben vor Derivatisierung und T. Mitsuhashi führt einen Schmelzaufschluß durch [Bak77, Gry74, Mit90].

Die meisten Autoren, die sich mit der gaschromatographischen Analyse von Iod befassen, analysieren synthetische, wäßrige Proben und erfassen oftmals zusätzliche Anionen wie Bromid, Sulfid und Cyanat [Yas89, Tan87, Tan88, Che87, Fun82, Wu85, Fer84, Bäc83]. Matrixeffekte werden durch Zugabe von Ionen, die in natürlichen Proben auftreten können, simuliert. Die Nachweisgrenzen liegen zwischen 25 ng Iodid / ml [Yas89] und 100 ng Iodid / ml [Fun82]. Störende Meßsignale im Bereich des Iodderivates treten nicht auf. S. Grys berichtet von einer Nachweisgrenze von 4 ppb für die Bestimmung des gesammten Iodinventars nach Veraschung von organischen Proben [Gry74].

Auswahl des Verfahrens

Aufgrund der Beschreibung der einfachen Handhabung und der guten Nachweisgrenze wurde zuerst das Verfahren von S. Grys geprüft [Gry74]. Bei diesem Verfahren wird Iodid mit Aceton zu Iodaceton umgesetzt. Dieses wird anschließlich gaschromatographisch von begleitenden Substanzen getrennt und mit Hilfe eines Electron Capture Detectors, kurz ECD genannt, nachgewiesen. Probleme traten auf bei der Ermittlung der Retentionszeit. Da kein Hersteller in der Lage war, Iodaceton zu liefern, konnte diese nicht bestimmt werden. Iodaceton wurde nach einer in der Literatur angegebenen Vorschrift hergestellt [Sch07]. Als sich dann aber das in n-Hexan gelöste Produkt nach kurzer Zeit unter Violettfärbung chemisch zersetzte, wurde die Methode nicht mehr weiterverfolgt.

Die Methode von T. Stÿve, J. M. Diserens und C. Blake sollte den Vorteil haben, auch bei pulverförmigen Proben ohne Probenaufschluß auszukommen [Stÿ88]. Bei dieser Methode wird

Ethylenoxid mit Iodid zu 2-Iodoethanol umgesetzt. Die Signale des Iodoethanols und der Verunreinigungen der Lösungsmittel konnten nicht quantitativ voneinander getrennt werden. Weder ein Wechsel des Lösungsmittels, noch die Variation der Arbeitsbedingungen, wie Säulenlänge, Temperatur und Trägergasgeschwindigkeit führten zum Erfolg. Die Methode wurde nicht weiter geprüft.

K. Funazo beschreibt die Derivatisierung von Iodid zu Methyliodid durch Methylierung des Iodides mit Dimethylsulfat [Fun82]. Zur Überprüfung wurde eine Iodidstandardlösung, gemäß Literaturvorschrift aufgearbeitet und gaschromatographisch getrennnt. Der Peak, herrührend von Methyliodid, ließ sich gut von den Peaks der begleitenden Substanzen abtrennen. Aufgrund der positiven Ergebnissen bei den Vorversuchen wurde diese Methode weiteren Prüfungen unterworfen.

Vorgehen

Zur Derivatisierung wurde die Probenlösung neutralisiert, mit Dimethylsulfat versetzt und in einem auf 70 °C geheizten Wasserbad stetig geschüttelt. Hiernach wurde die Probe eisgekühlt, mit Toluol versetzt und zur Extraktion des Methyliodides aus der wässrigen Phase erneut geschüttelt. Die Toluolphase wurde durch Zentrifugieren von der wässrigen Phase getrennt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Diese Lösung wurde zur gaschromatographischen Trennung verwendet. Eine genaue Beschreibung des Analysenganges befindet sich im Anhang Nr. 3.

Gaschromatograph :	Perkin Elmer F11
Säulentyp :	Glas, 2,5 m lang, 2mm Innendurchmesser
Säulenfüllung :	Porapak PS, 80-100 mesh
Detektor :	ECD
Säulentemperatur :	150 °C
Detektortemperatur :	250 °C
Injektortemperatur :	200 °C
Trägergasgeschwindigkeit	60 ml / min
Detektorzuspeisung :	50 ml / min
Trägergas :	Argon-Methan, 90 : 10

Bestimmung des linearen Bereiches des ECD's und des Blindwertes der Methode

Zur Bestimmung des linearen Bereiches des ECD's und der Kalibrierkurve wurden Methyliodidlösungen in Toluol hergestellt mit Iodgehalten zwischen 0,2 und 3,0 μg pro 3 ml Probenlösung. Je 3 μl der Probenlösung wurden der gaschromatographischen Trennung unterworfen. Mit Hilfe des angeschlossenen

Integrators wurden die Peakflächen gemessen und mit einem X-Y-Schreiber aufgezeichnet. Methyliodid hat bei den gewählten Bedingungen eine Retentionszeit von rund 3,06 Minuten. Die Integratoreinheiten wurden in einem Diagramm in Abhängigkeit des Iodgehaltes aufgetragen (Abb. 22). Die Kalibrierfunktion ist über den gewählten Bereich linear. Wobei:

1.000 Integratoreinheiten $\hat{=}$ 9,7 ng I / 3 ml Toluol

Die Herstellung und gaschromatographische Trennung von Methyliodidstandardlösungen die erhalten wurden durch Methylierung von wässrigen Iodid-Standards führt ebenfalls zu einem linearen Zusammenhang zwischen Iodgehalt der Probe und gemessenen Integratoreinheiten. Die Kalibrierkurve ist ebenfalls in Abb. 22 eingetragen, die Daten zu den Kalibrierkurven befinden sich im Anhang Nr. 5. Im Rahmen der Analysengenauigkeit weisen beide Geraden dieselbe Steigung auf. Der unterschiedliche Ordinatenabschnitt ergibt sich aus dem Analysenblindwert, der bei den aufgearbeiteten Proben in Erscheinung tritt. Dieser Blindwert ist eine Folge von Verunreinigungen der zur Probenaufarbeitung eingesetzten Reagenzien. Da zur Probenvorbereitung stets die gleichen Mengen derselben Reagenzien eingesetzt werden kann bei Proben mit unbekanntem Iodgehalt der Blindwert in Abzug gebracht werden. Er beträgt 27.487 Integratoreinheiten, dies entspricht einer Konzentration von 264 ng I / 3 ml Toluol.

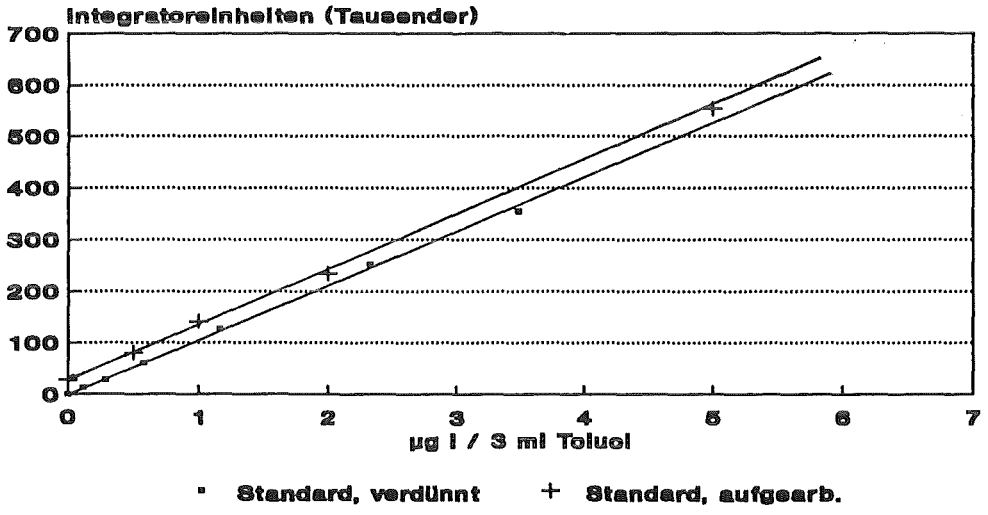


Abb. 22 Kalibrierkurven für die gaschromatographische Bestimmung von Iod

Bestimmung der chemischen Ausbeute

Bei der Methylierung der Iodid-Standards wurde die chemische Ausbeute der Derivatisierung berücksichtigt. Diese wurde mit Hilfe des Radiotracers I-123 bestimmt. I-123 ist ein kurzlebiger γ-Strahler, der mit Hilfe eines NaI(Tl)-Bohrlochdetektors auf einfache Weise gemessen werden kann. Zur

Bestimmung der chemischen Ausbeute wurde zu Beginn der Analyse eine bekannte Menge einer I-123-haltigen Lösung zur Probe zugegeben und mit aufgearbeitet. Am Ende des Analysenganges wurde dann die in der Probe verbliebene I-123 Aktivität im Vergleich zur I-123 Aktivität in einer nicht aufgearbeiteten Probe gemessen. Die Werte für die Kalibrierproben und die zugehörigen chemischen Ausbeuten sind in Tab. 4 dargestellt. Aus den Werten für die chemische Ausbeute wird deutlich, daß die Derivatisierung des Iods zu Methyliodid nicht vollständig verläuft. Der Fehler der sich hierdurch ergeben würde, kann aber durch das Mitführen eines Radiotracers behoben werden und da die Ausbeutenbestimmung keinen größeren Aufwand bedeutet, wurde sie bei allen Proben durchgeführt.

Tab. 4 Meßwerte der Kalibrierproben

μg I / 3ml	η_{chem} in %	IE	IE (100%)	IE - IE_{Bl}
0	68,8	18.911	27.487	0
0,5	70,2	56.288	80.182	52.695
1,0	58,6	82.936	141.429	114.042
2,0	74,6	174.570	234.008	206.521
5,0	70,2	388.532	553.464	525.977

η_{chem}: chemische Ausbeute
IE : Integratoreinheiten
IE(100%): Integratoreinheiten berechnet auf eine chemische Ausbeute von 100 %
IE_{Bl}: Integratoreinheiten des Blindwertes

Optimierung des Verfahrens

Einfluß der Reaktionstemperatur

Mit dem Ziel eine höhere chemische Ausbeute bei der Derivatisierung zu erhalten, wurde der Einfluß der Temperatur auf die chemische Ausbeute geprüft. Dazu wurden Proben mit bekanntem Gehalt bei verschiedenen Temperaturen derivatisiert. Die erhaltenen Werte sind in Abb. 23 dargestellt. Sie variieren von 56,7 % bis 79,2 %.

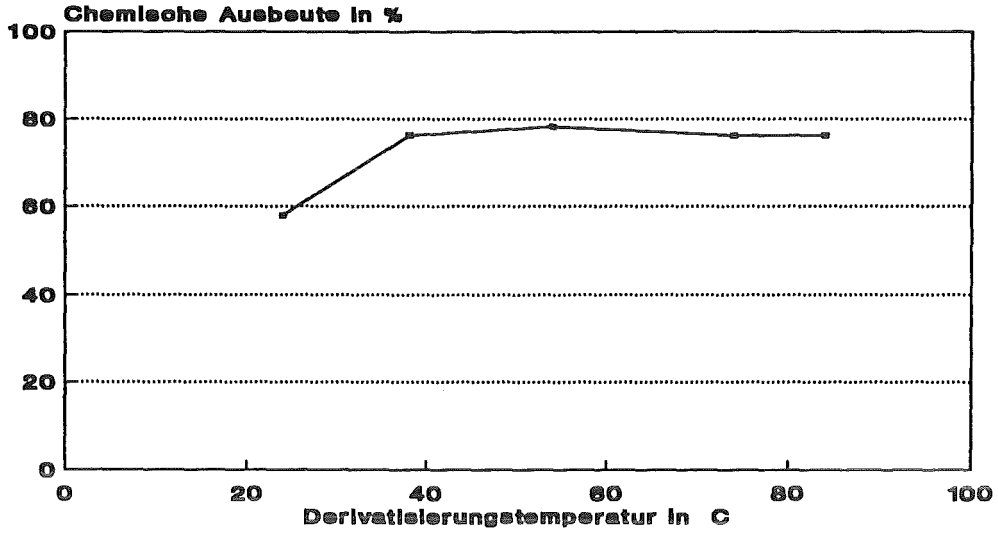


Abb. 23 Chemische Ausbeute in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Die Chromatographie von Proben, die unterhalb von 50 °C derivatisiert wurden, bereitete allerdings starke Probleme, es kam zu einer unzureichenden Auftrennung der Komponenten, außerdem hatten sich Produkte gebildet, die auch nach einem 60 minütigem Ausheizen der Trennsäule zu Störungen in den nachfolgenden Chromatogrammen führten (Abb. 24 und 25). Für die Untersuchung der Weine wurde die Reaktionstemperatur von 70 °C beibehalten.

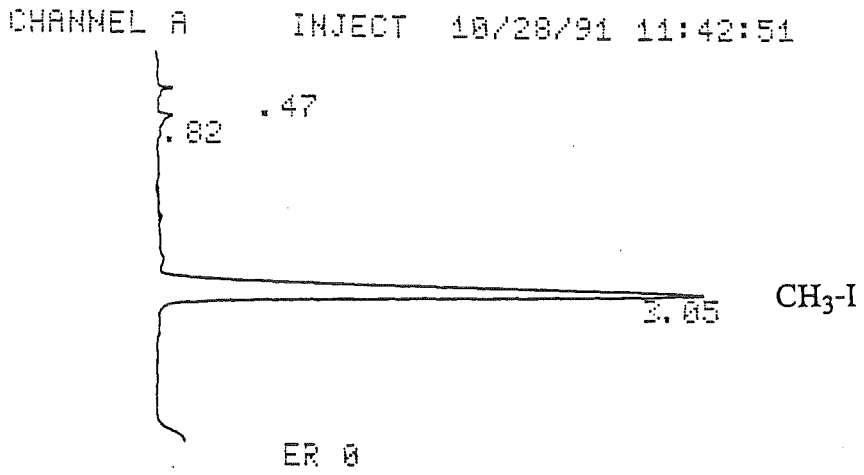


Abb. 24 Chromatogramm, Derivatisierungstemperatur: 70 °C

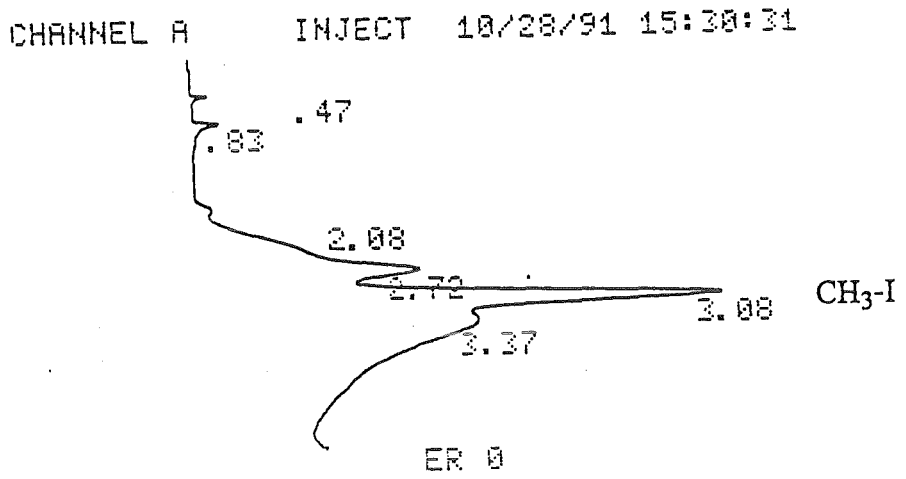


Abb. 25 Chromatogramm, Derivatisierungstemperatur: 25 °C

Das beschriebene Verfahren ist ursprünglich für die Bestimmung des Iodgehaltes in Wasserproben ausgelegt, daher mußte es für die Untersuchung von Iod in Wein modifiziert werden. Eine wichtige Rolle spielte dabei die Probenaufarbeitung. Da Wein naturgemäß in flüssiger Form vorliegt, lag es nahe eine Probenaufarbeitungsmethode zu entwickeln, die in der flüssigen Phase von statten geht. Die Idee dabei war folgende: durch Zugabe von Sulfit zu einer alkalischen Lösung des Weines und anschließendes Kochen unter Rückfluß werden Iodformen wie Iodat und elementares Iod zu Iodid reduziert. Zugleich wirken die OH-Ionen der Lauge auf organisch gebundenes Iod ein und drängen dieses aufgrund der stärkeren Nucleophilie des Hydroxidions aus der Bindung. Nun kann das als Iodid vorliegende Iodinventar mit Dimethylsulfat zu Methyliodid umgesetzt werden.

Zur Prüfung der beschriebenen Analysenmethode wurden zwei identische Weinproben sowohl durch Gefriertrocknen und anschließendem Schmelzaufschluß aufgeschlossen als auch nach der soeben beschriebenen Methode aufgearbeitet. Eine Bestimmung der Iodgehalte der Proben führte zu vergleichbaren Ergebnissen:

Analysenmethode	Ergebnis
Schmelzaufschluß, Photometrie	9,2 μg I / l Wein
Derivatisierung zu CH_3I, Gaschromatographie	9,5 μg I / l Wein

Berechnung der Bestimmbarkeitsgrenze und der Standardabweichung

Zur Berechnung der Bestimmbarkeitsgrenze wurden Proben ohne Iodzusatz (Blindwerte) nach der Arbeitsvorschrift aufgearbeitet und anschließend gaschromatographisch getrennt. Die Ergebnisse befinden sich in Tab. 5.

Tab. 5 Meßergebnisse zur Berechnung der Bestimmbarkeitsgrenze

Nr.	η_{chem} in %	IE	IE (100%)
1	73,6	20.788	28.245
2	72,9	20.016	27.457
3	66,2	19.124	28.888
4	67,2	18.139	26.993
5	64,1	16.578	25.850
Mittelwert:			27.487 IE
Standardabweichung des Mittelwertes, σ :			1169 IE

Mit Hilfe dieser Daten lassen sich die Erfassungsgrenze und die Bestimmbarkeitsgrenze berechnen. Das genaue Verfahren wurde bereits in Abschnitt 2.3.1.6 beschrieben, sodaß hier nur die Ergebnisse angegeben werden. Demnach beträgt die Erfassungsgrenze 34 ng Iod und die unterste Bestimmbarkeitsgrenze 68 ng Iod. Geht man davon aus, daß der Probenumfang einer Probe Wein aus 100 ml besteht, so ergibt sich in Wein eine Bestimmbarkeitsgrenze von 0,7 μg Iod pro Liter.

Zur Bestimmung der Standardabweichung der Gesamtanalyse σ wurden 10 Proben desselben Weines genommen und aufgearbeitet. Die Iodgehalte wurden gemittelt und die Standardabweichung wurde bestimmt (Tab. 6). Als mögliche Fehlerquellen sind die Ungenauigkeiten bei der Volumensmessung und eine nicht vollständig reproduzierbare Einspritzung der Probenlösung in den Injektorblock zu nennen.

Tab. 6 Meßergebnisse zur Bestimmung der Standardabweichung der Gesamtanalyse

Nr.	η_{chem} in %	IE	IE (100%)	IE-IE_{Bl}	c_I in µg / l
1	66,1	88.631	134.086	106.599	10,3
2	70,3	75.958	108.048	80.555	7,8
3	75,5	82.502	109.274	81.787	7,9
4	76,1	84.511	111.053	83.566	8,1
5	66,8	99.866	149.500	122.013	11,8
6	65,4	74.888	114.508	87.021	8,4
7	68,0	82.449	120.539	93.052	9,0
8	69,0	77.433	112.222	84.735	8,2
9	68,4	81.972	119.842	92.349	8,9
10	67,3	80.325	119.352	91.865	8,9
Mittelwert :					8,9 µg I / l
Standardabweichung des Mittelwertes, $\bar{\sigma}$:					0,4 µg I / l

2.4 Die Messung der Radionuklide I-123, I-129 und I-131 in Pflanzen-, Boden- und Aktivkohleproben

2.4.1 Die Benutzung von Radiotracern von Iod

Bei der Durchführung der Experimente zum Verhalten von Iod im System Boden-Pflanze-Luft wurde Gebrauch gemacht von radioaktiven Iodisotopen. Die drei eingesetzten Iodisotope und einige wichtige Eigenschaften sind in Tab. 7 aufgeführt.

Tab. 7 Zusammenfassung wichtiger Eigenschaften der verwendeten radioaktiven Iodisotope

Isotop	Halbwertzeit	Zerfallsart	Energie
I-123	13,2 h	ϵ, γ	159 keV
I-129	$1{,}57 \cdot 10^7$ a	β^-, γ	0,2 MeV 39 keV
I-131	8,02 d	β^- γ	0,6 MeV 364; 637 keV

Je nach Zielsetzung wurde das günstigste Isotop ausgewählt. I-123 eignet sich gut als Ausbeutentracer, da seine Aktivität auf einfache Weise ohne Probenaufarbeitung gemessen werden kann. Aufgrund seiner kurzen Halbwertzeit kommt es nicht zu Störungen bei der Messung anderer Iodisotope wie zum Beispiel von I-129, da das I-123 nach einer kurzen Abklingzeit nicht mehr in der Probe vorhanden ist. I-129 ist aufgrund seiner langen Halbwertzeit und seiner niedrigen Energie nicht so einfach zu messen wie I-123, aufgrund der langen Halbwertzeit ist der Einsatz von I-129 jedoch die einzige Möglichkeit Langzeitexperimente durchzuführen. Die Halbwertzeit von I-131 von 8,02 Tagen eignet sich für mittelfristige Studien.

2.4.2 Die Bestimmung von I-123

Die Messung von I-123 erfolgte über die bei einer Energie von 159 keV auftretenden γ-Quanten in einem NaI(Tl)-Bohrlochdetektor der Firma Canberra. Da nicht die absolute Menge des zugesetzten Iods von Interesse ist, sondern der prozentuale Anteil, wurde die Aktivität an I-123 in den Proben relativ zu den anfangs zugesetzten Aktivitäten gemessen. Um den Zerfall von I-123 während der Messung zu berücksichtigen, wurde jeweils direkt vor und direkt nach jeder Probe eine sogenannte 100% Probe gemessen. Diese 100% Probe enthielt dabei die zu Versuchsbeginn zu den Proben zugesetzte Aktivität in gleicher Meßgeometrie wie die Probe. Die Berechnung der chemischen Ausbeute erfolgt nach folgender Formel:

$$\eta_{chem} = \frac{(I_p - I_0)}{0{,}5 * (I_{100/1} + I_{100/2}) - I_0}$$

mit:
η_{chem} : chemische Ausbeute,
I_p : Impulsrate der Probe in s^{-1},
I_0 : Impulsrate des Nulleffektes in s^{-1},
$I_{100/1}$: Impulsrate der 100% Probe, gemessen vor der Probe in s^{-1},
$I_{100/2}$: Impulsrate der 100% Probe, gemessen nach der Probe in s^{-1}.

2.4.3 Die Bestimmung von I-129

Die Bestimmung von I-129 kann bei geeigneter Meßgeometrie und ausreichender Aktivität ohne Probenaufarbeitung direkt an einem stickstoffgekühlten planaren Reinstgermaniumdetektor erfolgen. Zur Messung wurden die bei einer Energie von 39,5 keV auftretenden γ-Quanten herangezogen. Der im Spektrum bei den entsprechenden Kanälen auftretende Peak wurde ausgewertet. Die Berechnung der Aktivität erfolgt nach folgender Formel:

$$A = \frac{I_N}{MZ * \varepsilon * EW * \eta_D}$$

mit:
A: Aktivität der Probe in Bq / g,
I_N: Netto Impulsrate in s^{-1},
MZ: Meßzeit in s,
ε: Emissionshäufigkeit, hier: 0,0751,
EW: Probeneinwaage in g,
η_D: Detektorwirkungsgrad.

Zur Bestimmung der Nettoimpulsrate I_N wurde für jeden auszuwertenden Peak 3 "Regions of Interest" (ROI) festgelegt (siehe Abb. 26). Die Kanalzahl des ROI#1 und des ROI#3 betrug dabei jeweils die Hälfte der Kanalzahl des ROI#2. Als I_N wurde die Impulszahl bezeichnet, die erhalten wurde durch Subtraktion der Summe der Impulse des ROI#1, $I_{ROI\#1}$ und ROI#3, $I_{ROI\#3}$ von den Impulsen des ROI#2, $I_{ROI\#2}$. Auf diese Weise wurde die Untergrundaktivität bei der Messung berücksichtigt.

$$I_N = I_{ROI\#2} - (I_{ROI\#1} + I_{ROI\#3})$$

Der Fehler F_M der Messung ergibt sich dann als:

$$F_M = \sqrt{(I_{ROI\#1}) + (I_{ROI\#2}) + (I_{ROI\#3})}$$

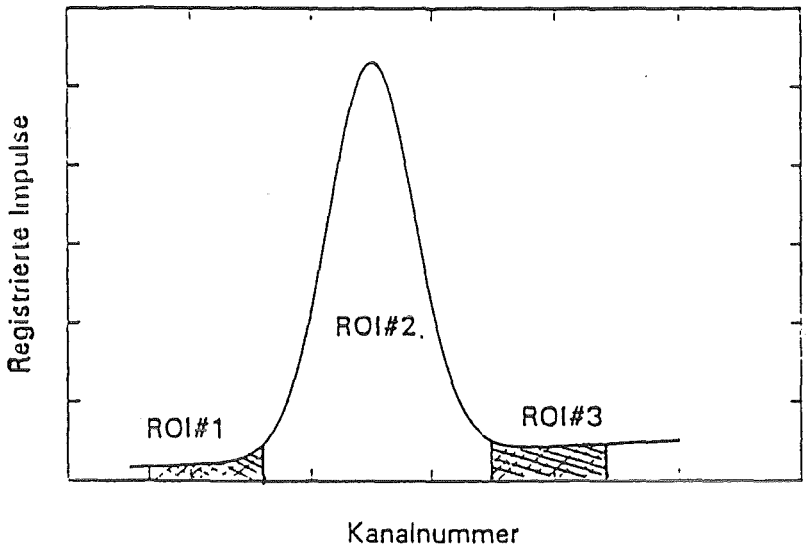


Abb. 26 Festlegung der Regions of Interest für die Auswertung eines γ-Peaks

Die Nachweisgrenze NWG berechnet sich zu:

$$NWG = \frac{1}{MZ * \varepsilon * \eta_D} * 3\sqrt{2 * IR_0} \qquad \text{mit : } IR_0 \text{ : Impulsrate der Nullprobe}$$

und beträgt 120 mBq / Probe.

Der Detektorwirkungsgrad η_D ist abhängig von der Meßgeometrie, sodaß er für verschiedene Probeneinwaagen in unterschiedlichen Probengefäßen anhand von Proben mit bekannter Aktivität ermittelt werden muß. Die Detektorwirkungsgrade sind in Tab. 8 aufgeführt. In Abb. 27 ist ein γ-Spektrum für I-129 dargestellt.

Tab. 8 Detektorwirkungsgrad für die γ-Messung von I-129 in Abhängigkeit von der Meßgeometrie

Probengefäß	Füllmenge, Boden	Wirkungsgrad η_D
Kunststoffdose, d = 7,2 cm	10 g	10,1 %
	20 g	8,9 %
	30 g	8,1 %
	40 g	7,4 %
Polyethylenflasche, V = 250 ml	10 g	11,7 %
	40 g	7,8 %

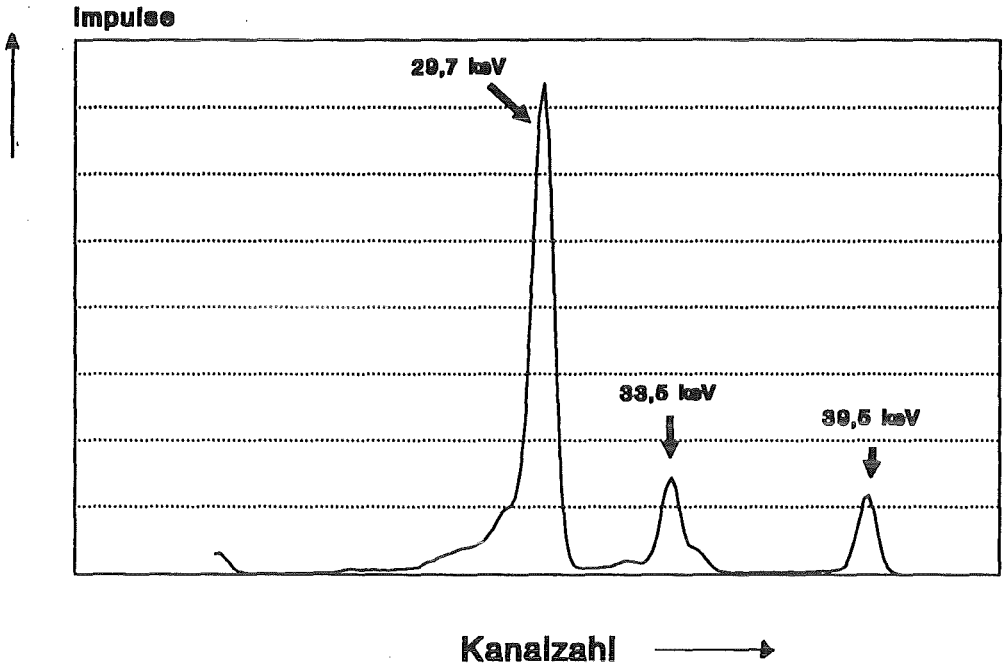


Abb. 27 Darstellung eines Auschnittes eines γ-Spektrums für I-129

Die Bestimmung von I-129 in Proben mit niedriger Aktivität erfolgte nach einer Probenaufarbeitung, bei der I-129 von störenden Begleitsubstanzen abgetrennt wurde. Zur Reinigung wurde das Probenmaterial zunächst, wie in Abschnitt 2.2.5 beschrieben, aufgeschlossen. Anschließend wurde die erhaltene Lösung angesäuert und das darin enthaltene Iod durch eine flüssig-flüssig Extraktion in die organische Phase überführt. Nun wurde das Iod über mehrere Waschschritte von störenden Substanzen befreit. Das auf diese Weise gereinigte Iod wurde in die wässrige Phase rückextrahiert und mit einem Flüssigszintillator vermischt. Der anfangs zugegebene Ausbeutentracer I-123 wurde wie oben beschrieben gemessen. Nach einer Abklingzeit von ca. 14 Tagen erfolgte die Messung des I-129 in einem Low Level Flüssigszintillationsspektrometer der Firma LKB, Quantulus 1 220. Zur Messung wurde die von I-129 ausgesandte ß-Strahlung herangezogen. Im aufgenommenen Spektrum läßt sich nach der Umwandlung der Energieskala in einen logarithmischen Maßstab ein Fenster setzten, in welches die Zählrate ermittelt wird. Es wurde das zur Verfügung stehende vorprogrammierte Fenster für C-14 verwendet, da die Energien von vergleichbarer Größe sind. Die Eliminierung von Trübungseffekten, den sog. Quencheffekten, wurde durch Vergleich mit einem externen Standard durchgeführt. Um den Untergrund berücksichtigen zu können wurde eine Reihe von Nulleffektsspektren eingelesen, sodaß individuell für jeden Quenchgrad ein Nulleffektsspektrum eingelesen und abgzogen werden konnte. Die Bearbeitung, Analyse und Datenspeicherung erfolgte mit Hilfe eines IBM-kompatiblen Rechners. Zur Auswertung der Spektren wurde ein Rechnerprogramm erstellt, dieses befindet sich zusammen mit der Arbeitsvorschrift für den Extraktionszyklus im Anhang Nr. 4. In Abb. 28 sind Proben- und Nulleffektspektrum einer I-129-haltigen Probe dargestellt .

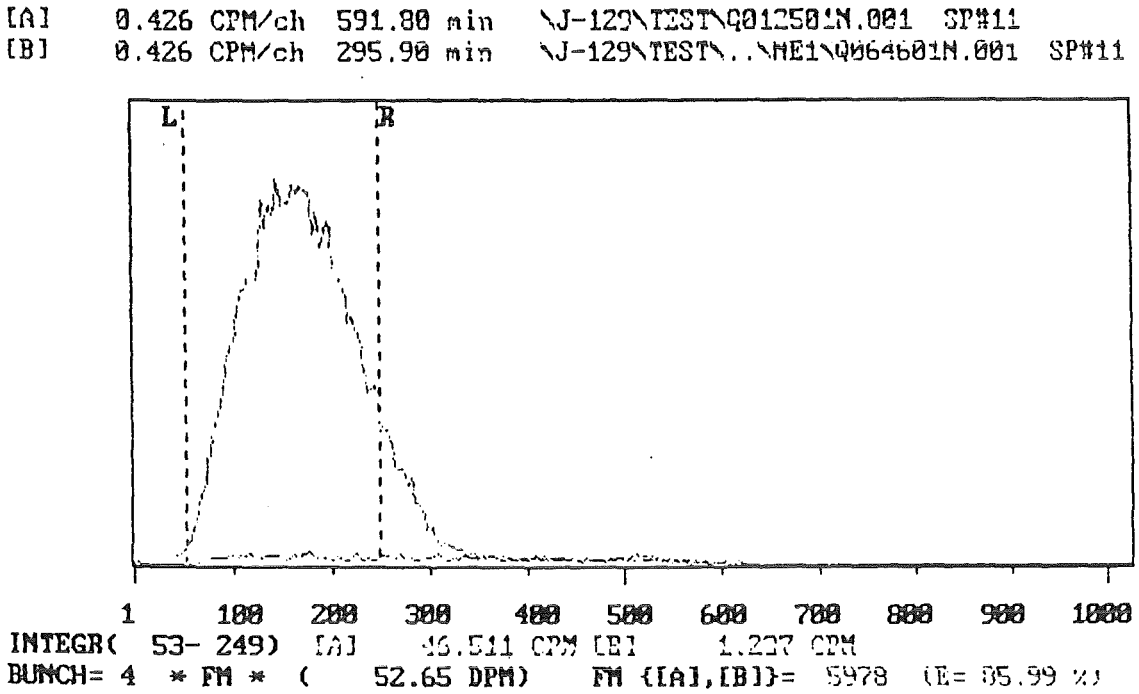


Abb. 28 **Darstellung eines ß-Spektrums von I-129, erstellt mit einem Flüssigszintillations-spektrometer**

2.4.4 Die Bestimmung von I-131

Die Bestimmung von I-131 erfolgte ohne Probenaufarbeitung direkt an einem stickstoffgekühlten Reinstgermaniumdetektor. Zur Messung wurden die bei einer Energie von 364 keV emittierten γ-Quanten herangezogen. Die Berechnung der Aktivitäten und deren Fehler erfolgte auf gleiche Weise wie bei der Bestimmung von I-129 am Reinstgermaniumdetektor angegeben, die Emissionshäufigkeit beträgt in diesem Falle 0,812. Da kein koaxialer Detektor zur Verfügung stand, wurde die Messung an einem planaren Detektor durchgeführt. Diese Detektorgeometrie ist für höhere Energien (> 100 keV) weniger geeignet, sodaß der Wirkungsgrad im Falle von I-131 lediglich 1,13 % beträgt. Aufgrund der hohen Emissionswahrscheinlichkeit wurden trotzdem zufriedenstellende Ergebnisse erhalten. Die Nachweisgrenze für die Bestimmung von I-131 beträgt 5 mBq / g.

3 Pflanzenexperimente

3.1 Die Iodgehalte in Pflanzen

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, liefern Pflanzen einen entscheidenden Beitrag für die Ernährung von Mensch und Tier. Im Hinblick auf eine Iodmangelversorgung der Bevölkerung in einigen Gebieten ist es von Interesse zu erfahren, wie groß der Beitrag von pflanzlichen Nahrungsmitteln für die Iodversorgung ist. In den folgenden Abschnitten werden daher Nutzpflanzen auf Iod hin untersucht. Auch Futtermittelpflanzen werden untersucht, da das darin enthaltene Iod indirekt über den Weg der Milch oder des Fleisches zum Menschen gelangt.

Eine Vielzahl von Iodgehalten in pflanzlichen Lebensmitteln sind in verschiedenen Tabellenwerken zu finden, erwähnt seien hier eine amerikanische Spurenelement Studie von J. T. Pennington und B. Young, eine britische Studie von R. W. Wenlock und seinen Mitarbeitern sowie die Nährwerttabellen von S. W. Souci, W. Fachmann und H. Kraut [Pen90, Wen82, Sou79]. Spezielle Werte nur für Iod wurden durch das Chilean Iodine Educational Bureau zusammengetragen [Chi52]. Während bei den Tabellenwerken von Souci, Fachmann und Kraut genaue Quellenangaben fehlen, stammt das vom Chilean Iodine Educational Bureau zusammengetragene Datenmaterial aus den Jahren zwischen 1825 und 1951. Aufgrund der damaligen Situation in der analytischen Chemie können diese Werte nicht kritiklos übernommen werden. Den meisten Tabellenwerken ist gemein, daß lediglich die Iodgehalte der Pflanzen und Pflanzenteile publiziert wurden, nicht jedoch die Umstände unter denen die Pflanzen aufwuchsen, wie zum Beispiel Bodenbeschaffenheit, Bewässerung und Kultivierung. Um auch diese Einflüsse bei der Beurteilung der Iodgehalte in den einzelnen Pflanzen berücksichtigen zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit die Experimente unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt. Weiterhin wurde das Vorkommen und das Verhalten von Iod in Boden in Abschnitt 4 eingehend studiert.

Die untersuchten Pflanzen wurden nach verschiedenen Kriterien ausgewählt. Eine erste Untersuchung befaßte sich mit Weidegras, da über den Weide-Kuh-Milch-Pfad ein Großteil des menschlichen Iodbedarfes gedeckt wird. Weitere untersuchte Pflanzen waren Kartoffeln und Weizen, diese Pflanzen zählen zu den Hauptnahrungsmitteln in der westlichen Welt. Auch Mais wurde untersucht, da er in diesen Breiten gewöhnlich als Viehfutter Verwendung findet, welches in Körnerform, als Silage und als Grünfutter angeboten wird. Das enthaltene Iod gelangt in diesem Falle indirekt zum Menschen. Neben den angesprochenen reinen Futter- und Nährmitteln wurden auch Knoblauch und Wein auf Iod hin untersucht. Beide Gewächse weisen laut Literatur hohe Iodgehalte auf, sodaß es von Interesse ist zu erfahren, welchen Ursprung diese Werte haben [Sou79, Esc74].

Zusätzlich zu diesen Untersuchungen wurde die toxische Wirkung von Iod auf die Pflanzenkeimung und Entwicklung geprüft. Die erhaltenen Untersuchungsergebnisse bildeten die Grundlage für die Planung und Durchführung einer Versuchsreihe zur Iodaufnahme auf iodangereichertem Boden.

3.2 Die Iodaufnahme durch Pflanzen auf Dauergrünland

Im Rahmen eines Forschungsprogrammes zur Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf wurde eine mehrjährige Studie durchgeführt, die den Boden-Pflanzen-Transfer von I-129 zum Thema hatte [Sch92]. Zu diesem Zweck wurden von den Böden Jura, Kreide und Urgestein Bodenproben als Lysimeter genommen und die oberen 10 cm des Oberbodens wurden mit I-129 dotiert und homogenisiert. Auf diesen Böden wurde eine Weidegrasmischung angezogen. In regelmäßigen Abständen wurden die Lysimeter beprobt und die erhaltenen Pflanzen- und Bodenproben auf I-129 hin untersucht. Die Behandlung der Lysimeter erfolgte wie bereits in Abschnitt 2.1 beschrieben. Einmal jährlich wurden die Lysimeter geflutet und für die Dauer von 6 Wochen im überfluteten Zustand belassen. Die Ergebnisse der Analysen wurden im Rahmen dieser Arbeit als Grundlage weiterer Experimente herangezogen.

In den Abb. 29 bis 31 sind die mit Hilfe der I-129-Analysen berechneten Transferfaktoren in Abhängigkeit von der Erntezeit dargestellt. Die Transferfaktoren wurden als Quotient aus Iodgehalt der Pflanze und Iodgehalt im Boden berechnet. Dabei wurden die Gehalte auf die jeweiligen Trockensubstanzen bezogen. Pro Abbildung wurden dazu jeweils die Daten eines Bodens bei verschiedenen Wasserständen zusammengefaßt. Auf der X-Achse sind die Nummern der jeweiligen Ernte eingetragen. Die Bezeichnung "0. Schnitt" deutet darauf hin, daß diese Ernte die erste Ernte nach der Überflutung ist. In Tabelle 9 sind die genauen Erntetermine eingetragen. Die Daten zu den graphischen Darstellungen befinden sich im Anhang Nr.5.

Tab. 9 Termine der Probenahme für die Lysimeter mit den Böden Jura, Kreide und Urgestein

Bezeichnung der Ernte	Erntedatum
1. Schnitt 87	02.07.87
2. Schnitt 87	11.08.87
3. Schnitt 87	06.10.87
4. Schnitt 87	10.12.87
0. Schnitt 88*)	18.04.88
1. Schnitt 88	01.06.88
2. Schnitt 88	28.07.88
3. Schnitt 88	07.10.88
0. Schnitt 89*)	07.04.89
1. Schnitt 89	05.06.89
2. Schnitt 89	21.07.89

*) : Die Bezeichnung "O. Schnitt" deutet auf eine extra Probenahme hin, die direkt nach dem Überfluten durchgeführt wurde

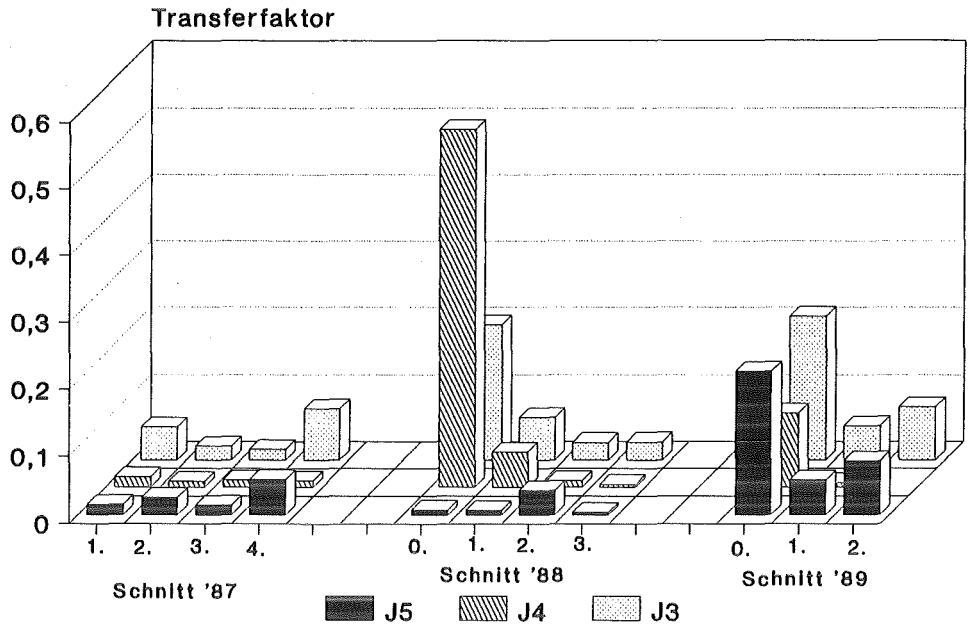


Abb. 29 **Zeitabhängkeit des Transferfaktors; untersuchter Boden : Jura**

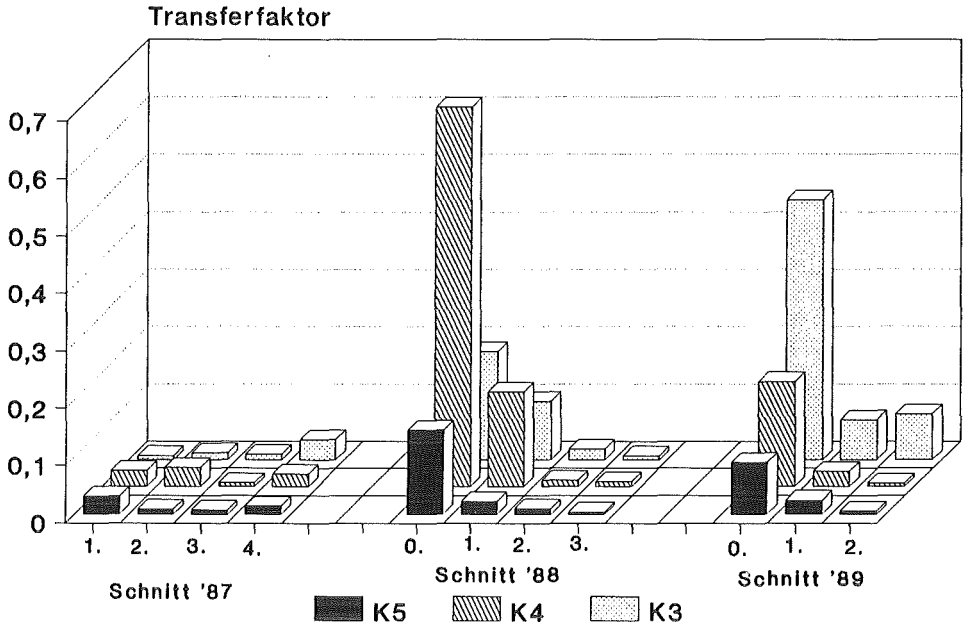


Abb. 30 **Zeitabhängkeit des Transferfaktors; untersuchter Boden : Kreide**

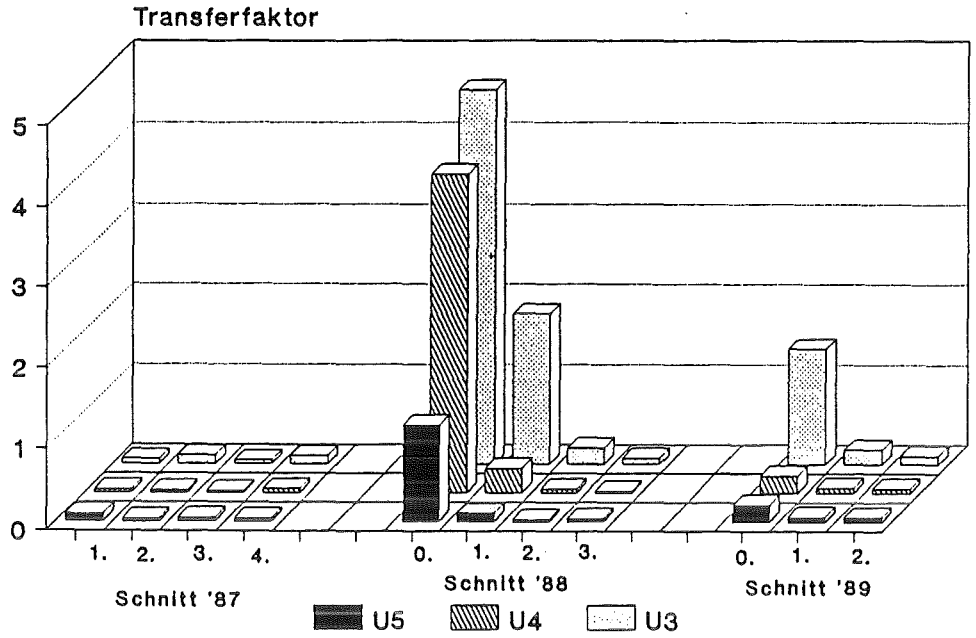


Abb. 31 Zeitabhängkeit des Transferfaktors; untersuchter Boden : Urgestein

Wie aus den Abbildungen 29 bis 31 ersichtlich ist, zeigt die Abhängigkeit des Transferfaktors von der Probenahmezeit einen sehr charakteristischen Verlauf. Während im ersten Versuchsjahr die Transferfaktoren für die jeweiligen Böden statistisch verteilt sind, zeigen sie innerhalb des zweiten und dritten Versuchsjahr eine abnehmende Tendenz, wobei sie jeweils zu Beginn des Jahres stark erhöht sind, verglichen mit dem letzten Vorjahresschnitt. Da zu Beginn eines jeden Jahres die Lysimeter für die Dauer von 6 Wochen geflutet wurden, liegt der Verdacht nahe, daß die Flutung die Ursache ist für dieses Verhalten. In welcher Form das Überfluten der Lysimeter die Transferfaktoren beeinflußt, kann an dieser Stelle noch nicht klar dargestellt werden, da mit der Bestimmung der Transferfaktoren lediglich eine Aussage über den Gesamtgehalt des Iodes im Boden gemacht wird und nicht über die Verfügbarkeit der einzelnen Iodformen. Hierauf wird in den Abschnitt 4 und 5 näher eingegangen. Es ist jedoch denkbar, daß durch die Schaffung von anaeroben Verhältnissen durch eine 6 wöchige Überflutung die entstandenen reduzierenden Bedingungen zu einer erhöhten Mobilität des Iodes führen.

Da das I-129 als Iodid in den Boden eingemischt wurde, besteht die Möglichkeit, daß es leichter mobilisierbar ist als bereits im Boden vorhandenes I-127. Wäre dies der Fall, so würden Transferfaktoren für I-127 einen anderen zeitlichen Verlauf aufweisen als Transferfaktoren für I-129.

Um dies zu klären wurden vom Lysimeter U5 die Bewuchsproben auf I-127 hin untersucht. Eine Auftragung der Transferfaktoren von I-127 gegen die Zeit ergibt einen mit den Transferfaktoren von I-129 vergleichbaren charakteristischen Verlauf (Abb. 32). Diese Tatsache bestätigt, daß das Verhalten von I-127 und I-129 bezüglich der Mobilität im Boden vergleichbar ist.

Um Auszuschließen, daß der starke Anstieg der Transferfaktoren nach dem Fluten auf die Verunreinigung

des Bewuchses durch auf die Pflanzen gelangendes mit Bodenpartikeln durchsetztes Flutwasser verursacht wird, wurden die mit Gras bepflanzten Lysimeter mit Spöcker und mit Michaelsberger Boden ebenfalls überflutet. Da diese Lysimeter im Gegensatz zu den Lysimetern mit den Böden Jura, Kreide und Urgestein nicht in einem geschlossenen Übergefäß untergebracht waren, konnte der Zustand der Überflutung nur wenige Tage beibehalten werden. Von den Lysimetern wurden Bewuchs- und Bodenproben genommen, und sowohl auf I-127 als auch auf I-129 untersucht, die Erntetermine befinden sich in Tab. 10.

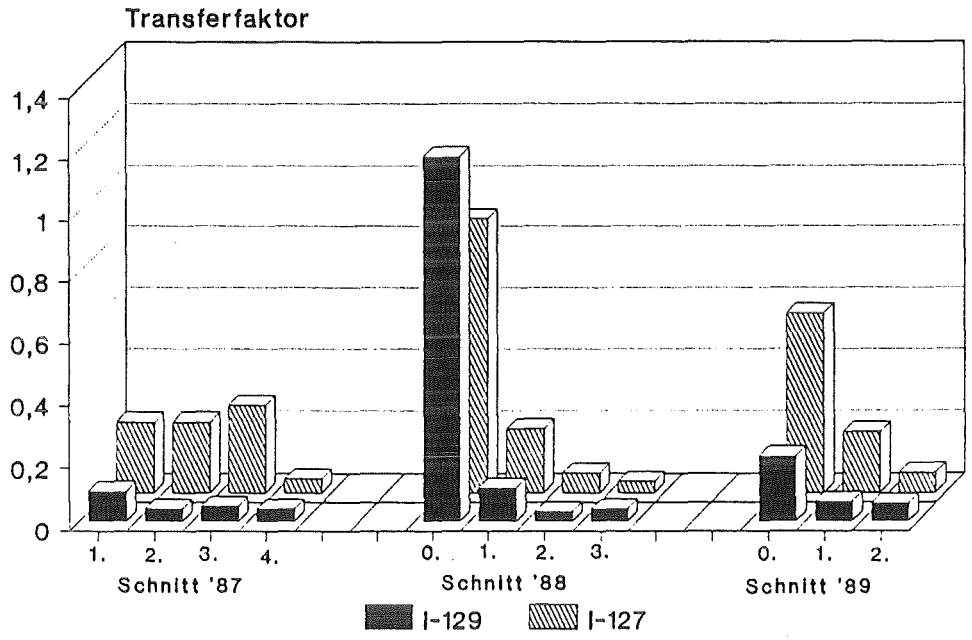


Abb. 32 **Vergleich der Transferfaktoren für I-127 und I-129; untersuchter Boden : Urgestein, Wasserstand 5**

Tab. 10 **Termine der Probenahme für die Lysimeter mit den Böden Spöck und Michaelsberg**

Bezeichnung der Ernte	Erntedatum
1. Schnitt 90	19.06.90
2. Schnitt 90	13.08.90
3. Schnitt 90	11.10.90
0. Schnitt 91	19.04.91
1. Schnitt 91	07.06.91
2. Schnitt 91	17.07.91

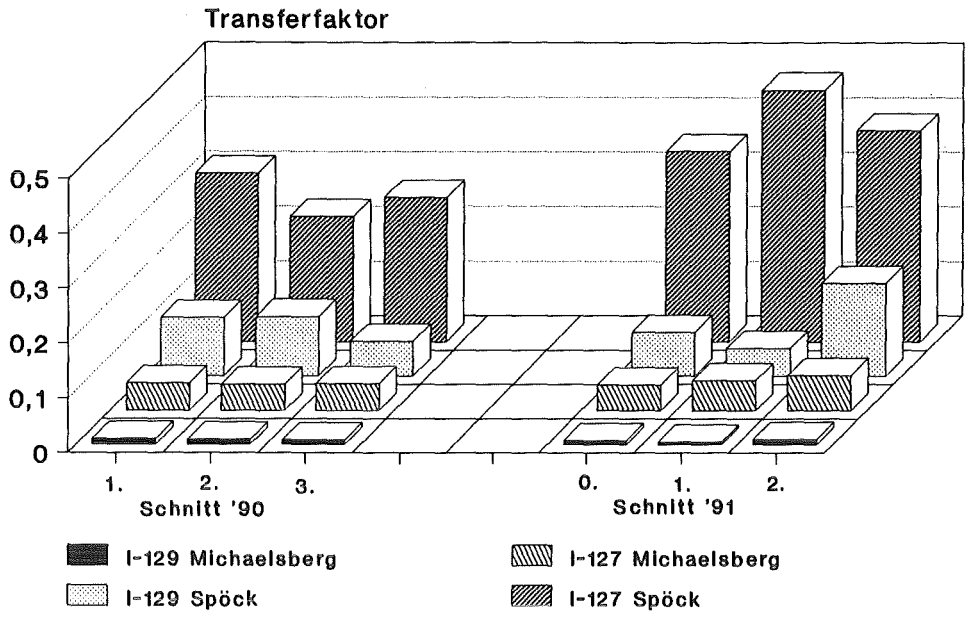


Abb. 33 Zeitabhängigkeit der Transferfaktoren für I-127 und I-129; Böden : Spöck und Michaelsberg

Die zeitabhängige Auftragung der Transferfaktoren der Böden Spöck und Michaelsberg für I-127 und I-129 (Abb. 33) zeigt, daß keine charakteristische Erhöhung der Transferfaktoren nach dieser kurzzeitigen Überflutung stattgefunden hat. Die beschriebenen Versuchsergebnisse deuten darauf hin, daß eine über 6 Wochen andauernde Überflutung Verhältnisse im Boden hervorruft, die zu einer Steigerung der Iodaufnahme durch die Pflanzen führt. Eine engültige Erklärung für dieses Verhalten kann an dieser Stelle, aufgrund noch fehlender Information zum Verhalten von Iod im Boden, nicht gegeben werden. Es ist davon auszugehen, daß neben den Gesamtiodgehalten in Boden- und Pflanzenproben auch die Form in der das Iod im Boden vorliegt von entscheidender Bedeutung ist für die Iodaufnahme durch Pflanzen. Eine genauere Betrachtung des Verhaltens von Iod im Boden erfolgt in den Abschnitten 4 und 5.

3.3 Die Iodaufnahme durch Mais, Kartoffeln und Weizen

Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt wurde, gibt es wenig verläßliche Informationen über die Aufnahme von I-127 durch Pflanzen. Es wurde jedoch eine Reihe von Experimenten ausgewertet, die mit Hilfe von Radiotracern durchgeführt wurden. Oftmals wurden kurzlebige Iodisotope, wie I-125 oder I-131 eingesetzt. J. F. Cline und B. Klepper untersuchten den Boden-Pflanzen-Transfer mit Hilfe von I-125 [Cli75]. Sie stellten eine Abhängigkeit der Aufnahme des I-125 von der zum Boden zugegebenen Menge an stabilem Iod fest. So wies Spinat, welcher auf einem Boden aufwuchs , der mit 15 ppm stabilem Iod versetzt war, einen Transferfaktor von 609 auf, jüngere Blätter, angezogen auf nicht mit Iod versetztem Boden wiesen einen Transferfaktor von ca. 0,5 auf. Es zeigte sich, daß ältere Pflanzenteile gegenüber jüngeren Pflanzenteilen einen erhöhten Gehalt an I-125 aufwiesen. In einer später durchgeführten Studie dieser Autoren wurde I-129 als Tracer eingesetzt, die Transferfaktoren lagen hier zwischen 0,002 und 0,14 [Kle76]. Ein anderes Experiment, welches in einem Bericht von 1979 beschrieben wurde, zeigt, daß der Transferfaktor mit steigender Ruhezeit zwischen Bodenkontamination und Einpflanzung der Versuchsgewächse abnimmt. Die Werte erstrecken sich von 0,95 bis 0,25 bei den entsprechenden Ruhezeiten von 1 bis 100 Tagen [Cat79]. T. Garland et al. stellten fest, daß sich das Verhalten von I-127 und I-129 beim Boden-Pflanzen-Transfer deutlich unterscheidet [Gar83]. Nach Ansicht der Autoren dürfte dieses mit der chemischen Form, der Auslaugung aus dem Boden und der Löslichkeit im Boden zusammenhängen.

Betrachtet man die Pflanze für sich, so liegt das Iod nicht homogen verteilt vor. Innerhalb einer Pflanze variiert der Iodgehalt von Organ zu Organ. So ist die Iodidkonzentration z. B. bei Kastanien am höchsten in den Wurzeln, gefolgt von Blättern, Sproßachse und Samen [Kas84]. Aus der Tatsache daß die Konzentration des Iods in der Wurzel in diesem Fall die Konzentration an Iod in der Sproßachse um einen Faktor von 8,7 übersteigt, vermutet der Autor die Anwesenheit einer Art physiologischen Barriere zwischen Wurzel und Sproßachse. Laut L. A. Magedova zeigen Pflanzen je nach Art eine unterschiedliche Tendenz zur Aufnahme von Iod, die Familie der Korbblütler und der Gänsefußgewächse zum Beispiel zeigen eine hohe Akkumulationstendenz [Mag82].

Um die Iodaufnahme durch die drei wichtigen Nährmittelpflanzen Mais, Kartoffeln und Weizen beurteilen zu können, wurden pro Pflanzenart zwei Lysimeter mit zwei verschiedenen Böden vorbereitet und darin die Kulturen angesetzt. Neben dem natürlich im Boden vorliegenden I-127 wurde I-129 künstlich in den Oberboden eingebracht. Die Bodenvorbereitung und die Dotierung der Böden mit I-129 wurde bereits in Abschnitt 2.1 dargestellt. In diesem Abschnitt befinden sich auch die für die Untersuchung wichtigen Größen, wie zum Beispiel pH-Wert, Humusgehalt und Art der verwendeten Böden. Der zeitliche Ablauf des Experimentes kann aus Tab. 11 dieses Abschnittes entnommen werden.

Zeitgleich mit den Pflanzenproben wurden jeweils auch Bodenproben genommen. Sowohl die Pflanzen- als auch die Bodenproben wurden, wie bereits in Abschnitt 2 erläutert, verarbeitet, die Gehalte an I-127 und die Aktivitäten an I-129 wurden bestimmt. Die Ergebnisse der Analysen und die daraus berechneten Transferfaktoren sind in den Tabellen 12 bis 15 dargestellt. Auch hier wurden die Transferfaktoren jeweils auf die Trockengewichte von Pflanzen- und Bodenmaterial bezogen.

Tab. 11 Zeitlicher Ablauf des Experimentes

Jahr	Vorgang	Datum
1989	Bodenprobenahme, Stechen der Lysimeter	16.11.1989
1990	Dotierung des Bodens mit I-129	16.03.1990-19.03.1990
	Einsaat, 1. Aufzucht	03.04.1990
	Ernte Mais, grünernte	11.06.1990
	Weizen	20.07.1990
	Kartoffeln	14.08.1990
	Mais	28.08.1990
1991	Einsaat, 2. Aufzucht	15.03.1991
	Ernte Mais, grünernte	17.05.1991
	Kartoffeln	01.07.1991
	Mais	27.07.1991
	Weizen	12.08.1991

Tab. 12 Iodkonzentrationen in Mais, Kartoffeln, Weizen und Boden und die daraus errechneten Transferfaktoren; Boden: Spöck; Erntejahr: 1990

Pflanze	Pflanzenteil	µg I-127 / kg Pflanze	µg I-127 / kg Boden	Bq I-129 / kg Pflanze	Bq I-129 /kg Boden	TF (I-127)	TF (I-129)
Mais	Grünernte	206 ± 21	896 ± 93	67,9 ± 3,7	504,9± 9,7	0,230 ± 0,034	0,134 ± 0,008
	Körner	61 ± 6	896 ± 93	<2,8	504,9± 9,7	0,068 ± 0,010	<0,006
Kartoffeln	Kraut	402 ± 42	632 ± 66	170,2 ± 5,9	486,6 ± 6,7	0,636 ± 0,092	0,350 ± 0,013
	Knolle	< 13	632 ± 66	<4,4	486,6 ± 6,7	<0,021	<0,009
	Schalen	80 ± 8	632 ± 66	*)	486,6 ± 6,7	0,127 ± 0,019	*)
Weizen	Stroh	110 ± 11	596 ± 62	26,0 ± 1,5	468,7 ± 6,6	0,184 ± 0,027	0,055 ± 0,012
	Körner	35 ± 4	596 ± 62	<2,54	468,7 ± 6,6	0,059 ± 0,009	<0,005

*) Probe wurde nicht analysiert

Tab.13 Iodkonzentrationen in Mais, Kartoffeln, Weizen und Boden und die daraus errechneten Transferfaktoren; Boden: Michaelsberg; Erntejahr: 1990

Pflanze	Pflanzenteil	µg I-127 / kg Pflanze	µg I-127 / kg Boden	Bq I-129 / kg Pflanze	Bq I-129 /kg Boden	TF (I-127)	TF (I-129)
Mais	Grünernte	113 ± 12	2994 ± 311	11,5 ± 1,5	487,6 ± 6,9	0,038 ± 0,005	0,024 ± 0,003
	Körner	59± 6	3994 ± 311	<3,3	487,6 ± 6,9	0,020 ± 0,003	<0,007
Kartoffeln	Kraut	178 ± 18	3409 ± 355	70,1 ± 3,0	444,4 ± 7,6	0,052 ± 0,008	0,158 ± 0,010
	Knolle	49 ± 5	3409 ± 355	<3,2	444,4 ± 7,6	0,014 ± 0,002	<0,007
	Schalen	37 ± 4	3409 ± 355	*)	444,4 ± 7,6	0,011 ± 0,002	*)
Weizen	Stroh	77 ± 8	3861 ± 401	3,4 ± 0,8	490,5 ± 6,9	0,020 ± 0,003	0,007 ± 0,002
	Körner	102 ±11	3861 ± 401	<2,1	490,5 ± 6,9	0,026 ± 0,004	<0,004

Tab. 14 Iodkonzentrationen in Mais, Kartoffeln, Weizen und Boden und die daraus errechneten Transferfaktoren; Boden : Spöck; Erntejahr: 1991

Pflanze	Pflanzenteil	µg I-127 / kg Pflanze	µg I-127 / kg Boden	Bq I-129 / kg Pflanze	Bq I-129 /kg Boden	TF (I-127)	TF (I-129)
Mais	Grünernte	223± 23	697 ± 73	14,6 ± 1,9	400 ± 6,2	0,320 ± 0,047	0,037 ± 0,048
	Körner	142 ± 15	697 ± 73	<4,3	400 ± 6,2	0,204 ± 0,030	<0,011
Kartoffeln	Kraut	187 ± 19	500 ± 52	48,2 ± 8,9	518,1 ± 6,7	0,373 ± 0,055	0,093 ± 0,019
	Knolle	< 13,0	500 ± 52	<2,9	518,1 ± 6,7	0,026 ± 0,004	<0,006
	Schalen	20 ± 2	500 ± 52	*)	518,1 ± 6,7	0,039 ± 0,006	*)
Weizen	Stroh	78 ± 8	565 ± 59	29,2 ± 2,0	428,1 ± 6,4	0,139 ± 0,020	0,068 ± 0,005
	Körner	**)	565 ± 59	<3,4	428,1 ± 6,4	---	<0,008

*) Probe wurde nicht analysiert

**) Probe wurde verloren

Tab. 15 Iodkonzentrationen in Mais, Kartoffeln, Weizen und Boden und die daraus errechneten Transferfaktoren; Boden: Michaelsberg; Erntejahr: 1991

Pflanze	Pflanzenteil	µg I-127 / kg Pflanze	µg I-127 / kg Boden	Bq I-129 / kg Pflanze	Bq I-129 /kg Boden	TF (I-127)	TF (I-129)
Mais	Grünernte	63 ± 6	3312 ± 344	<4,0	514,8 ± 7,0	0,019 ± 0,003	<0,008
	Körner	83 ± 9	3312 ± 344	<4,4	514,8 ± 7,0	0,004 ± 0,004	<0,009
Kartoffeln	Kraut	289 ± 30	3670 ± 382	9,6 ± 1,8	500,8 ± 6,9	0,079 ± 0,012	0,019 ± 0,036
	Knolle	66 ± 7	3670 ± 382	<2,6	500,8 ± 6,9	0,018 ± 0,003	<0,005
	Schalen	67 ± 7	3670 ± 382	*)	500,8 ± 6,9	0,018 ± 0,003	*)
Weizen	Stroh	122 ± 13	3505 ± 365	4,7 ± 0,9	496,2 ± 6,9	0,035 ± 0,005	0,009 ± 0,002
	Körner	<13,0	3505 ± 365	<3,5	496,2 ± 6,9	<0,004	<0,007

*) Probe wurde nicht analysiert

Die in den Tabellen aufgeführten Werte können wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Die Gehalte an stabilem Iod in den Pflanzenteilen bewegen sich im Bereich von < 13 µg I / kg Trockensubstanz bis ca. 400 µg / kg Trockensubstanz. Zwischen den Pflanzen auf den verschiedenen Böden ist kein Unterschied feststellbar. Vergleichbare Pflanzenteile weisen jeweils Werte in gleicher Größenordnung auf, der Iodgehalt der grünen Pflanzenteile ist dabei höher als in den Speichergeweben derselben Pflanze. Diese Aussage steht in Einklang mit den von A. Haisch beschriebenen Versuchsergebnissen zum Boden-Pflanzen-Transfer von I-125 [Hai89a]. Der mittlere Iodgehalt des Spöcker Bodens beträgt (631 ± 155) µg I / kg Trockensubstanz, der mittlere Iodgehalt des Michaelsberger Bodens beträgt (3458 ± 299) µg I / kg Trockensubstanz.

2. Der Spöcker Boden weist sowohl für I-127 als auch für I-129 höhere Transferfaktoren auf als der Michaelsberger Boden.

3. Die Transferfaktoren für I-129 für das Jahr 1990 sind i. A. größer als die für das Jahr 1991. Für I-127 ist eine solche Tendenz nicht erkennbar.

4. Die Transferfaktoren für I-127 sind in der Regel höher als die für I-129. Dieses Ergebnis überrascht zunächst, da dies bedeuten würde, daß I-129 fester gebunden am Boden vorliegt, obwohl die Verweilzeit von I-129 im Boden wesentlich kürzer ist als die von natürlich im Boden vorhandenem Iod. Man kann jedoch nicht ohne weiteres stabiles Iod, welches immer schon im Boden vorhanden war, mit künstlich zugesetztem Iod vergleichen. M. Knälmann und J. A. Berry weisen darauf hin, daß abhängig von der Konzentration des zugesetzten Iods unterschiedliche starke Bindungen des Iods mit dem Boden resultieren. Dabei ist die Bindung umso stärker, je geringer die zugesetzten Iodkonzentrationen sind [Knä70, Ber89]. Im Falle der Dotierung des untersuchten Bodens mit I-129 lag eine stark verdünnte Lösung vor, die Konzentration des Trägeriodides war so bemessen, daß ein Iodidzusatz von 1 μg I / kg Boden resultierte. Da darüberhinaus die Masse des I-129 vernachlässigbar klein ist, ist mit einer starken Fixirierung des zugegebenen Iods am Boden zu rechnen.

Die gemessenen Werte für den Iodgehalt in Mais, Kartoffeln und Weizen entprechen von der Größenordnung her den in der Einleitung erwähnten Werten. Eine weitere Aussage ist an dieser Stelle nicht möglich, da aufgrund der Gegebenheiten mit einer großen Streuung zu rechnen ist, die einerseits durch die Pflanzen selbst bedingt ist und andererseits durch die Aufzuchtbedingungen hervorgerufen wird.

Der absolute Iodgehalt des Bodens läßt nicht auf den Iodgehalt der auf ihn wachsenden Pflanzen schließen. Die Transferfaktoren für die unterschiedlichen Böden und Pflanzen bringen dies zum Ausdruck. Als Ursache für diese unterschiedlichen Transferfaktoren ist die Pflanzenverfügbarkeit des Iods zu nennen. Sie hängt von der Form in der das Iod im Boden vorliegt und von seiner Fixierung am Boden ab. Die erhöhten Transferfaktoren für I-129 für das Erntejahr 1990 deuten darauf hin, daß der Prozeß der Fixierung von I-129 in die Bodenstrukturen zu dieser Zeit noch nicht beendet war. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit den von J. F. Cline und B. Klepper gemachten Beobachtungen [Cli76, Kle 76]. J. Handl et al. sprechen von einer Zeitspanne von 1,5 bis 2 Jahren die benötigt wird, um einen "stabilen" Transferfaktor zu erhalten [Han86]. Diese Tatsachen führen dazu, daß das Verhalten von zugesetzten Tracern von Radioiod erst nach dieser Zeit eine Auskunft über das Verhalten von im Boden vorhandenem stabilem Iod geben können. Vorher können die mit I-129 gewonnenen Erkenntnisse dazu dienen, das Verhalten von Radioiod nach einer künstlichen Iodfreisetzung zu studieren, wie zum Beispiel nach einer Kurzzeitkontamination durch eine Wiederaufarbeitungsanlage. Bei diesem Beispiel wird deutlich, daß das Verhalten von natürlich im Boden vorhandenem I-127 nicht vergleichbar ist mit frisch in den Boden eingebrachtem I-129. Im Laufe der Zeit jedoch, wird sich das Verhalten von I-129 dem Verhalten von I-127 angleichen. Es wird auch deutlich, daß Erfahrungen, die mit dem kürzerlebigen I-131 (Halbwertzeit 8,02 d) gemacht wurden nicht direkt auf I-129 übertragen werden können, da im Falle von I-131 das Langzeitverhalten nicht von Bedeutung ist.

3.4 Der Einfluß von Iod auf den Keimvorgang und die Entwicklung verschiedener Pflanzen

Literaturangaben

R. H. Hageman et al. stellen bei einem Pflanzenexperiment fest, daß Iodzugaben zum Boden von mehr als 4 ppm, zugegeben als Kaliumiodid, zu toxischen Wirkungen auf Pflanzen führen [Hag42]. Iodzugaben zu Nährlösungen im Bereich von 0,5 bis 1 ppm zeigen ebenfalls toxische Wirkung auf Pflanzen, während Zugaben von rund 0,1 ppm eine wachstumsfördernde Wirkung zeigen [Kab84]. T. Matsumara und seine Mitarbeiter berichten über Schäden an Birnenlaub der Kasui-Birne, welche sie zurückführen auf die Nähe des Baumbestandes zu einer Iodgewinnungsanlage [Mat86]. Sie ermitteln Mindestkonzentrationen in den Pflanzenteilen, die zu Schädigungen führen, diese liegen für Sproßteile bei 6 bis 10 ppm und für Laub bei ca. 30 ppm.

In mehreren Literaturstellen wird eine Pflanzenkrankheit beschrieben, die spezifisch für Reis ist. Dabei werden die Blätter der Pflanzen geschädigt. Diese Krankheit wird in Verbindung gebracht mit einem erhöhten Iodangebot. I. Watanabe und K. Tensho ermitteln überdurchschnittliche Iodwerte im Bodenwasser und leiten daraus die Schädigungen an den Reispflanzen ab [Wat70]. N. Fukuzaki et al. vermuten den Zusammenhang zwischen einem erhöhten Iodangebot und dieser Pflanzenkrankheit, nachdem sie festgestellt haben, daß Pflanzen in Nähe einer Iodgewinnungsanlage stärker geschädigt sind als die Pflanzen, die weiter entfernt aufwachsen [Fuk85]. Zur Absicherung der Vermutung führen sie Topfexperimente durch und untersuchen sowohl kranke als auch intakte Pflanzen. Es wird der Schluß gezogen, daß erhöhte Iodwerte in den Pflanzen verantwortlich sind für die Krankheitsymptome.

Im Zuge einer von D. Janik et al. durchgeführten Untersuchung für die Weltraumbehörde NASA wird die Keimfähigkeit von verschiedenen Pflanzensamen in unterschiedlich zusammengesetzten wässrigen Medien getestet [Jan89]. Da das Trinkwasser für Weltraummissionen gewöhnlich mit Iod desinfiziert wird, prüft man auch dieses. Es zeigt sich, daß die Keimfähigkeit des Saatgutes stark beeinträchtigt ist und daß das Wachstum der Pflanzenwurzeln nicht in dem Maß erfolgt wie bei einer Kontrollaufzucht. Die Iodidkonzentration des geprüften Wassers beträgt 2 ppm.

Material und Methoden

Zur Untersuchung des Einflusses von Iod auf den Keimvorgang wurden Samen verschiedener Pflanzen auf iodangereichertem Boden aufgezogen. Die Iodzusätze lagen im Bereich von 2 bis 200 μg / g Boden. Das Saatgut wurde zum Keimen gebracht. Die Keimung des Saatgutes und das Wachstum der Pflanzen wurden während einer Versuchsdauer von 3 Wochen beobachtet und Besonderheiten wurden notiert. Der natürliche Gehalt an Iod im Boden wurde nicht berücksichtigt, da sicher ist, daß die Konzentrationen im Bereich kleinster Iodzusätze liegen. Statt einer Konzentrationsangabe wird daher die Rede sein von einer Iodzugabe zum Boden.

Bedingungen für die Keimexperimente:

eingesetzte Böden:	Spöck Michaelsberg
Pflanzen:	Spinat Radies Weizen Bohnen Knoblauch
Zusatz an Iodid zum Boden:	2 - 200 μg Iod / g Boden

Herstellung der Bodenmischungen

Pro Boden wurden Vorteige hergestellt mit Iodzusätzen von 1,00 g Iod zu 99,0 g Boden und 0,10 g Iod zu 99,9 g Boden. Dazu wurde die entsprechende Menge an Kaliumiodid zusammen mit dem Boden in die Scheibenschwingmühle gegeben, pulverisiert und homogenisiert. Die Einstellung der gewünschten Konzentration erfolgte durch Zugabe eines Anteiles dieses Vorteiges zum unbehandelten Boden. Der Boden wurde mit Hilfe eines Rührwerkes gemischt und die Homogenität wurde anhand von zugegebenem I-123 als Tracer überprüft. Da Samen ein komplexes biologisches System darstellen, ist nicht unbedingt davon auszugehen, daß alle eingesetzten Samen zum Auskeimen gelangen. Um die Keimfähigkeit zu testen, wurde daher unbehandelter Boden als Vergleichsboden eingesetzt.

Aussaat und Anzucht der Pflanzen

Vom homogenisierten Boden wurde jeweils 1 kg abgenommen und in eine Petrischale mit einem Durchmesser von 20 cm gegeben. Pro Schale und Pflanze wurden 20 Samen auf den Boden gegeben, der Boden mit 200 ml Wasser versetzt und der Deckel der Petrischale aufgelegt. Als Vergleichsboden wurde unbehandelter Boden eingesetzt. Während des Wachstumes der Pflanzen erfolgten bei Bedarf Wassergaben, welche notiert wurden. Da Knoblauch nicht über die Samen aufgezogen wurde, wurde zur Prüfung des Wachstumsverhalten ein etwas modifiziertes Verfahren gewählt, es wurden pro Iodzugabe drei Töpfe mit je 3 kg Boden gefüllt. Pro Topf wurden 3 Knoblauchzehen in den Boden eingesetzt. Die Beobachtungszeit wurde entsprechend verlängert.

Ergebnisse

In den Abbildungen 34 bis 37 ist die Anzahl der gekeimten Samen in Abhängigkeit vom Iodzusatz zum Boden dargestellt.

In der überwiegenden Anzahl der Fälle zeigte sich, daß die Keimfähigkeit der eingesetzten Samen mit zunehmendem Iodzusatz verringert wird. Am deutlichsten war dies bei den Bohnen- und Spinatsamen erkennbar, gefolgt von den Weizensamen, welche aber erst bei höheren Iodidzusätze eine Keimfähigkeitsverminderung zeigte, keinen Einfluß auf die Keimfähigkeit war bei den Radiessamen zu beobachten.

Neben einer eingeschränkten Keimfähigkeit konnten auch gegenüber der Kontrollaufzucht morphologische Veränderungen der gekeimten Samen verzeichnet werden. Die im folgenden beschriebenen Beobachtungen wurden für den Keimvorgang von Pflanzen auf Michaelsberger Boden gemacht. Radieschenplanzen wiesen ab einem Iodzusatz von 10 μg / g Boden ein geringeres Wachstum auf als die Kontrollaufzucht ohne Iodzusatz. Ab einem Zusatz von 50 μg Iod / g Boden waren die Blätter stark verkümmert und die Pflänzchen starben bereits 10 Tage nach der Einsaat ab. Spinat zeigte eine Abnahme des Längenwachstumes mit Zunahme der Iodzugaben zum Boden. Auf Böden mit einem Iodzusatz ab 10 μg / pro g waren die Blätter stark verkümmert. Pflänzchen, die auf Böden aufwuchsen mit einem Iodzusatz von 50 μg / g und mehr starben 10 Tage nach der Einsaat ab. Bohnenpflänzchen zeigten bereits bei Iodidzusätzen von 5 μg / g Boden stark verkümmerten Blattwuchs auf. Ab einem Iodidzusatz von 100 μg / g Boden kamen die eingesetzten Bohnensamen nicht über das Keimstadium hinaus, die Keimblätter blieben dabei in der Erde stecken. Ein Absterben der Pflänzchen nach 10 Tagen wurde beobachtet auf Böden, die Iodzusätze über 10 μg / g Boden aufwiesen. Weizen zeigte ebenso wie Spinat und Radies einen verminderten Wuchs bei Zunahme des Iodzusatzes zum Boden. Bis zu einem Zusatz von 10 μg Iod / g Boden war optisch kein Unterschied zu erkennen zwischen den Pflänzchen der Kontrollaufzucht und den Pflänzchen auf den iodangereicherten Böden. Bei höheren Iodzusätzen zeigte das Blattmaterial von Weizen eine von der Blattspitze ausgehende Verfärbung, wobei das Blattgrün verschwand und die Blätter austrockneten. 13 Tage nach der Aussaat starben die Pflänzchen ab, die auf Böden, denen mindestens 20 μg Iod / g zugesetzt wurde, eingesät wurden. Die Beobachtungen für Pflanzen auf dem Spöcker Boden unterschieden sich nicht wesentlich, daher wird nicht näher auf das Wachstum der Pflanzen auf dem Spöcker Boden eingegangen.

Das rasche Absterben der Pflanzen und die von einem normalen Wachstum abweichenden Beobachtungen deuten auf eine toxische Wirkung des zugegebenen Iodides hin. Bei Bohnenkeimlingen ist diese Toxizität besonders ausgeprägt, die anderen getesteten Pflanzen zeigten erst bei höheren Iodidzugaben Erscheinungen, die auf eine Toxizität zurückzuführen sind.

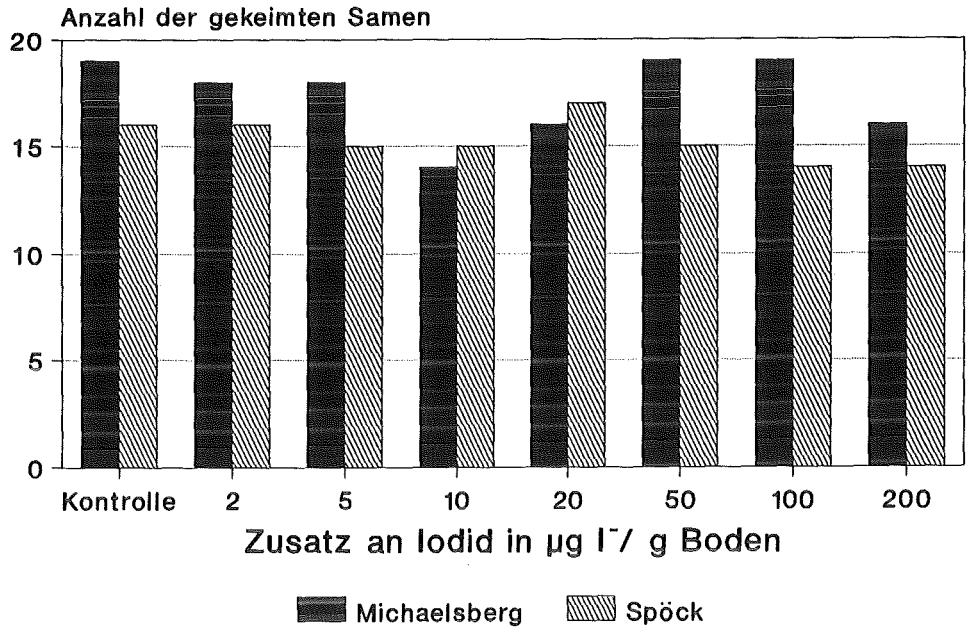


Abb. 34 **Keimfähigkeit von Samen in Abhängigkeit von der Iodidzugabe**
Samenart: Radies

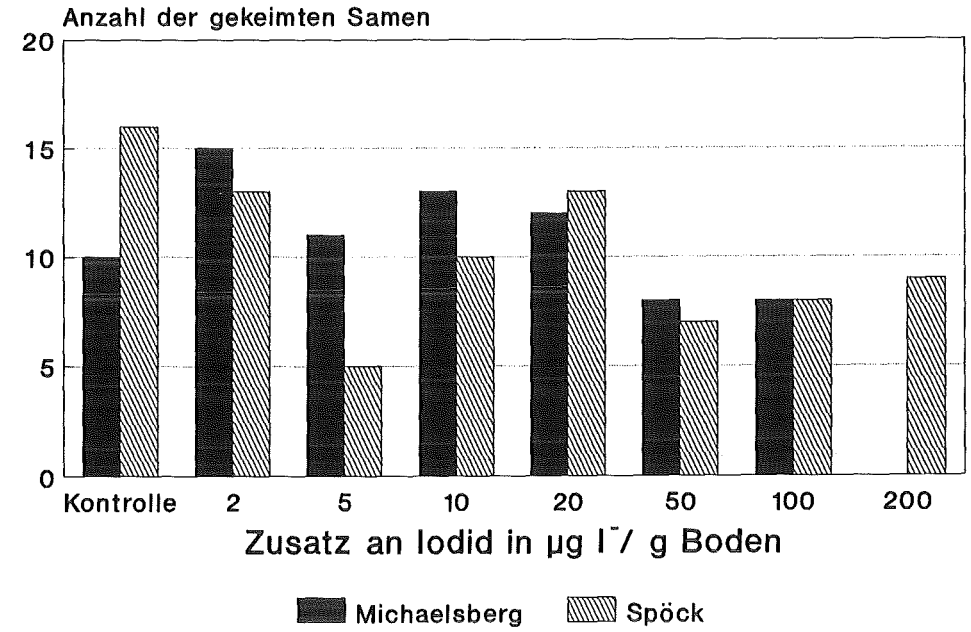


Abb. 35 **Keimfähigkeit von Samen in Abhängigkeit von der Iodidzugabe**
Samenart: Spinat

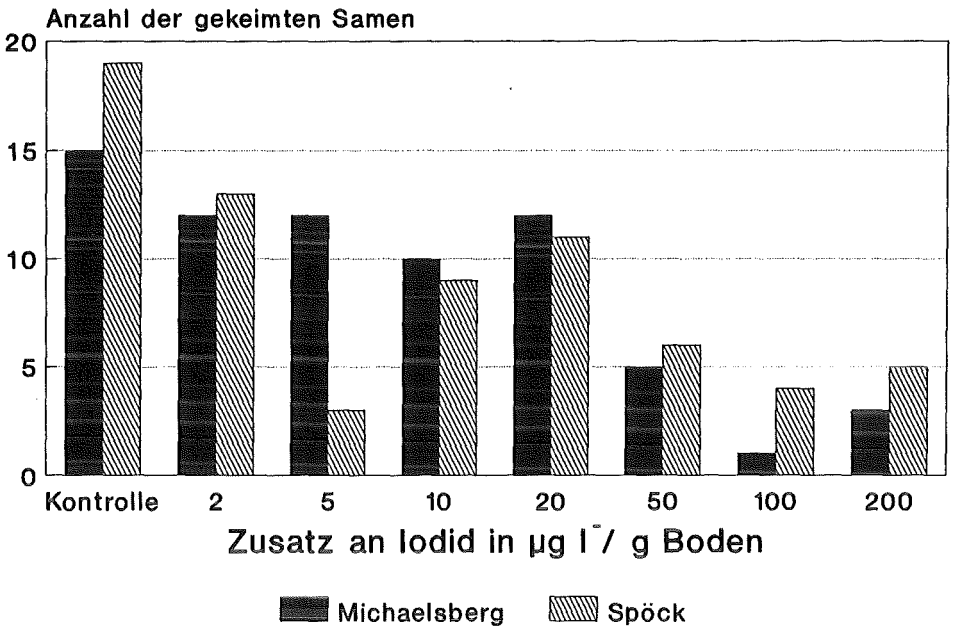


Abb. 36 **Keimfähigkeit von Samen in Abhängigkeit von der Iodidzugabe**
Samenart: Bohnen

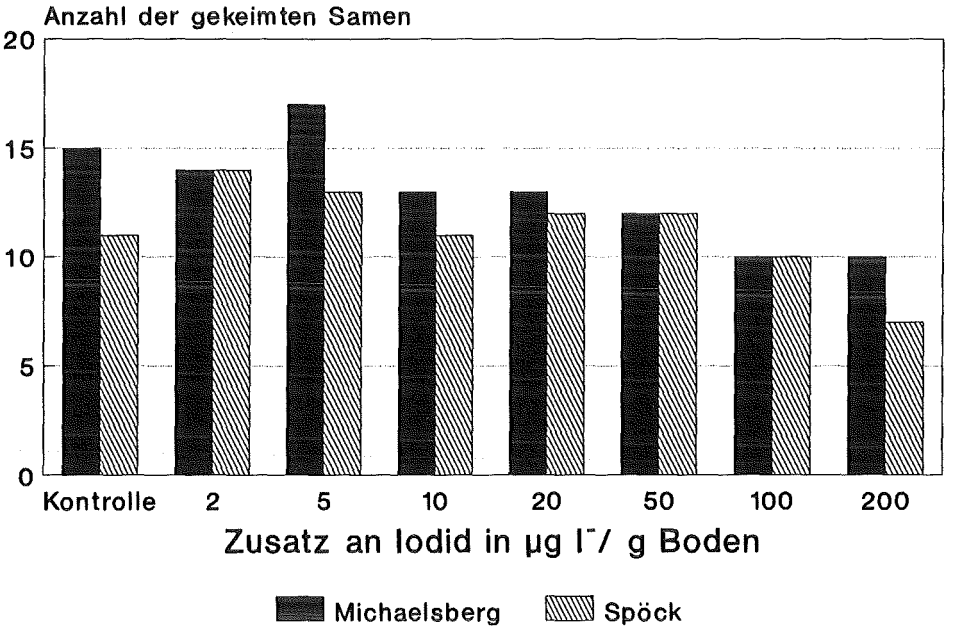


Abb. 37 **Keimfähigkeit von Samen in Abhängigkeit von der Iodidzugabe**
Samenart: Weizen

Für Knoblauch ergab sich ein komplett anderes Bild. Alle eingesetzten Knoblauchzehen kamen zum Auskeimen. Auch nach mehreren Wochen des Wachstumes waren optisch keine Unterschiede feststellbar zwischen der Kontrollaufzucht und den Pflanzen, die auf den iodangereicherten Böden aufgewachsen waren. Aus dieser Beobachtung muß auf eine gewisse Resistenz der Pflanze gegen hohe Iodzusätze zum Boden geschlossen werden

3.5 Die Iodaufnahme durch Knoblauch auf iodangereichertem Boden

Die in Abschnitt 3.4 durchgeführten Experimente zur Entwicklung und Keimfähigkeit von Pflanzen auf iodangereichertem Boden haben gezeigt, daß eine Reihe von Pflanzen schwierig zu kultivieren sind auf Böden, denen Iod in Form von Iodid zugesetzt wurde. Die toxische Wirkung setzte bei sehr geringen Dosen ein und behinderte das Wachstum bereits in der Keimphase. Knoblauch wies auf diesen iodangereicherten Böden ein weitgehend ungestörtes Wachstum auf, sodaß dieses Gewächs zu weiteren Untersuchungen herangezogen wurde. Ein weiterer Grund für die genauere Untersuchung des Knoblauches war die Tatsache, daß in einigen Literaturstellen von relativ hohen Iodgehalten in Knoblauch berichtet wird. So geben S. W. Souci, W. Fachmann und H. Kraut einen Iodgehalt von ca. 940 ng / g Frischgewicht an; berechnet auf die Trockensubstanz ergibt sich ein Iodgehalt von 2,6 μg / g Trockensubstanz [Sou79]. Dieser Wert ist für ein pflanzliches Lebensmittel erstaunlich hoch. Das Chilean Iodine Educational Bureau gibt eine Reihe von Werten an, die zwischen 4 und 27 ng / g Frischsubstanz liegen [Chi52]. Der Wert von 940 μg I / kg Frischsubstanz taucht auch hier auf, als Quellenangabe wird P. Bourcet (1899) genannt [Bou99].

Zur Untersuchung des Iodaufnahmeverhaltens in Abhängigkeit vom Iodzusatz wurden die im Keimversuch, der im Zeitraum von Ende Mai bis Mitte September 1990 durchgeführt wurde, erhaltenen Knoblauchzwiebeln vom Michaelsberger Boden analysiert. Dazu wurden von drei parallel angesetzten Töpfen das geerntete Probenmaterial zusammengefaßt, gefriergetrocknet, zerkleinert, homogenisiert und auf Iod hin untersucht. Um eine Kontamination der unterirdisch aufgewachsenen Knoblauchzwiebeln mit Iod aus dem Boden zu vermeiden, wurden die Zwiebeln vor dem Trocknen mit einer Bürste von den Bodenresten befreit , mit Wasser gründlich gewaschen und anschließend geschält. Abb. 38 zeigt die Abhängigkeit des Iodgehaltes der Zwiebeln vom Iodzusatz zum Boden. Die Daten zur Abbildung befinden sich im Anhang 5. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist,steigt bei zunehmendem Iodidzusatz zum Boden der Iodgehalt in der Zwiebel. Das Verhältnis von Iodgehalt in der Zwiebel zu Iodzusatz zum Boden ist dabei nahezu konstant. Der Quotient gebildet aus Iodgehalt in der Zwiebel / g Trockensubstanz und dem Iodidzusatz zum Boden / g Trockensubstanz, beträgt 0,087 $\pm$ 0,051. Der Iodgehalt des unbehandelten Kontrollbodens wurde zu 3,5 μg / g bestimmt. Berücksichtigt man diesen bereits im Boden vorhandenen natürlichen Iodgehalt und berechnet einen mittleren Transferfaktor, so ergibt sich dieser zu 0,070 $\pm$ 0,024. Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, daß Knoblauchzwiebeln keine besondere Anreicherungsfähigkeit bezüglich Iodid besitzen. Im Gegensatz zu anderen geprüften Gewächsen sind sie jedoch resistent gegen hohe Iodidzusätze zum Boden.

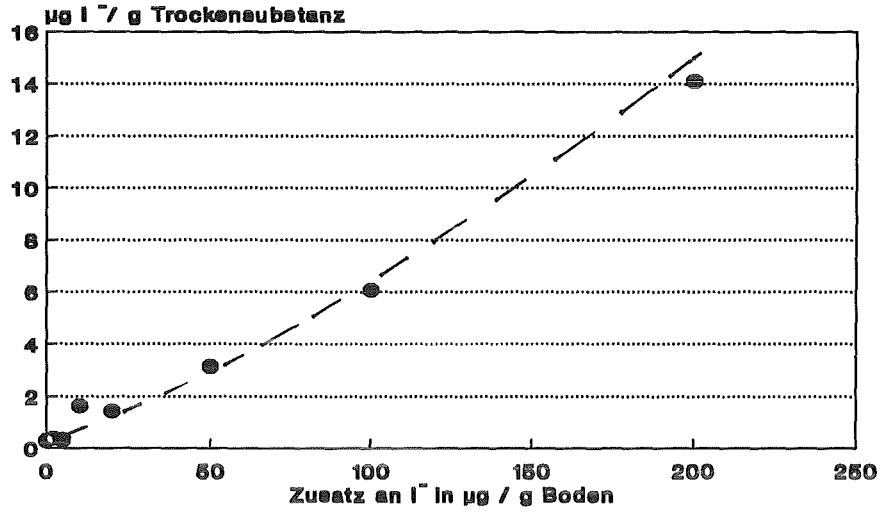


Abb.38 Iodgehalt in Knoblauch in Abhängigkeit vom Iodidzusatz zum Boden.

Was die in der Literatur erwähnten hohen Iodgehalte betrifft, so erscheint es plausibel, daß in den Nährwerttabellen von S. W. Souci, W. Fachmann und H. Kraut der von P. Bourcet ermittelte Iodgehalt übernommen wurde. Da jedoch das aus dieser Zeit stammende Datenmaterial oftmals überholt ist, muß die Aussagekraft in Frage gestellt werden [Fug86]. Es kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden, daß der untersuchte Knoblauch auf stark iodangereichertem Boden angezogen wurde und aus diesem Grunde einen erhöhten Iodgehalt aufwies, der erhaltene Analysenwert ist jedoch nicht als repräsentativ zu werten.

3.6 Iod in Wein

Über das Vorkommen von Iod in Wein existiert keine einheitliche Auffassung. Mehrere Wissenschaftler berichten über hohe Konzentrationen von Iod in Wein und anderen alkoholischen Getränken [Hen38, Esc74, Cav79, Dar86]. Neben den hohen Werten, bis zu 600 µg Iod / l Getränk, wird auch von geringeren Iodgehalten, im Bereich von 5 bis 45 µg / l Getränk berichtet. Aufgrund der unterschiedlichen Auffassungen über das Vorkommen und die Herkunft des Iods in Wein wurde die Problematik näher untersucht. Es wurde eine Literaturrecherche durchgeführt, die zum Ziel hatte die Umstände näher zu erläutern. Es sollte dabei geklärt werden, ob der Boden-Pflanzen-Transfer einen Beitrag zum Iodgehalt in Wein liefert und ob die Werte tatsächlich so hoch sind. Wäre dies der Fall, so könnte Wein einen wichtigen Beitrag zur Iodversorgung der Bevölkerung in Iodmangelgebieten leisten.

Literaturrecherche : Iodgehalt in Wein

Das Interesse an Iod in Pflanzen besteht seit der Entdeckung des Iods im 19. Jahrhundert. Seitdem sind viele Versuche unternommen worden, das Iod in Pflanzen zu bestimmen. K. Hennig und Mitarbeiter erhalten Iodgehalte von Weinen aus dem Rheingau die im Bereich von 63 bis 563 µg Iod / l Wein liegen, die Werte für Trockenbeerenauslesen liegen dabei im oberen Bereich [Hen38]. Eine Erklärung dieser hohen Iodgehalte wird jedoch nicht gegeben, es wird lediglich von einem beim Ausbau auftretenden "Iodoform-Geruch" bei Spät- und Trockenbeerenauslesen berichtet. H. Eschnauer übernimmt die von Hennig und Villforth beschriebenen Iodgehalte und weist darauf hin, daß Monohalogenessigsäureester (darunter Monoiodessigester) konservierend und antifermentativ auf die alkoholische Gärung wirken [Esc74]. Ein Zusammenhang zwischen den Analysenergebnissen von 1938 und den Einsatz von Monohalogenessigester wird nicht hergestellt. Auch L. Cava und seine Mitarbeiter finden in italienischen Weinen Iodgehalte im Bereich von < 100 bis 400 µg Iod / l Wein [Cav79]. Sie äußern den Verdacht, daß hohe Iodgehalte in Weinen eine Folge sind von der Verwendung von iodophoren Desinfektionsmitteln. Bei einer weiteren Untersuchung italienischer Weine durch F. Interesse et al. liegen die Iodwerte im Bereich von 12 bis 45 µg Iod / l Wein [Int87]. G. Darrett et al. geben einen Mittelwert von 192 µg Iod / l Getränk an. Zu den untersuchten alkoholischen Getränken zählen hier Wein, Bier, Cidre und Likör [Dar86]. S. Sleijkovec untersuchte jugoslawische Weine, die Iodgehalte dieser Weine lagen bei 4-6 µg / l für Kosovo Rotwein und bei 2-3 µg / l für slovenischen Weißwein [Sle91].

Einsatz von Iodophoren bei der Weinbereitung

M. Edeleny et al. berichten über den Einsatz von iodophoren Desinfektionsmitteln in der Weinindustrie [Ede71]. Neben chlorhaltigen Mitteln, Ampholytseifen und quaternären Ammoniumverbindungen stellen iodhaltige Mittel eine große Gruppe von Desinfektionsmitteln dar. Sie zeichnen sich durch eine gute und schnelle desinfizierende Wirkung aus. In diesen Desinfektionsmitteln liegt das Iod komplex gebunden vor. Das Produkt "Iosan" (CIBA, Schweiz) ist eines der gebräuchlichsten iodophoren Mitteln. In diesem

Präparat liegt das Iod als Iod-Alkylphenylglykolether- und Iod-Polyglykolether-Komplex vor. W. Gilsbach beschreibt die Verwendung von Monohalogenessigsäuren und deren Ester zur Desinfektion von Tank-, Filtrier- und Abfüllanlagen [Gil86]. Eine Kontamination des Füllgutes kann dadurch verursacht werden, daß die Anlage vor der Befüllung nicht sorgfältig gespült wurde.

Einfluß von Iod auf den Ertrag und die Qualität von Trauben

I. A. Akenyuk und L. N. Zhunavel berichten über ein Experiment, bei dem die Düngung eines nährstoffarmen Bodens mit einem iodhaltigem Dünger zu einer Ertragssteigerung von Trauben von ca. 7 % führt [Ake83]. Sie sprechen die Empfehlung aus, den iodhaltigen Spurenelementdünger als Blattdünger oder als Bodenzugabe den Pflanzen zuzuführen. N. A. Agaev führte ein sechsjähriges Experiment mit Weinreben durch [Aga83]. Eine zweimalige Blattdüngung im Jahr mit Molybdat, Iodid und Selenit erhöhte den Ernteertrag der Weintrauben , verbesserte die Qualität des Saftes und senkte die Azidität des Saftes. Von den drei Spurenelementen hatte Iodid die größte Wirkung, gefolgt von Molybdat und Selenit. Der Zuckergehalt des Saftes konnte um 0,4 bis 0,8 % gesteigert werden, verglichen mit Saft, gewonnen aus einer Kontrollaufzucht. A. N. Gyul'akhmedow führte ein ähnliches Experiment durch wie N. A. Agaev. Er kam zu dem Schluß, daß ein Besprühen der Rebenblätter mit einer 0,05 %igen Kaliumiodidlösung den Zuckergehalt der Weintrauben um bis zu 0,6 % erhöhte und daß die titrierbare Säure gleichzeitig bis zu 0,42 g / l Saft abnahm [Gyu84].

Publizierte Methoden der Probenvorbereitung und Analytik für Iod in Wein

Bei der Untersuchung von Iod in Wein kommen verschiedene Verfahren zum Einsatz. Die weitaus geläufigste Methode ist die Messung des Iodides mit Hilfe einer ionenselektiven Elektrode für Iod. Während S. Interesse et al. den unvorbereiteten Wein mit einer Ionenstärke einstellenden Lösung versetzen und hiernach der Messung unterwerfen, schlagen L. Cava et al. einen Schmelzaufschluß mit Zinksulfat und Kaliumhydroxid vor [Int87, Cav79]. Ein Vergleich zwischen dem Iodidgehalt in aufgeschlossenem Material und dem Iodidgehalt im unvorbereitetem Probematerial führt zu dem Schluß, daß das gesamte Iodinventar als Iodid vorliegen muß. Z. Slejkovec untersucht Weinproben ohne Probenvorbereitung mit Hilfe der Neutronenaktivierung [Sle91]. K. Hennig et al. schließen die Proben mit einem Chromschwefelsäureaufschluß auf und bestimmen anschließend das Iodat nach einer Umsetzung zu elementarem Iod titrimetrisch [Hen38].

Ergebnisse eigener Weinanalysen

Um festzustellen, ob hohe Iodgehalte in Wein die Folge einer besonderen Fähigkeit der Weinreben sind, Iod anzureichern, wurden von einem Standort in regelmäßigen Abständen Rebenblätter genommen und auf Iod untersucht. Der aus den Weintrauben gewonnene Saft wurde ebenfalls geprüft. Bei hohen Iodgehalten

wäre es dann notwendig, den Boden auch auf Iod zu analysieren. Um einen generellen Überblick über die Iodsituation des Weines zu gewinnen, wurden eine große Anzahl deutscher und andere europäischer Weine auf Iod hin untersucht. Während die Iodgehalte der Bewuchsproben nach dem Gefriertrocknen, Zerkleinern und Homogenisieren, siehe Abschnitt 2.2.3, nach dem Soda-Pottasche Aufschluß photometrisch bestimmt wurden, wurden die Iodgehalte der Wein- und Saftproben gaschromatographisch bestimmt.

Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 16 aufgeführt. Die Werte für die untersuchten Weine liegen zwischen 2 und 21 μg Iod / l Wein. Die Analysen zweier Bewuchsproben zeigten Iodgehalte von 16,4 und 10,5 ng Iod / g Frischsubstanz, bzw. 95 und 56 ng Iod / g Trockensubstanz. Diese Werte sind durchaus normal für pflanzliches Material.

Wie aus den oben aufgeführten Berichten hervorgeht, kann ein hoher Iodgehalt in Wein mehrere Ursachen haben. Neben dem Einsatz von iodhaltigen Desinfektionsmitteln bei der Weinbereitung kann auch eine Blattdüngung mit Kaliumiodid zu einem erhöhten Iodgehalt führen. Über die Verbreitung der Blattdüngung mit iodhaltigen Düngern ist leider sehr wenig bekannt. Die Möglichkeit der Anwendung wird lediglich beschrieben für den Weinbau in russischen und ukrainischen Gebieten, für europäische Gebiete waren keine Angaben erhältlich. Über die hohen Iodgehalte in den von K. Hennig untersuchten Weinen kann keine eindeutige Aussage gemacht werden. Die Vermutung liegt nahe, daß die angewandte Meßmethodik ungenügend abgesichert ist. Außerdem wurden keine Angaben zur Reinheit der Chemikalien gemacht. Aufgrund der im Rahmen dieser Untersuchung erhaltenen, doch recht niedrigen Iodgehalte, kann gesagt werden, daß es keine Anhaltspunkte dafür gibt, daß Rebenpflanzen eine besondere Fähigkeit haben, Iod anzureichern, sei es durch Wurzelaufnahme aus dem Boden oder durch Aufnahme des Iods über die Blätter aus der Luft. Wenn hohe Iodgehalte in Wein aufzufinden sind, so sind diese auf menschliches Zutun im Zuge der Aufzucht der Reben oder der Weinbereitung zurückzuführen. Aufgrund der geringen Iodgehalte der untersuchten Weine, Säfte und Pflanzen wurde auf weitere Untersuchungen zur Herkunft des Iods verzichtet.

Tabelle 16 Iodgehalte in Wein, Traubensaft und Rebenbewuchs

Herkunft der Weine Nr. 1 - 22 : Landau /Rheinland-Pfalz

Probe Nr.	Jahrgang	Probenbezeichnung	µg I / Liter
1	1987	Morio Muskat	5,6
2	1989	Dornfelder Rotwein	3,4
3	1989	Silvaner Kabinett, trocken	2,4
4	1989	Portugieser Weißherbst	2,4
5	1989	Portugieser Rotwein	3,1
6	1988	Scheurebe Kabinett	2,6
7	1988	Spätburgunder Rotwein, trocken	6,8
8	1989	grauer Burgunder Kabinett, trocken	5,7
9	1983	grauer Burgunder Spätlese	6,9
10	1989	Ortega Beerenauslese	3,1
11	1990	Riesling Kabinett, trocken	17,0
12	1989	Rieling Kabinett, halbtrocken	2,9
13	1985	Riesling Spätlese	7,6
14	1983	Gewürztraminer Spätlese	7,3
15	1987	Kerner Kabinett, QbA halbtrrocken	4,0
16	1988	Kerner Spätlese	6,6
17	1989	Kerner Spätlese, trocken	2,0
18	1989	Huxelrebe Kabinett	21,3
19	1988	Huxelrebe Beerenauslese	18,0
20	1989	Huxelrebe Spätlese	9,5
21	1990	Müller Thurgau, trocken	16,0
22	1988	Ehrenfelser Spätlese	4,7
23	1990	Frascati, Italien	9,2
24	1989	Chianti, Italien	18,5
25		Demestica, weiß, Griechenland	8,7
26		Demestica, rot, Griechenland	9,6
27	1990	Rioja, Spanien	16,8
28		Vinho Verde, Portugal	11,5
29	1987	Chateauneuf du Pape, Frankreich	8,4
30	1990	Côtes du Rhône, Frankreich	4,2
31	1988	Bora Plavak, Dalmatien	16,8
32	1989	Zilavka Mostar, Herzegowina	7,0
33	1990	Traubensaft, weiß; Landau	7,4
34	1991	Traubensaft, rot; Weingarten	6,0
35	1991	Rebenblätter, 1. Schnitt, Weingarten	16,4 *)
36	1991	Rebenblätter, 2. Schnitt, Weingarten	10,5 *)

* : in µg Iod pro kg Frischsubstanz

4 Pflanzenverfügbarkeit von Iod

4.1 Die Stoffaufnahme durch die Pflanze

Bereits der französische Wissenschaftler P. Bourcet erkannte im Jahre 1899, daß der Iodgehalt in Pflanzen nicht alleine abhängt vom Iodgehalt des Bodens [Bou99]. Die unterschiedliche Iodaufnahme auf unterschiedlichen Böden durch verschiedene Pflanzen wird erklärbar, wenn man den Begriff "Pflanzenverfügbarkeit" einführt.

Um beurteilen zu können, welche Formen von Iod für die Pflanze verfügbar sind, muß zunächst erläutert werden, auf welche Weise der Stofftransport vom Boden in die Pflanzenwurzel erfolgt. Prinzipiell können Ionen, die frei in einer Bodenlösung vorliegen, auf drei verschiedenen Wegen in die Wurzel gelangen:

- durch Diffusion der Ionen in der Bodenlösung mit anschließender aktiver Stoffaufnahme über die Wurzel;
- durch Wachstum der Wurzeln in Richtung der Ionen;
- durch einen passiven Vorgang, bei dem Wasser, welches in die Wurzel gelangt, die Ionen mitspült.

Die Pflanze ist jedoch nicht ausschließlich auf freie Ionen angewiesen. Sie kann die verfügbare Ionenmenge beträchtlich vergrößern durch Austauschadsorption [Nul82]. Dabei werden Kationen, die durch die negative Gesamtladung des Tones an diesen gebunden sind, gegen Protonen ausgetauscht. Adsorbierte Anionen werden gegen Hydrogencarbonationen ausgetauscht. Das Ausmaß der Anionenbindung am Boden ist jedoch weitaus geringer als das der Kationenbindung. Phosphationen ($H_2PO_4^-$ oder HPO_4^{2-}, je nach pH-Wert) werden zum großen Teil durch Ionen aus der festen Phase gebunden, zum Beispiel durch Al-, Ca- oder Eisenionen. Andere Anionen, wie zum Beispiel Nitrat, Sulfat und Chlorid werden nicht so stark von organischer Substanz oder Tonmineralien adsorbiert und ihre Salze sind gut wasserlöslich. Sie liegen also in erster Linie frei in der Bodenlösung vor. Ihre Ladungen werden durch die positiven Ladungen der vorliegenden Kationen ausgeglichen. Eine Folgerung aus diesen Tatsachen ist aber auch, daß diese Anionen leicht ausgewaschen werden können [Sal78]. Eine weitere Möglichkeit, Ionen verfügbar zu machen, ist die Ausscheidung von organischen Säuren durch die Wurzeln; hierdurch werden schwerer lösliche Mineralien zugänglich gemacht [Nul82].

Faktoren, die die Verfügbarkeit von Iod beeinflussen

Zum Verhalten von Iod im System Boden-Pflanze wurden eine Reihe von Beobachtungen gemacht, von denen die für die Pflanzenverfügbarkeit relevanten an dieser Stelle kurz wiedergegeben werden.

V. K. Kashin macht die Feststellung, daß Iod, welches den Pflanzen in verschiedener Form verabreicht

wird, unterschiedlich gut durch die Pflanzen aufgenommen wird [Kas84]. Während Iodat nur sehr schlecht aufgenommen wird, führt eine Gabe von Iodid oder elementarem Iod zu einer guten Iodaufnahme durch die Pflanze. A. P. Anikina stellte fest, daß eine Zugabe von Iodid zu einem Weidegrasboden, mit dem Ziel den Iodgehalt des Weidebewuchses zu erhöhen, zu einem Auslaugen des zugegebenen Iodides aus dem Boden führt [Ani85]. Das Iod wanderte in tiefere Schichten, in denen es für die Pflanzenwurzeln nicht mehr erreichbar ist.

Die erhöhte Mobilität des Iodidiones machen sich Wissenschaftler zunutze, die das Verhalten von Spaltprodukten in der Umwelt untersuchen. Dabei setzen sie das Iodidion stellvertretend für ein hoch mobiles Anion ein, welches wenig mit der Umgebung in Wechselwirkung tritt [Che89]. D. Rancom setzte I-131 zum Studium des Rückhaltevermögens von Boden ein. Er stellte fest, daß die Rückhaltung des I-131 gering ist [Ran75]. J. A. Berry dagegen stellt fest, daß die Adsorption von Iod von der Konzentration abhängig ist, in der es zugegeben wird [Ber89]. Bei höheren Konzentrationen bleibt es mobil, während es bei niedrigen Konzentrationen schwach adsorbiert wird.

T. Rysina und J. Bors führen eine verminderte Pflanzenverfübgarkeit von Iod auf einen hohen Gehalt an organischer Substanz in den untersuchten Böden zurück [Rys82a, Bor90]. Bei einem Versuch mit I-131 stellte S. V. Kasparov fest, daß ca. 14 bis 28 % des eingesetzten I-131 an Huminsäuren gebunden vorliegt [Kas82]. A. P. Vinogradov vertritt die Meinung, daß Böden mit niedrigem Gehalt an Huminsäuren iodarm sind und Böden mit hohem Gehalt an Huminsäuren iodreich [Vin59].

Ein Anstieg des pH-Wertes hat laut T. Rysina eine Abnahme der Pflanzenverfügbarkeit zur Folge [Rys82b]. R. Fuge sieht diesen Zusammenhang nicht so direkt, sondern geht davon aus, daß bestimmte Bodeneigenschaften zurückzuführen sind auf das vorliegen bestimmter pH-Werte [Fug86]. Je nach Bodenart kann sich dann der pH-Wert sowohl positiv als auch negativ auf die Pflanzenverfügbarkeit von Iod auswirken. A. P. Anikina, G. M. Ivanov und M. V. Efimov stellten fest, daß eine permanente Bewässerung zu einer erhöhten Iodaufnahme der darauf wachsenden Pflanzen führt [Ani85, Iva83, Efi82].

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß Iod, welches an Huminsäuren gebunden vorliegt, und Iodat schlecht verfügbare Iodformen sind, während Iodid und elementares Iod gut verfügbar sind. Sowohl der pH-Wert, der Bewässerungszustand als auch der Gehalt an organischer Substanz üben einen Einfluß aus auf die Verfügbarkeit des Iods. Um Aussagen über die Pflanzenverfügbarkeit machen zu können, muß zunächst festgestellt werden, wie groß die Anteile der einzelnen Iodformen im Boden sind. Mit dieser Frage beschäftigen sich die folgenden Abschnitte.

4.2 Entwicklung einer Extraktionsmethode zur Erfassung der im Boden vorliegenden verschiedenen Iodformen

Für die Bestimmung der Verfügbarkeit eines Stoffes ist die Extraktion (oder Auslaugung) eine vielfach angewandte Methode. Als Extraktionsmittel kommen eine Reihe unterschiedlicher elementspezifischer Lösungsmittel in Betracht. Wasser wird verwendet für die Extraktion der Elemente B und P, Salzlösungen für Ca, Mg, Na und K und Komplexbildner enthaltende Lösungen kommen bei der Extraktion von Mikronährstoffen, wie z. B. Mn zum Einsatz.

Für die Extraktion von iodhaltigen Verbindungen existieren nahezu keine Empfehlungen, was zum einen daran liegen mag, daß Iod aus landwirtschaftlicher Sicht keine bedeutende Rolle spielt und zum anderen eine Folge der vielfältigen und komplex zusammenhängenden Erscheinungsformen mit der daraus resultierenden unterschiedlichen Bedeutung für die Pflanze sein könnte. Vom chemischen Standpunkt aus gesehen kann man die Iodformen in anorganische und organische Iodformen unterteilen. Die möglichen anorganischen Iodformen kann man aus dem pH-E_h-Diagramm (Abb.39) entnehmen. Der schraffierte Bereich stellt dabei die möglichen Verhältnisse im Boden dar. Es sind im wesentlichen I^-, IO_3^- und I_2. Eine quantitative Erfassung der Anteile der einzelnen Iodverbindungen am Gesamtgehalt ist anhand des Diagrammes nicht direkt möglich, da die Werte im Diagramm für ein wässriges System gelten. Bei der Betrachtung von Iod im Boden gehen weitere Größen ein, wie zum Beispiel die Adsorption von Iodverbindungen an Tonkolloiden und Humus oder die Bildung schwerlöslicher Verbindungen, Iodid beispielsweise wird stark von Anionenaustauschern adsorbiert. Diese schwierig erfaßbaren Ereignisse führen zu einer Verschiebung der E_h-Werte.

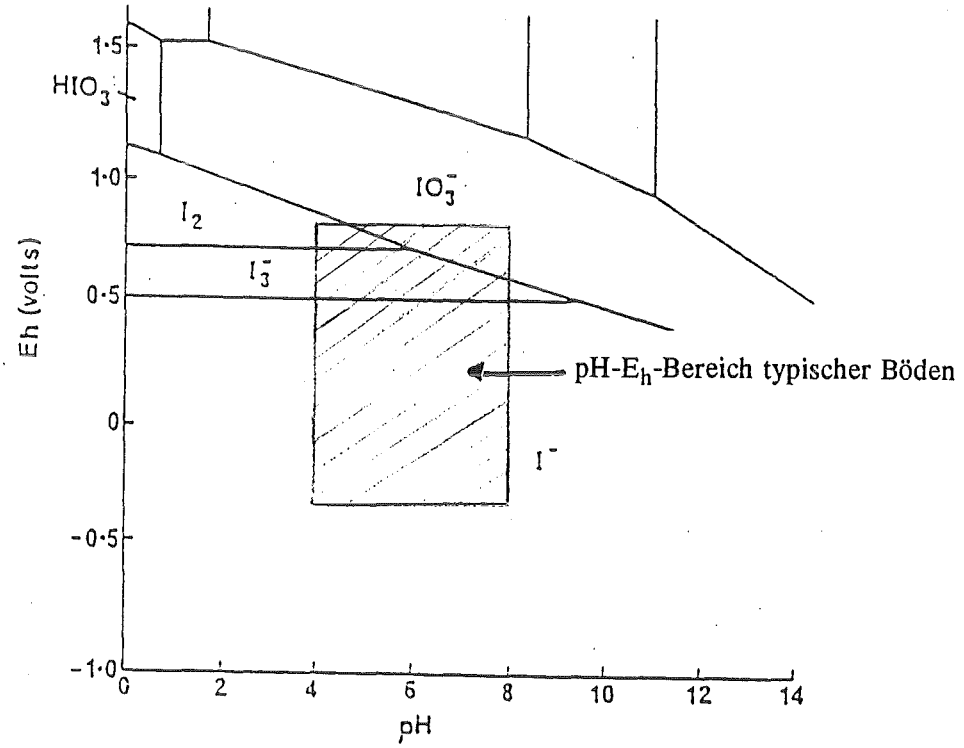


Abb. 39: pH-E_h-Diagramm für Iod, nach [Bow79]

Viele Beobachtungen deuten darauf hin, daß Iod auch in organischer Form im Boden vorliegen kann. Die organischen Strukturen des Bodens werden unter dem Begriff "organische Substanz" zusammengefaßt. Dazu werden alle in und auf dem Boden befindlichen abgestorbenen pflanzlichen und tierischen Stoffe, sowie deren Umwandlungsprodukte zusammengefaßt. Ein kleiner Teil dieser Stoffe besteht aus nicht oder nur schwach umgewandelten Ausgangsstoffen, wie zum Beispiel Kohlenhydrate. Der größte Teil besteht aus dunkel gefärbten, hochmolekularen Produkten, die man als Huminstoffe bezeichnet. Sie zeichnen sich aus durch ihre mikrobielle Resistenz und werden aus diesem Grund im Boden angereichert. Ihre Farbe ist verantwortlich für die Färbung des Oberbodens.

Aufgrund der komplexen Struktur der organischen Substanz ist damit zu rechnen, daß das Iod sowohl aliphatisch als auch aromatisch gebunden in diesen Strukturen vorliegt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden

die Iodformen anhand der Extrahierbarkeit von zum Boden zugegebenem I-129 mit verschiedenen Lösungsmitteln klassifiziert. In Tabelle 17 sind die Lösungsmittel zusammen mit den erwarteten Eigenschaften bezüglich der Extraktion aufgeführt.

Tab. 17 Eigenschaften der eingesetzten Extraktionsmittel

Lösungsmittel	Extrahierbare Iodfraktion
4 M $NaClO_4$	An Anionenaustauscher des Bodens gebundenes Iod wird in die wässrige Phase gedrängt. Die Wirkung auf IO_3^- ist dabei stärker als auf I^-, da letzteres besonders fest am Anionenaustauscher gebunden ist.
4 M $NaClO_4$ + 0,02 M Na_2SO_3, pH = 12	Reduzierbare I-Verbindungen, insbesondere I_2 werden zu I^- reduziert und können mit $NaClO_4$ extrahiert werden.
4 M $NaClO_4$ + 0,02 M Na_2SO_3 + 1 mg I^- / ml Lsg. pH = 12	Alkylgebundenes I-129 wird in einer Isotopenaustauschreaktion durch zugegebenes I-127 ersetzt und zusammen mit den reduzierbaren und an den Anionenaustauscher gebundenen Iodverbindungen extrahiert. Alkyl-I^* + I^- -----> Alkyl-I + I^{*-}
0,1 M NaOH	Die Huminstoffe werden extrahiert , und mit ihnen die an den Phenolstrukturen fest gebundenen I-Formen.

Festlegung der Extraktionsbedingungen

Bevor mit den eigentlichen Extraktionen begonnen werden konnte, mußten zunächst die Extraktionsbedingungen wie Extraktionszeit, Konzentration der Extraktionslösungen und die Probeneinwaage festgelegt werden.

Vor Versuchsbeginn wurden dazu von drei verschiedenen mit I-129 dotierten Böden, Jura, Kreide und Urgestein, Proben genommen von einem Umfang von ca. 2 kg. Nach dem Gefriertrocknen der Bodenproben wurden sie mit Hilfe einer Scheibenschwingmühle pulverisiert und anschließend durch mehrstündiges Schütteln homogenisiert. Der so behandelte Boden bildete das Ausgangsmaterial für die im folgenden beschriebenen Experimente. Einige wichtige Bodeneigenschaften sind in Abschnitt 2.1.2, Tabelle 1, aufgeführt.

Die im Boden befindlichen Iodformen wurden anhand von zum Boden zugegebenem I-129 untersucht. Dieses Vorgehen bietet gegenüber der konventionellen I-127 Bestimmung den Vorteil, daß die eingesetzten Chemikalien keine besondere Reinheit bezüglich des Iods aufweisen müssen und daß auch Isotopenaustausch-Reaktionen durchgeführt werden können. Die zur Untersuchung eingesetzten Böden wiesen eine I-129 Aktivität von ca. 400 mBq / g Boden auf. Da das I-129 bereits vier Jahre vor Beginn des Experimentes eingemischt wurde, kann davon ausgegangen werden, daß eine Alterung stattgefunden hat, sodaß es sich mit dem im Boden befindlichen I-127 weitgehend in ein Gleichgewicht gesetzt hat.

Weitere Informationen zur Dotierung der verwendeten Böden können in Abschnitt 2.1.4 nachgelesen werden.

Zur Ermittlung einer geeigneten Probeneinwaage wurden 5 Proben à 2 g von dem vorbereiteten Boden Urgestein eingewogen und mit 30 ml Extraktionslösung (4 M $NaClO_4$; 0,02 M Na_2SO_3; 30 mg I^- / 2 g Boden; pH-Wert=12) durch Schütteln 100 Minuten in Kontakt gebracht. Dasselbe wurde mit Proben von 5 und von 10 g gemacht, dabei wurde das Volumen der Extraktionslösung auf 75 bzw. auf 150 ml erhöht. Nach der angegeben Kontaktzeit wurden feste und flüssige Phase durch Filtration voneinander getrennt und die I-129 Aktivität der Lösung flüssigszintillationsspektrometrisch, siehe dazu Abschnitt 2.4.3, bestimmt. Die so erhaltene Aktivität wurde auf den Boden umgerechnet, aus den Aktivitäten pro Gramm Boden wurden die Mittelwerte gebildet und die Standardabweichung wurde berechnet. Die Werte für die einzelnen Extraktionen sind in Tab. 18 aufgeführt. Der Mittelwert für die 2 g Proben liegt bei 210,5 mBq/g liegt, und der für die 5 und 10 g Proben bei 209,8 mBq/g bzw. bei 215,3 mBq/g. Die Standardabweichungen liegen zwischen 1,6 und 2,6%. Aufgrund dieser guten Übereinstimmung der Analysenwerte wurde davon auszugegangen, daß das I-129 homogen verteilt im Boden vorlag, sodaß eine Probeneinwaage von 2 g für die Untersuchungen ausreichte.

Tab. 18 Extraktionsversuch mit unterschiedlichen Einwaagen, zur Prüfung des homogenen Vorliegens von I-129 im Boden

Probe Nr.	Einwaage in g	mBq J-129/g TS	Mittelwert in mBq/g TS
1	1,95	209,15	
2	1,96	217,71	
3	1,99	202,99	210,48 ± 5,4
4	2,00	209,45	
5	2,02	213,09	
6	4,91	215,51	
7	4,92	207,52	
8	5,01	210,90	209,86 ± 3,5
9	5,02	208,36	
10	5,07	207,01	
11	9,93	211,82	
12	9,95	207,52	
13	10,04	216,44	215,28 ± 5,8
14	10,05	218,82	
15	10,14	221,82	

Zur Festlegung der für die weiteren durchzuführenden Experimente günstigen Kontaktzeit wurden die drei ausgewählten Böden mit den drei Extraktionsmitteln $NaClO_4$, $NaClO_4$ + Na_2SO_3 und $NaClO_4$ + Na_2SO_3 + I^- für die Dauer von 1 bis 1000 Minuten in Kontakt gebracht. Danach wurden die festen Bestandteile von der Lösung durch Filtration abgetrennt und die flüssige Phase dem Toluolextraktionszyklus unterworfen. Das auf diese Weise gereinigte I-129 wurde nun im Quantulus 1220 flüssigszintillationsspektrometrisch bestimmt.

Wie aus den Abbildungen 40 bis 42 deutlich wird, steigen die Extraktionsraten mit zunehmender Kontaktzeit an. Obwohl die Zunahme des extrahierbaren Iodanteiles mit zunehmender Zeit stets geringer wird, kommt es im untersuchten Zeitraum nicht zur Einstellung eines Gleichgewichtes. Auch eine Verlängerung der Extraktionszeit auf 10000 Minuten, wie sie beim Boden Jura durchgeführt wurde, führte nicht zu einer Gleichgewichtseinstellung.

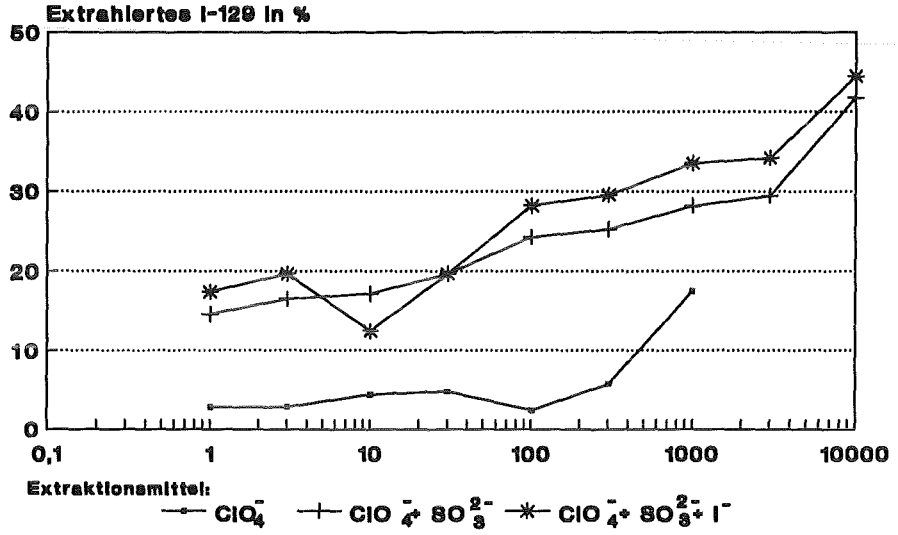


Abb. 40: Extraktion von I-129 in Abhängigkeit von der Extraktionszeit; Boden: Jura

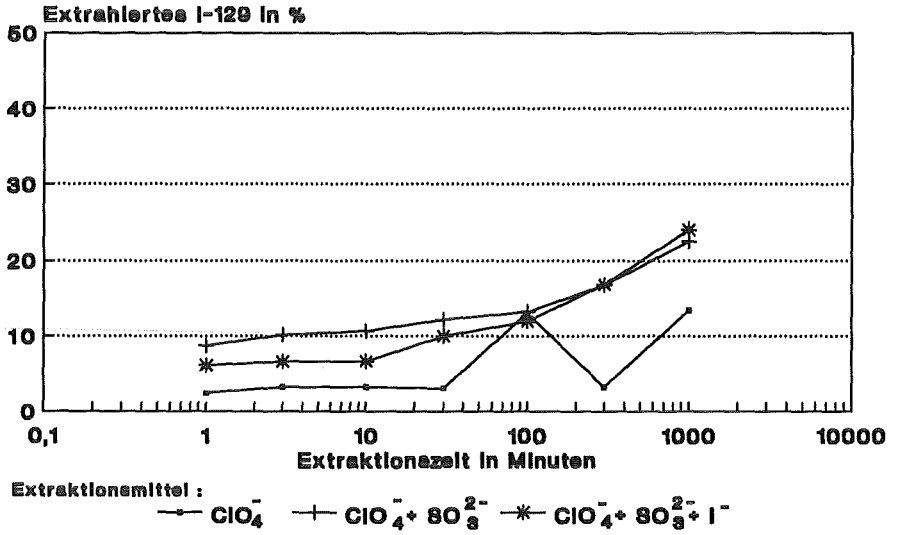


Abb. 41: Extraktion von I-129 in Abhängigkeit von der Extraktionszeit; Boden: Kreide

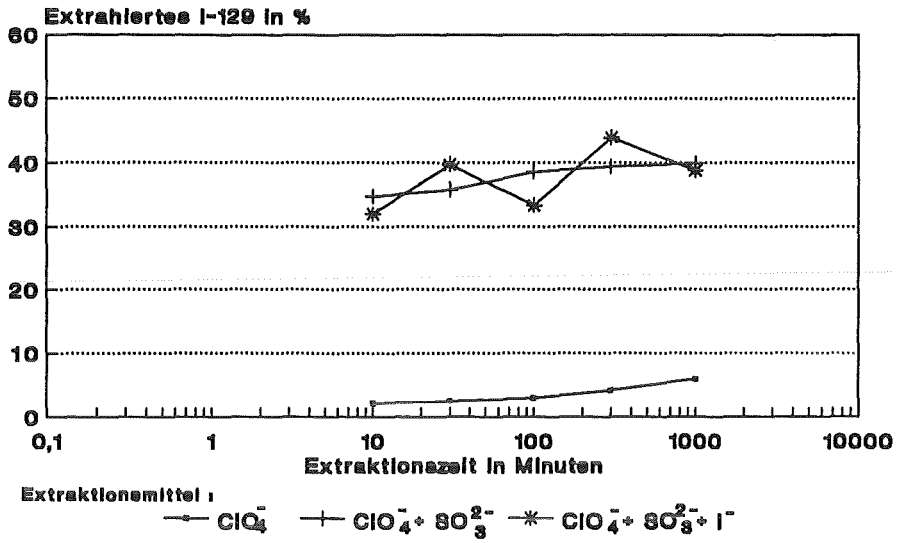


Abb. 42: Extraktion von I-129 in Abhängigkeit von der Extraktionszeit; Boden: Urgestein

Während die Extraktion mit $NaClO_4$ bei den drei Böden nach einer Kontaktzeit von 1000 Minuten zu Extraktionsraten von 17,5 % (Jura), 13,4 % (Kreide) und 6 % (Urgestein) führen, liegt die Extraktionsrate bei Verwendung von $NaClO_4$-Na_2SO_3 und $NaClO_4$-Na_2SO_3-I^- bei ca. 31 % (Jura), ca. 23,5 % (Kreide) und ca. 39,5 % (Urgestein). Unerwartet ist, daß die Extraktion mit $NaClO_4$-Na_2SO_3 und $NaClO_4$-Na_2SO_3-I^- zu fast identischen Ergebnissen führt. Die Daten zu den Abbildungen befinden sich im Anhang Nr. 5.

Aufgrund dieser Tatsache wird geprüft, ob die Konzentrationen der Komponenten der Extraktionsmittel einen Einfluß auf das Extraktionsverhalten ausüben. Es ist durchaus denkbar, daß die Konzentrationen an SO_3^{2-} oder I^- zu gering sind, sodaß ein Verbrauch der Reagenzien durch andere Reaktionen als den gewünschten gegeben ist. Um dies zu prüfen, wurde in einer Versuchsreihe die Extraktionsausbeute in Abhängigkeit von der Konzentration des zugesetzten SO_3^{2-} bzw. I^- bestimmt.

Zur Prüfung der Abhängigkeit der Extraktionsausbeute von der Konzentration an SO_3^{2-} in der Extraktionslösung werden Bodenproben mit Extraktionslösungen behandelt, die eine Sulfitkonzentration zwischen 0,02 und 2,0 Mol SO_3^{2-} / l aufwiesen. Das Sulfit wurde in fester Form zum Boden gegeben und der Boden wurde anschließend mit der entsprechend volumenkorrigierten Perchloratlösung versetzt. Die Extraktionsdauer betrug 100 min. Für die Untersuchung des Einflusses von Iodid auf die Extraktionseffektivität wurden Bodenextraktionen durchgeführt mit Iodidmengen, die zwischen 30 und 1000 mg I^- / 2g Boden lagen. Die Extraktionsdauer betrug 100 min. Die Ergebnisse der konzentrationsabhängigen Extraktionen sind in den Abb. 43 und 44 dargestellt. Gleichzeitig wurden in den Abbildungen zwei Geraden eingetragen, die die Aktivität an I-129 $\pm$ Standardabweichung repräsentieren, die erhalten wird durch Extraktion des Bodens mit 4 $\underline{M}$ $NaClO_4$ + 0,02 $\underline{M}$ Na_2SO_3 + I^-, pH-Wert = 12.

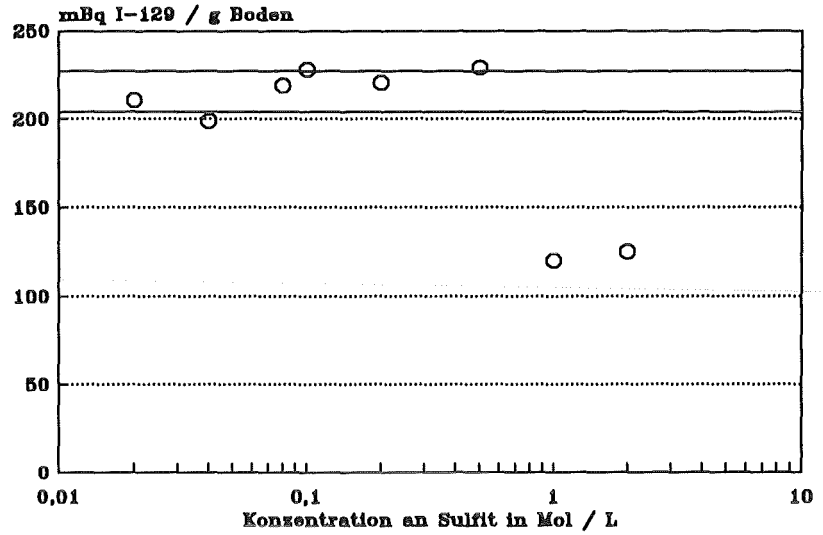


Abb. 43: Extraktion von I-129 mit steigender Konzentration an SO_3^{2-}

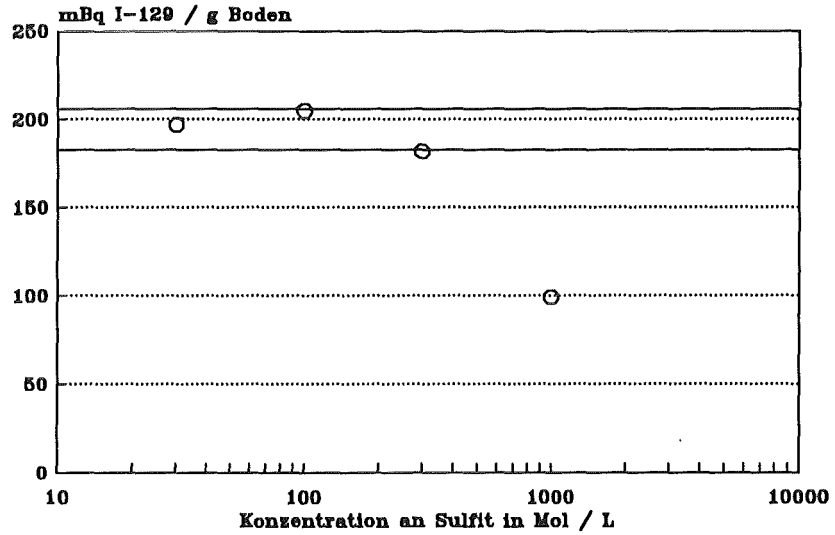


Abb. 44: Extraktion von I-129 mit steigender Konzentration an I^--Träger

Bis zu einer SO_3^{2-}-Konzentration von 0,8 mol / l sind die Extraktionsraten unabhängig von der Konzentration an SO_3^{2-}. Höhere Konzentrationen führen zu deutlich geringeren Extraktionsraten, dies ist aber nicht ein Einfluß der SO_3^{2-}-Konzentration, sondern es ist zurückzuführen auf Schwierigkeiten beim Oxidationsschritt, welcher bei der Reinigung im Zuge des Toluolextraktionszyklusses erforderlich ist. Iodidmengen zwischen 30 und 300 mg I^- / 2 g Boden führten zu vergleichbaren Ergebnissen, während der Einsatz von 1000 mg Iodid eine deutlich geringeren Extraktionsausbeute zur Folge hatte. Die Ursache

hierfür ist ebenfalls bei der Reinigung im Zuge des Toluolextraktionszyklusses zu suchen, in diesem Fall liegen die Schwierigkeiten beim Reduktionsschritt, da zur Reduktion des Iods eine hohe Konzentration an Sulfit erforderlich ist. Diese hohen Sulfitkonzentrationen führen zu gestörten Meßergebnissen bei der Flüssigszintillationsmessung des I-129.

Die Ergebnisse, die mit $NaClO_4+Na_2SO_3$ und $NaClO_4+Na_2SO_3+I^-$ erhalten wurden, unterscheiden sich trotz Variation der Konzentrationen nur geringfügig, sodaß eine andere Ursache für diese Beobachtung als die Konzentration des Extraktionsmittels vorliegen muß. Eine weitere Möglichkeit für die nahezu gleichen Ergebnisse mit den beiden verschiedenen Extraktionsmitteln ist die Einstellung des pH-Wertes auf einen Wert von 12.

Es ist denkbar, daß aufgrund des Vorliegens von OH^--Ionen eine Verseifung der Alkyliodide stattfindet. Bei dieser Reaktion wird das an den Alkylresten gebundene Iod durch eine nucleophile Substitution durch OH^--Ionen in die Lösung gedrängt, das OH^--Ion stellt einen guten Substituenten dar, während I^- aufgrund seines großen Ionenradius wenig solvatisiert ist, leicht polarisiert wird und somit eine gute Abgangsgruppe ist. Die Anwesenheit von OH^--Ionen führt also dazu, daß im Falle beider Extraktionsmittel der extrahierte Anteil aufgrund desselben Reaktionsmechanismus erfaßt wird. Im Falle vom I^--haltigen Extraktionsmittel bringt der Isotopenaustausch von I-129 mit stabilem Iod keine Erhöhung der Extraktionsrate, da durch einen pH-Wert von 12 bereits der gesamte Anteil an alkylgebundenem Iod in Lösung gebracht wurde. In weiteren Versuchen wurde daher ein weniger alkalischer pH-Wert eingestellt.

Der pH-Wert wurde im Falle des Extraktionsmittels $NaClO_4$ nicht verändert, sodaß bei der Extraktion der Boden den pH-Wert der Lösung bestimmt. Im Falle der SO_3^{2-}-und SO_3^{2-}-I^--haltigen $NaClO_4$-Lösung wurde der pH-Wert auf 7 bis 8 eingestellt, um eine vorzeitige Freisetzung des alkylgebundenen Iods zu unterbinden. In Tab. 19 sind die neu festgelegten Extraktionsbedingungen zusammengefaßt.

Da es auch nach einer Extraktionsdauer 10.000 min nicht zur endgültigen Einstellung eines Gleichgewichtszustandes zwischen Boden und Extraktionslösung kam, wurde die Kontaktzeit auf 1000 min festgelegt. Die Zeitspanne war groß genug, sodaß zeitliche Verzögerungen, wie sie zum Beispiel bei der Filtration auftraten, nicht zu einer Verfälschung der Ergebnisse führten. Die Kontaktzeit von 24 h mit 0,1 M NaOH für die Extraktion der Huminstoffe nach M. Schnitzer wurde unverändert übernommen [Sch78].

Tab. 19 Zusammenfassung der Extraktionsbedingungen

$NaClO_4$-Lösung:	4 M; es wurde keine pH-Einstellung vorgenommen.
$NaClO_4$-Na_2SO_3-Lösung:	4M $NaClO_4$, 0,8 M Na_2SO_3; der pH-Wert der Lösung wurde mit NaOH auf 7-8 gebracht.
$NaClO_4$-Na_2SO_3-I^--Lösung:	4M $NaClO_4$, 0,8 M Na_2SO_3, 100 mg I^- / 2 g Boden; der pH-Wert der Lösung wurde mit NaOH auf 7-8 gebracht.
NaOH-Lösung:	0,1 M
Extraktionsdauer:	1000 min, bzw. 24 h mit NaOH

4.3 Auswahl der geeigneten Meßmethode

Da die Reinigung des gewonnenen Extraktes über den Toluolextraktionszyklus einher geht mit einem sehr hohen Arbeitsaufwand, wurde bei den nachfolgenden Extraktionsexperimenten ein anderer Weg der Aktivitätsmessung beschritten. Ausgehend von einem Probenumfang von 10 g wurden die Bodenproben nacheinander mit 150 ml der Extraktionsmittel NaClO4, $NaClO_4+Na_2SO_3$, $NaClO_4+Na_2SO_3+I^-$ und NaOH 1000 min in Kontakt gebracht (1440 min bei NaOH). Jeweils im Anschluß an eine Extraktion wurden die festen Anteile der Lösung durch Zentrifugieren, anschließendem Dekantieren und Filtrieren abgetrennt. Die feste Phase wurde zur Verdrängung des noch am Boden verweilenden restlichen I-129-haltigen Extraktionsmittels mit 20 ml Wasser für die Dauer von 30 s geschüttelt. Dieses Wasser wurde ebenfalls durch Zentrifugieren und Dekantieren abgetrennt. Die zurückbleibende feste Phase wurde gefriergetrocknet und der γ-Messung am planaren reinst-Germanium-Detektor unterworfen, siehe dazu Abschnitt 2.4. Die Aktivität an I-129 im Extrakt wurde durch Differenzbildung der Aktivität im Boden vor und nach der Extraktion erhalten.

Um die Methode abzusichern, wurden bei allen drei untersuchten Böden (Jura, Kreide und Urgestein) die nach jedem Extraktionsschritt erhaltenen Filtrate auf I-129 geprüft. Die Bestimmung des I-129 erfolgte durch Reinigung der Extrakte mit anschließender Flüssigszintillationsspektrometrie. Die Werte für die Aktivitäten in diesen Lösungen wurden den Werten, erhalten durch γ-Spektrometrie des Bodens, gegenüber gestellt (Tab. 20).

Tab. 20 Vergleich der extrahierten Anteile an I-129 aus dem Boden, erhalten mit 2 verschiedenen Meßmethoden

Boden	Extraktionsmittel	Extrahierter Anteil des I-129 aus dem Boden Werte erhalten durch	
		γ- Spektrometrie des Bodens daraus berechnet : Anteil an extrahiertem I-129	Flüssigszintillationsspektrometrie des radiochemisch gereinigten Extraktes
Jura	NaClO4	11,5 ± 1,7 %	12,4 ± 1,2 %
	NaClO4 + Na2SO3	32,2 ± 2,5 %	25,5 ± 2,1 %
	NaClO4 + Na2SO3 + I	19,5 ± 3,3 %	7,5 ± 3,1 %
Kreide	NaClO4	17,4 ± 2,3 %	11,5 ± 1,1 %
	NaClO4 + Na2SO3	30,5 ± 3,6 %	25,8 ± 1,2 %
	NaClO4 + Na2SO3 + I	8,7 ± 4,6 %	6,8 ± 3,3 %
Urgestein	NaClO4	11,4 ± 1,6 %	15,0 ± 1,3 %
	NaClO4 + Na2SO3	42,1 ± 2,4 %	26,0 ± 2,2 %
	NaClO4 + Na2SO3 + I	18,0 ± 3,2 %	10,9 ± 3,4 %

Ein Vergleich der Extraktionsraten zeigt, daß die erhaltenen Werte durch γ-Messung des extrahierten Bodens in der Regel über denen liegen, die erhalten wurden durch Reinigung und anschließender Flüssigszintillationsmessung am Quantulus. Dieses Verhalten läßt sich dadurch erklären, daß ein Teil der organische Iodverbindungen, wie sie zum Beispiel in den Huminstoffen vorliegen, durch das jeweils eingesetzte Extraktionsmittel in Lösung gelangen. Während der radiochemischen Reinigung des Extraktes mittels Toluolextraktionszyklus wird aus den organischen Strukturen nur ein Teil des Iods zu elementarem Iod umgesetzt und damit in die Toluolphase überführt. Die Größe dieses Anteiles ist abhängig von den Bedingungen bei der radiochemischen Reinigung. Im Zuge dieser Reinigung wird das in der wässrigen Phase vorliegende I^- durch Einwirkung von H_2SO_4 und $FeCl_3$ zu I_2 oxidiert. Hierbei kann ein Teil des organisch gebundenen Iods, in Abhängigkeit von der Temperatur und der Einwirkzeit der Säure, freigesetzt werden und zu I_2 umgesetzt werden. Da es nicht möglich ist, die Bedingungen für verschiedenartig zusammengesetzte Probenlösungen konstant zu halten, ist der Anteil an erfaßter organischer Substanz nicht reproduzierbar.

Sowohl aus diesem Grund als auch wegen des geringeren Arbeitsaufwandes wurde die Methode der Bodenmessung am Planardetektor vorgezogen. Es darf jedoch nicht aus dem Auge verloren werden, daß die erhaltenen Extrakte einen Teil der organischen Substanz bereits beeinhalten. Da aber bei allen $NaClO_4$-haltigen Extraktionslösungen ein pH-Wert in der Nähe des Neutralpunktes eingestellt wurde, ist der Anteil an extrahiertem organisch gebundenem Iod klein.

Die Anwendung der nach chemischen Grundsätzen entwickelten Extraktionsmethodik auf drei verschiedene Böden führte zu folgendem Ergebnis:
Der mit $NaClO_4$-Lösung extrahierbare Anteil an I-129, überwiegend in Form von Iodid und Iodat, beträgt 10 bis 20 %. Der mit $NaClO_4$ und Na_2SO_3 extrahierbare Anteil an I-129, überwiegend in Form von elementarem Iod und anderen nicht ionischen, reduzierbaren Iodverbindungen, beträgt 30 bis 40 %. Mit $NaClO_4$, Na_2SO_3 und stabilem Iod lassen sich 10 bis 20 % des I-129 extrahieren, was darauf hin deutet, daß sich der Anteil an alkylgebundenem Iod in dieser Größenordnung bewegt. Der mit diesen Extraktionsmitteln nicht extrahierbare Anteil des I-129 liegt entweder an den Huminstoffen gebunden vor oder in Form schwerlöslicher Iodverbindungen. Da für die Pflanzenverfügbarkeit lediglich Iodid und elementares Iod eine Rolle spielen, bedeutet dies, daß vom gesamten Iodinventar der untersuchten Böden maximal 40 bis 60 % von der Pflanze aufgenommen werden können.

5 Fixierungs- und Mobilitätssverhalten von Iod im Boden

5.1 Allgemeine Betrachtung

Betrachtet man den Boden, so hat man es mit einem heterogenen System, bestehend aus drei Phasen, zu tun. Tonmineralien, Oxide, Sand und Humus bilden die feste Phase, das Bodenwasser mit den darin gelösten Stoffen bildet die flüssige Phase und die gasförmige Phase setzt sich zusammen aus Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid und anderen flüchtigen Verbindungen. Iodverbindungen können sich in allen drei Phasen befinden. Die jeweils umgebende Phase übt einen Einfluß auf die Verfügbarkeit aus. Stoffe, die sich im Bodenwasser befinden, sind im hohen Maße verfügbar. Stoffe, die durch die Bodenoberfläche adsorbiert werden, sind weniger verfügbar und Stoffe, die in unlöslichen Substanzen eingeschlossen werden, sind nicht verfügbar.

Unter dem Begriff "Adsorption" versteht man die Anreicherung eines Stoffes an einer Grenzschicht. Es gibt zwei Möglichkeiten, wie Moleküle und Atome an Oberflächen haften. Eine Möglichkeit ist die physikalische Adsorption, hier wirken van-der-Waals-Kräfte zwischen dem Adsorbat und dem Adsorbens, die Bindungskräfte sind zwar relativ schwach, wirken aber über große Entfernungen. Eine andere Möglichkeit ist die chemische Adsorption. Bei dieser Art der Adsorption werden Teilchen durch chemische Bindungen an die Oberfläche gebunden.

Im Falle der Adsorption von Iod an Boden liegt das Substrat in fester Form vor. In welchem Maß das Iod nun physikalisch oder chemisch am Boden adsorbiert wird, ist von Boden zu Boden verschieden und abhängig von einer Reihe unterschiedlicher Faktoren. Es ist durchaus denkbar, daß bestimmte Formen von Iod während der Bodenverwitterung in organische Strukturen eingebaut werden oder mit Metallen schwerlösliche Verbindungen bilden, in diesem Fall handelt es sich nicht immer um einen reinen Adsorptionsvorgang, sodaß der Begriff "Immobilisierung" geeigneter erscheint zur Beschreibung dieser Phänomene.

E. Graham macht die allgemeine Aussage, daß die Adsorption von Radioiod an Boden abhängig ist von der Tätigkeit der Mikroorganismen im Boden, vom Gehalt der organischen Substanz im Boden und von der Bodenzusammensetzung selbst [Gra67]. In einer Versuchsreihe stellt er fest, daß die Sterilisation des Bodens zu einer verminderten Adsorption von Radioiod führt.

Die Mitarbeiter des Radioökologischen Institutes der Universität in Hannover untersuchten den Zusammenhang zwischen Adsorption von Radioiod an Böden und Gehalt an organischer Substanz und Gehalt an Eisen- und Aluminiumoxide [Nie85]. Während die Adsorption des Radioiods positiv korreliert ist mit dem Gehalt an organischer Substanz, ist kein eindeutiger Zusammenhang erkennbar zwischen der Adsorption des Radioiods und der Oxide des Eisens und Aluminiums. In einem später durchgeführten Experiment wird das Adsorptionsverhalten in Abhängigkeit von der Bodenvorbehandlung studiert [Nie86]. Während frischer, feuchter Boden eine große Adsorptionstendenz für Radioiod aufweist, ist das Adsorptionsvermögen von frisch getrocknetem Boden geringer, getrockneter und lange gelagerter Boden weist eine äußerst schlechte Iodadsorption auf. In einem weiteren Experiment wurde Torf auf die Rückhaltefähigkeit von Radioiod geprüft. Es stellt sich heraus, daß gelagerter Torf im Gegensatz zu frischem Torf eine größere Neigung zur Adsorption von Iod aufweist.

Auch Y. Muramatsu und seine Mitarbeiter führten Tracerexperimente mit I-129 durch, um das Adsorptionsverhalten von Iod an Boden zu studieren [Mur90]. Sie stellten fest, daß die Vorbehandlung des Bodens große Auswirkungen zeigt auf das Adsorptionsverhalten. Boden, der längere Zeit auf Temperaturen zwischen 100 und 200 °C erhitzt wurde, reduzierte deutlich die Adsorptionstendenz von Iod, verglichen mit unbehandeltem Boden. Diese Tatsache weist ihrer Meinung darauf hin, daß im Boden eine hitzelabile Fraktion existiert, die verantwortlich ist für die Fixierung von Iod. Den im Boden enthaltenen organischen Substanzen schreiben sie ebenfalls eine gewisse adsorptionsfördernde Wirkung zu. Laut S. V. Kasparov finden zur Immobilisierung von Iod unter aeroben und anaeroben Bedingungen verschiedenartige Prozesse statt [Kas82]. Während unter aeroben Voraussetzungen physikalisch-chemische Prozesse ablaufen, stehen mikrobiologische Prozesse bei anaeroben Prozessen im Vordergrund.

Die von mehreren Autoren geäußerte Vermutung, daß Mikroorganismen eine wichtige Rolle bei der Immobilisierung des Iods spielen, wurde von J. V. Christiansen näher untersucht. Er stellte fest, daß ein bestimmter Teil der Bodenmikroflora in der Lage ist, eine enzymatisch kontrollierte Iodierung der in Huminstoffen vorhandenen Phenolstrukturen durchzuführen [Chr90].

Der nicht am Boden fixierte Iodanteil stellt den sogenannten "mobilen Pool" dar. Der größte Teil dieses Pools ist für die Pflanzen verfügbar. Die Anwendung des Begriffes "Mobilität"* auf Ionen und Moleküle im Boden ist ein Versuch, das Verhalten von nicht fest am oder im Boden fixierten Teilchen zu beschreiben. Hierbei spielen eine Vielzahl von Faktoren eine Rolle, neben der Teilchengröße und der Ladung der Teilchen ist auch die Konzentration der Teilchen im Bodenwasser von Bedeutung. Im Boden können die Teilchen auf verschiedene Arten eine Ortsveränderung erfahren, sie können mit dem Bodenwasser zusammen transportiert werden oder durch Diffusion an andere Orte gelangen. Die Transpiration der Pflanzen führt zu einer Verarmung an Wasser in der Wurzelzone, so daß ein Wasserspannungsgradient entsteht, dieser führt zu einer Bewegung der Bodenlösung in Richtung Pflanzenwurzel. Der Vorgang der Diffusion von Stoffen tritt in Erscheinung, wenn der Massenfluß, bedingt durch die Transpiration der Pflanzen, zu gering ist.

Auch eine Stoffwanderung in tiefere Schichten durch den Abbau von organischer Substanz mit anschließendem Transport der Abbauprodukte mit Bodenwasser als Tranportmedium ist denkbar. Neben der Sogwirkung durch die Pflanzenwurzeln wird der Tranport von Bodenwasser im wesentlichen von zwei Faktoren bestimmt, von der Schwerkraft der Lösung und von der Kapillarwirkung der Bodenbestandteile.

Mobilität und Verfügbarkeit eines Stoffes sind nicht unbedingt gleichzusetzen, wie folgendes Beispiel zeigt: unlösliche Huminstrukturen, die Iod enthalten, können durch mikrobielle Tätigkeit zu kleineren, in Wasser löslichen, Produkten abgebaut werden. Das würde dazu führen, daß Iod zusammen mit den Huminstrukturen in andere Schichten wandert. Dieses Iod, welches immer noch in den Huminstrukturen fixiert ist, ist dann zwar mobil, aber nicht verfügbar.

Bei Böden, die regelmäßig gewässert werden, ist eine Wanderung von Ionen und Molekülen in Richtung tiefere Schichten wahrscheinlicher als die Ausbreitung in horizontaler Richtung. Um einen Überblick darüber zu bekommen, in welcher Größenordnung die Transportgeschwindigkeit für Iod im Boden ist, wurden die nachfolgend beschriebenen Versuche durchgeführt.

*Dieser Begriff sollte nicht verwechselt werden mit dem englischen Begriff "Mobility", welcher der Proportionalitätsfaktor u darstellt, der die Wanderungsgeschwindigkeit s von Ionen in einem elektrische Feld der Feldstärke E, gemäß $s = u * E$, verknüpft.

5.2 Die Messung von Vertikalprofilen von I-129 im Boden

Im Anfang des Jahres 1987 wurden von den eingesetzten Böden Jura, Kreide und Urgestein die oberen 10 cm der Bodenschicht mit I-129 dotiert und der dotierte Teil wurde anschließend homogenisiert. Auf den Lysimetern wurde Weidebewuchs aufgezogen und unter Gewächshausbedingungen kultiviert. Die genauen Angaben für die Entnahme der Bodenproben, der Dotierung mit I-129 und der Aufzucht können im Abschnitt 2.1 nachgelesen werden. Die Entnahme der Bodenproben erfolgte im Spätjahr 1989, die Bodenproben wurden mit Hilfe eines Bohrstockes genommen. Der Bohrstock weist einen Innendurchmesser von ca. 3 cm und eine Länge von 1 m auf. Die Bodenprobenahme erfolgte unter leichter drehender Bewegung des Bohrstockes bis zum Lysimeterboden. Sobald das Einbringen des Bohrstockes nur noch mit größerer Kraftanstrengung durchführbar war, wurde ein Hammer zu Hilfe genommen. Insgesamt wurden von den folgenden drei Lysimetern Proben genommen : Jura, Kreide und Urgestein. Der Grundwasserstand dieser drei Lysimeter war bei 50 cm unterhalb der Bodenoberfläche.

Um festzustellen, ob die Mobilität über das gesamte Lysimeter ähnlich ist, wurden sowohl Proben in der Lysimetermitte als auch 5 cm entfernt vom Lysimeterrand entnommen. Pro Zone wurden drei Einstiche gemacht, welche jeweils zu einer Mischprobe vereinigt wurden. Die Randproben wurden mit JA bzw. KA oder UA bezeichnet, die Proben aus der Lysimetermitte mit JM bzw. KM oder UM. Jeweils 10 cm einer Bodenschicht wurden zu einer Probe zusammengefaßt, gefriergetrocknet und im Mörser fein zerrieben. 40 g der Bodenprobe wurden jeweils in eine Kunststoffprobendose gegeben.

Die Messung des I-129 im Boden erfolgte durch γ-Spektrometrie mit Hilfe eines mit flüssigem Stickstoff gekühlten Reinstgermanium-Planardetektors. Zur Messung wurde die vom Nuklid ausgesandte Gammalinie von 39,5 keV herangezogen. Die Berechnung der Aktivitäten erfolgt wie bereits im Abschnitt 2.4 erläutert.

Die Ergebnisse der Messung der Aktivität an I-129 in Abhängigkeit von der Bodentiefe sind in den Abbildungen 45 bis 47 graphisch dargestellt. Die Daten zu den Abbildungen befinden sich im Anhang Nr. 5.

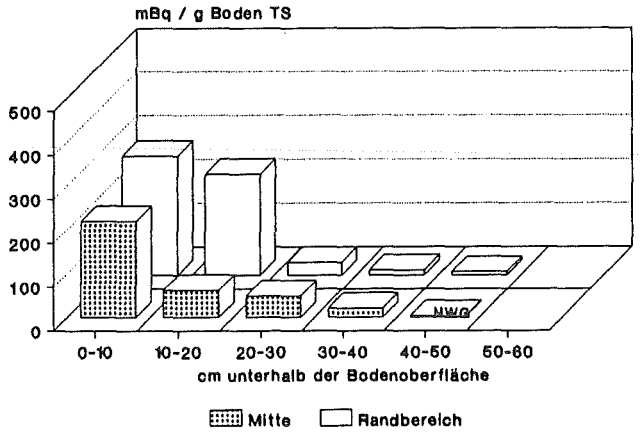


Abb. 45 Tiefenprofil für I-129
Boden : Jura

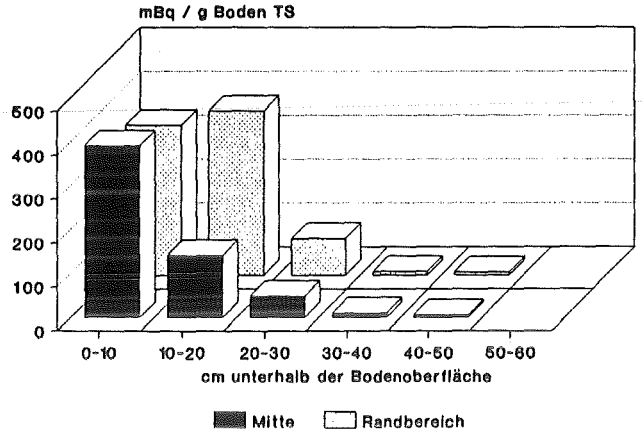


Abb. 46 Tiefenprofil für I-129
Boden : Kreide

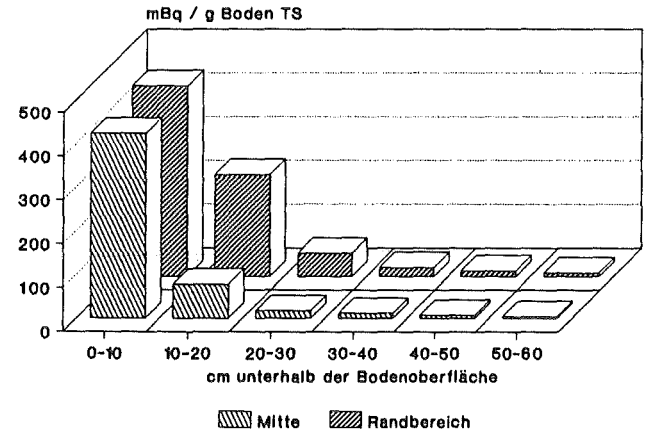


Abb. 47 Tiefenprofil für I-129
Boden : Urgesteinsverwitterung

Ergebnisse

Alle drei Böden weisen eine Abnahme der Aktivität an I-129 bei zunehmender Entfernung von der Bodenoberfläche auf. Aus den Ergebnissen der Messungen der Aktivität an I-129 kann geschlossen werden, daß die Verlagerung nur sehr langsam erfolgt. Diese Beobachtung steht in Einklang mit den beschriebenen Ergebnissen von [Bra82, Sch82, Nie85]. Die Verlagerungsgeschwindigkeit ist derart gering, daß von dem ursprünglich in die obere Bodenschicht gegebenen I-129 höchstens 5 % unterhalb 30 cm Tiefe gemessen werden kann.

Die exponentielle Abnahme des Radioiodes mit zunehmender Schichttiefe deutet auf eine passive Verlagerung des Radioiodes durch Auswaschung hin. Die Verlagerungsgeschwindigkeit am Lysimeterrand ist dabei größer als in der Lysimetermitte. Dieser Unterschied ist zurückzuführen auf die Bewässerung der Lysimeter. Während der Pflanzenaufzucht wird der Bewuchs regelmäßig gegossen, der Boden wird jedoch nicht mehr bearbeitet, um Veränderungen durch mechanische Einwirkungen zu vermeiden. Es läßt sich nicht umgehen, daß sich der Boden am Lysimeterrand zusammenzieht. Bei der Bewässerung gelangt das Wasser von der Lysimetermitte zum größtenteil über die Bodenoberfläche an die Lysimeterränder. Von hier aus gelangt es schneller in die unteren Bodenschichten als an den Stellen, an denen der Boden noch stark verdichtet vorliegt, hierdurch liegt ein erhöhter Wasserfluß am Lysimeterrand vor. Das erhöhte Wasserangebot führt nun zu einer vermehrten Auswaschung des Iodes im Vergleich zur Lysimetermitte. Das Mobilitätsverhalten von Iod am Lysimeterrand kann daher nicht als repräsentativ für den gesamten Boden angesehen werden.

5.3 Die Auswaschung von Iod aus dem Boden

Aufgrund einer fortwährenden Bewässerung des Bodens und einer Verdunstung von Wasser aus dem Boden kann sich das Wasser nie in einem statischen Gleichgewicht mit dem Boden befinden. Es ist ständig in Bewegung und zwar in Richtung auf das niedrigste Potential hin. Das Ausmaß der Wasserbewegung ist abhängig von dem antreibenden Potentialgefälle und der Durchlässigkeit des Bodens. Zusammen mit dem Wasser werden auch die darin gelösten Stoffe bewegt.

Zwei wichtige Arten der Wasserbewegung sind die Infiltration und der kapillare Aufstieg. Die Infiltration ist eine Folge von Niederschlägen, Beregnung oder Überstauung des Bodens mit Wasser. Dabei gibt die Infiltrationsrate die Wassermenge an, die pro Zeiteinheit versickert. Ursache für diese Versickerung ist die Schwerkraft. Beim kapillaren Aufstieg stammt das Wasser aus dem Grund- oder Stauwasser und bewegt sich in Richtung Bodenoberfläche. Dieses Phänomen tritt auf, wenn beispielsweise Wasser an der Bodenoberfläche entzogen wird, sei es durch Verdunstung oder durch Pflanzenwurzeln.

Von einem Auswaschen eines bestimmten Stoffes aus dem Boden spricht man, wenn der betrachtete Stoff mit dem Wasser in Richtung tiefere Schichten verlagert wird und somit aus der für Pflanzen wichtigen Bodenzone entzogen wird. In Abschnitt 5.2 wurde bereits die Verlagerung von zum Boden zugegebenem I-129 in Richtung tiefere Bodenschichten beschrieben. Die dazu entnommenen Bodenproben enthielten dabei sowohl am Boden fixiertes Iod, als auch ursprünglich im Sickerwasser vorhandenes Iod. Um die Größenordnung der I-129-Auswaschung ermitteln zu können, wurde das nachfolgend beschriebene

Experiment durchgeführt.

Vorgehen:

Über einem Zeitraum von 7 Monaten wurden von den Lysimetern mit den Böden Jura, Kreide und Urgestein das über den geforderten Wasserstand hinaus gegossene Wasser in ein Probengefäß geleitet. Dies war möglich, da an den Übergefäßen der Lysimeter eine verschließbare Öffnung in Höhe des geforderten Wasserstandes angebracht war. Monatlich wurde das über diesen Wasserstand überstehende Wasser abgelassen und die Probenmenge bestimmt. Die Aktivität an I-129 im Wasser wurde nach einer radiochemischen Reinigung flüssigszintillationsspektrometrisch bestimmt. Das gesammelte Wasser wurde als "Sickerwasser" bezeichnet. Die geforderten Grundwasserstände betrugen dabei 30 cm unterhalb der Bodenoberfläche, bei den Lysimetern mit der Bezeichnung J3, K3 und U3; 60 cm bei den Lysimetern J4, K4 und U4 und 80 cm unterhalb der Bodenoberfläche bei den Lysimetern J5, K5 und U5. Die Daten zu den Abbildungen befinden sich im Anhang Nr. 5.

Trägt man die zu den verschiedenen Zeitpunkten aufsummierten Aktivitäten von I-129 gegen die zu den jeweiligen Zeitpunkten aufsummierten Wassermengen auf, so ergibt sich annähernd ein linearer Zusammenhang (Abb. 48 - 50). Die Steigung der Regressionsgeraden ist für jeden Boden charakteristisch und wird im folgenden als "Auswaschrate" bezeichnet, sie erhält die Dimension Bq I-129 / l Wasser.

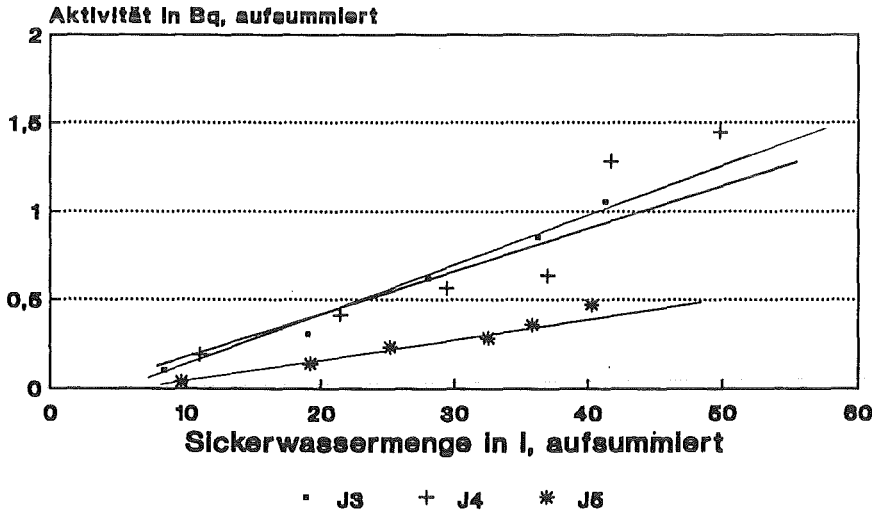


Abb. 48 Die Auswaschraten für den Boden Jura

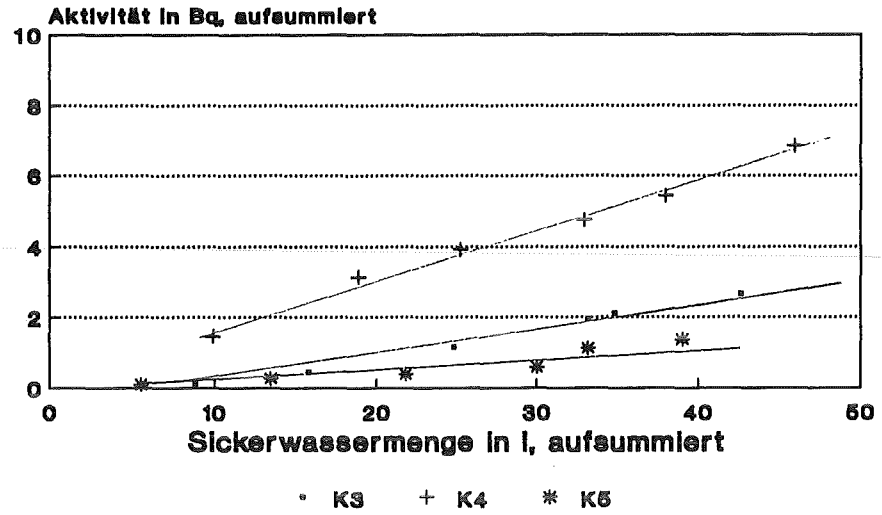


Abb. 49 Die Auswaschraten für den Boden Kreide

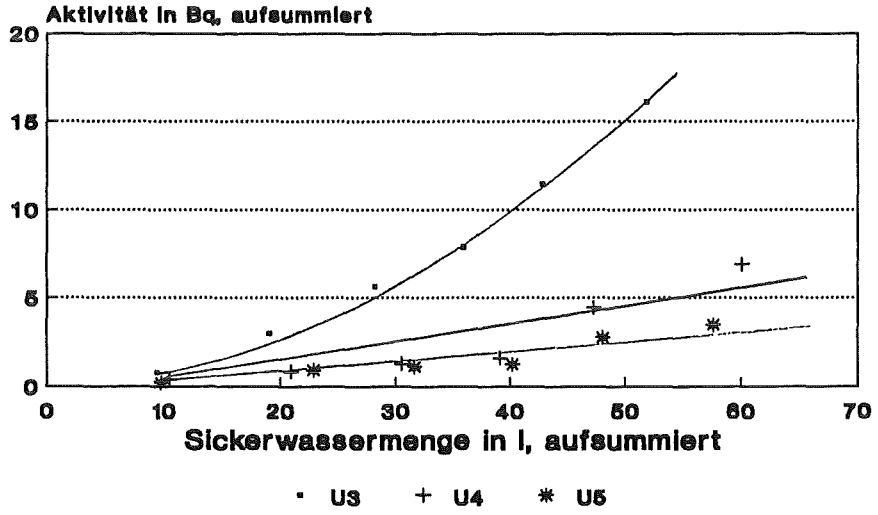


Abb. 50 Die Auswaschraten für den Boden Urgestein

Betrachtet man jeden Bodentyp für sich, so ist die Auswaschrate abhängig vom eingestellten Grundwasserstand des Lysimeters. Mit abnehmender Feuchte innerhalb des Lysimeters zeigt die Auswaschrate eine abnehmende Tendenz (Abb. 51). Vergleicht man die Bodentypen untereinander, so sieht man, daß der Boden Urgestein eine weit höher Auswaschrate aufweist als der Boden Jura; der Boden Kreide nimmt eine Mittelstellung ein.

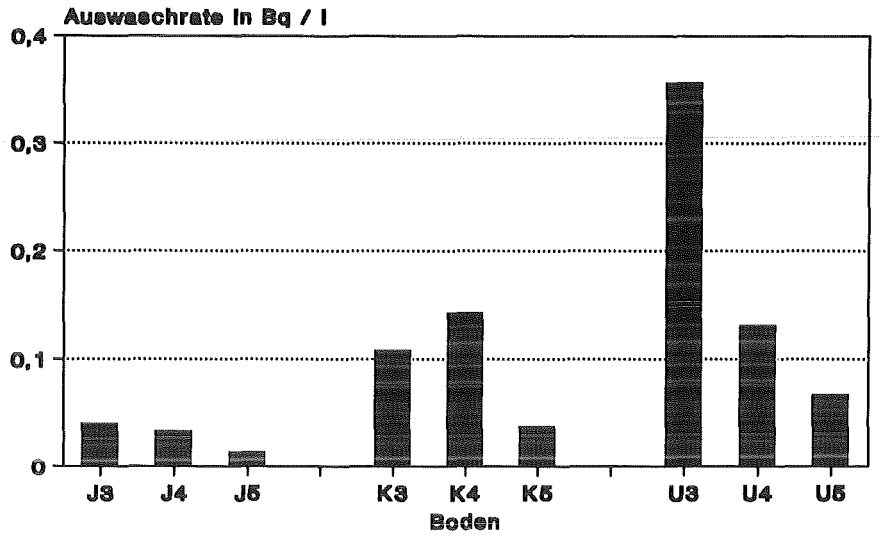


Abb. 51 Abhängigkeit der Auswaschrate vom Grundwasserstand und vom Bodentyp

Einmal jährlich wurden die Böden für einen Zeitdauer von 6 Wochen überflutet. In Abschnitt 3.2 wurde bereits festgestellt, daß eine Überflutung des Bodens zu einer Steigerung der Transferfaktoren führt. Angenommen, die Erhöhung der Transferfaktoren wäre auf eine Zunahme der Mobilität während der Überflutung zurückzuführen, so müßte sich diese Mobilitätssteigerung auch in einer Zunahme der Auswaschraten durch das Flutwasser ausdrücken. In einem weiteren Experiment wurde daher die I-129-Auswaschung durch das Flutwasser bestimmt. Dazu wurden die Lysimeter bis 5 cm oberhalb der Bodenoberfläche mit Wasser gefüllt. Nach einem Zeitraum von 6 Wochen wurde das Wasser bis auf den vorgeschriebenen Wasserstand in ein Probengefäß abgelassen. Die Probenmenge wurde ermittelt und die Aktivität an I-129 wurde nach einer radiochemischen Trennung flüssigszintillationsspektrometrisch bestimmt. Da pro Lysimeter nur zu zwei Zeitpunkten Proben entnommen wurden, ist die Angabe einer Auswaschrate in diesem Fall mit einem größeren Fehler behaftet als im Falle der monatlichen Probenahme über einen längeren Zeitraum hinweg, der zeitliche Abstand zwischen den Probenahmen betrug ein Jahr.

Man sieht, daß die Auswaschrate mit dem Flutwasser in den meisten Fällen größer ist als die mit dem Sickerwasser. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß wie erwartet, eine Mobilitätssteigerung des Iods unter anaeroben Bedingungen stattfindet. Vergleicht man die untersuchten Böden eines Bodentypes untereinander, so stellt man fest, daß die Zunahme der Auswaschraten bedingt durch die "normale" Bewässerung mit zunehmendem Grundwasserstand steigt, der Boden mit einem Grundwasserstand von 30 cm unterhalb der Bodenoberfläche weist eine höhere Auswaschrate auf als der Boden, dessen Grundwasserstand bei 80 cm unterhalb der Bodenoberfläche liegt. Beim Flutwasser ist der Sachverhalt

genau umgekehrt, bei der Betrachtung der untersuchten Böden eines Bodentypes, weist der Boden, der vor dem Fluten den niedrigsten Grundwasserstand hatte, die höchste Auswaschrate mit dem Flutwasser auf. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß das Reservoir an mobilisierbarem Iod in einem Boden mit einem höheren Grundwasserstand kleiner ist, als in einem Boden mit einem niedrigeren Grundwasserstand. In Abb. 52 sind die Auswaschraten des Flutwassers den Auswaschraten des Sickerwassers gegenüber gestellt. In Tab. 21 ist für jeden Boden der Anteil des gesamten, im Lysimeter enthaltenen I-129 aufgeführt, das mit dem Sickerwasser, bzw. mit dem Flutwasser innerhalb eines Jahres aus dem Boden ausgewaschen wurde. Da das Sickerwasser über einen Zeitraum von 7 Monaten beobachtet wurde, wurden die für diesen Zeitraum erhaltenen Werte mit einem Faktor von 1,7 multipliziert.

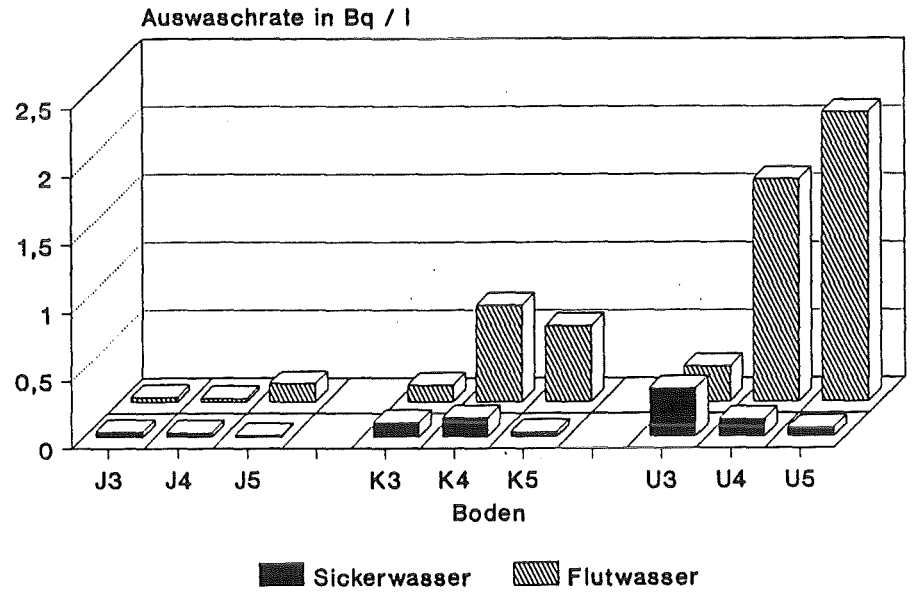


Abb. 52 Vergleich der Auswaschraten von Sicker- und Flutwasser

Tab. 21 Anteil des I-129 welches durch Sicker- und Flutwasser ausgewaschen wird

Boden	Anteil an I-129 ausgewaschen durch	
	Sickerwasser	Flutwasser
Jura 3	0,014 %	0,003 %
Jura 4	0,007 %	0,012 %
Jura 5	0,003 %	0,021 %
Kreide 3	0,021 %	0,055 %
Kreide 4	0,051%	0,088 %
Kreide 5	0,010 %	0,086 %
Urgestein 3	0,122 %	0,021 %
Urgestein 4	0,051%	0,27 %
Urgestein 5	0,026 %	0,28 %

Das Heranziehen einer Auswaschrate stellt ein stark vereinfachtes Vorgehen dar. Unberücksichtigt bleiben die Tatsachen, daß der Boden aus verschieden durchlässige Zonen besteht, daß mit zunehmender Feuchte die Zusammenstellung der Iodverbindungen mit seinen Eigenschaften variiert und das die Wechselwirkung der Iodanteile über den gesamten Boden variiert. Trotz dieser vereinfachten Annahmen wird auch nach diesen Experimenten deutlich, daß der Feuchtegrad des Bodens und damit das im Boden vorhandene Wasser eine wichtige Rolle spielen bei der Verlagerung von Iod im Boden. Aus diesen Gründen wird im folgenden Abschnitt näher auf das Verhalten von Iod in überfluteten Böden eingegangen.

5.4 Der Einfluß anaerober Verhältnisse auf die Mobilität von Iod

Die Tiefenprofile haben gezeigt, daß eine langsame Verlagerung von Iod in Richtung tiefer liegender Bodenschichten erfolgt. Dies bedeutet, daß mit einer stetigen Abnahme des Iods zu rechnen ist, solange kein Iod von außerhalb auf die Bodenoberfläche gelangt. Auch die auf dem Boden wachsenden Pflanzen leisten einen Beitrag zur Iodverarmung des Bodens, wenn sie abgeerntet werden. L. Ubugunov stellte fest, daß auch eine andauernde Bewässerung zu einer Iodauslaugung des Bodens führt [Ubu84]. Die Iodmengen, die sich bei unbewässerten Böden in der Huminzone und in der Karbonatzone angesammelt hatten, wurden durch eine 40 und 80 jährige Periode der fortwährenden Bewässerung und Bestellung der Felder in tiefere Schichten verlagert (80-130 cm). In dieser Bodentiefe hat sich auch die Tonfraktion gesammelt. Die Anwendung von Komplexbildnern führt laut Whitehead zu einer Mobilisierung von Iod im Boden [Whi78]. Eine Düngung von Viehweiden mit Iod erwies sich als kompliziert, da Iodzugaben sehr schnell vom Boden ausgeschwemmt wurden. Nur eine systematische Bewässerung in Kombination mit Iod und anderen Spurenelementen führte zur gewünschten Steigerung des Iodgehaltes in Viehfutter. K. Tensho stellte fest, daß nach langfristiger Bewässerung von Reisfeldern eine für Reis spezifische Krankheit auftreten kann, welche zurückzuführen ist auf eine toxische Konzentration an Iod im Boden [Ten70].

Die angeführten Literaturzitate und die in Abschnitt 3.2 beschriebenen Experimente deuten darauf hin, daß eine fortwährende Bewässerung des Bodens zu einer Mobilisierung des Iods im Boden führen kann. Um das Ausmaß der Mobilisierung feststellen zu können, wurden von den Böden Jura und Urgestein je 6 Proben à 20,0 g in verschließbare Gefäße eingewogen und mit 50,0 ml Wasser versetzt. Nach 1, 5, 12, 26 und 54 Tagen wurden die Proben zentrifugiert und die wässrige Phase wurde von der festen Phase getrennt. In der wässrigen Phase wurde der pH-Wert bestimmt. Der im Gefäß zurückgebliebene Boden wurde mit 20 ml Wasser 1 min geschüttelt und erneut zentrifugiert. Die nun abgetrennte wässrige Phase wurde verworfen und der zurückbleibende Boden wurde gefriergetrocknet. Die Aktivität an I-129 im Boden wurde γ-spektroskopisch ermittelt, der mobile Anteil an Iod in der Lösung wurde daraus berechnet und in Abhängigkeit von der Verweilzeit des Bodens unter Wasser in ein Diagramm aufgetragen (Abb.53). In Abb. 54 ist die Abhängigkeit des pH-Wertes des überstehenden Flutwasssers in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Diese pH-Wert-Änderung stellt die pH-Wert-Änderung des Bodens dar.

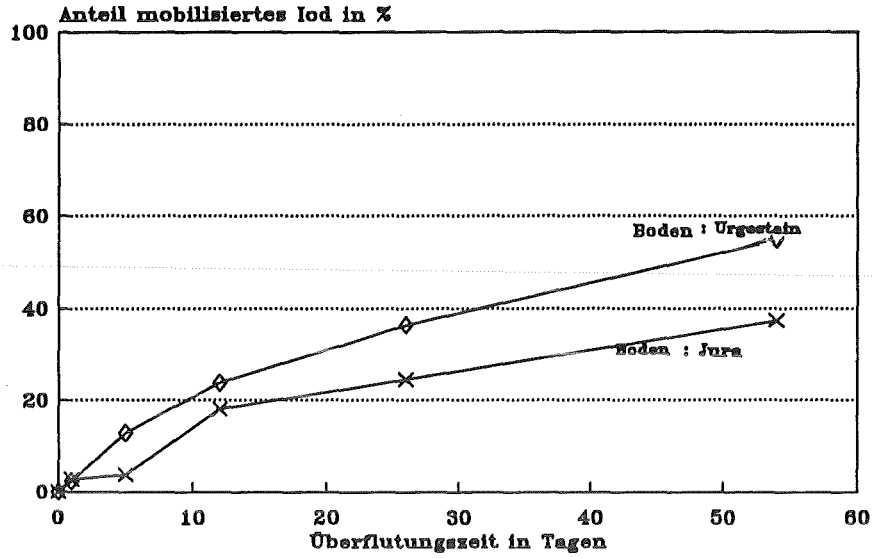


Abb. 53 Mobilisierung von Iod in Abhängigkeit von der Verweilzeit des Bodens unter Wasser

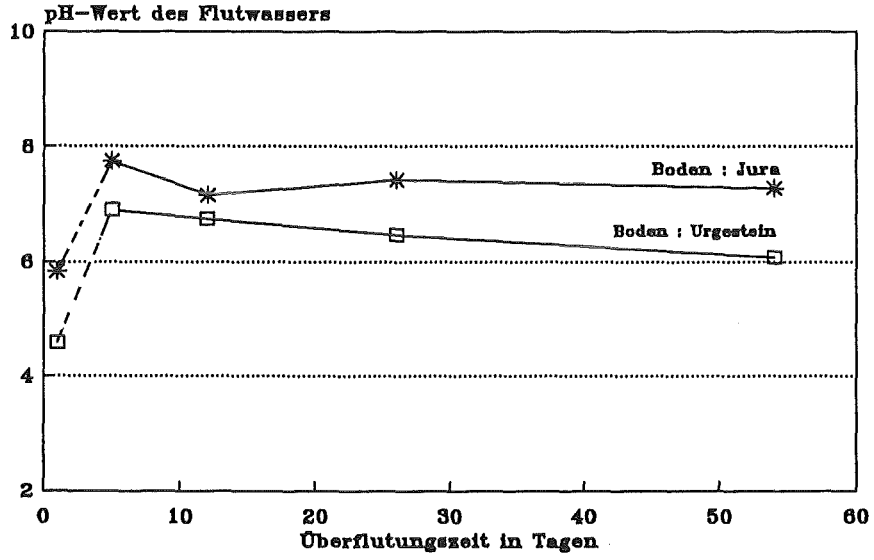


Abb. 54 Änderung des pH-Wertes des Bodens in Abhängigkeit von der Verweilzeit des Bodens unter Wasser

Aus der Abbildung wird deutlich, daß im Laufe der Zeit I-129 aus dem Boden in die wässrige Phase gelangt. Dieser Prozeß verläuft in den ersten 10 Tagen relativ schnell, die Geschwindigkeit nimmt jedoch mit zunehmender Zeit ab. Der pH-Wert steigt für beide Böden zu Anfang stark an, bleibt danach relativ konstant.

Die beobachtete Mobilitätssteigerung gibt jedoch keine eindeutigen Hinweise auf die Steigerung der Verfügbarkeit. Um hierzu mehr Information zu erhalten, wurden von den Böden Jura und Urgestein Bodenproben eines Umfanges von 10 g mit 25 ml Wasser versetzt und für die Dauer von 0, 2 und 6 Wochen im Dunkeln stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Zusammensetzung des Iodpools mit Hilfe des in Abschnitt 4.2 enwickelten Verfahren bestimmt. In den nachstehenden Abbildungen wurden die jeweiligen Anteile des Iodpools in Abhängigkeit von der Überflutungszeit dargestellt. Die Werte für die extrahierten Iodanteile wurden druch Doppelbestimmung erhalten, unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung. In Anhang Nr. 5 sind die Daten und die Größe des jeweiligen Meßfehlers tabelliert.

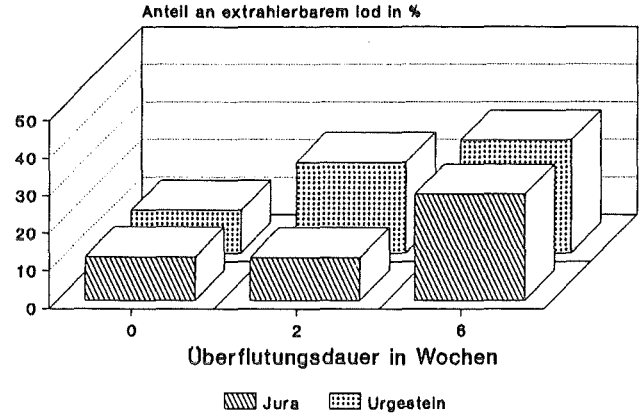


Abb. 55 **Anteil des mit ClO_4^- extrahierbaren Iods in Abhängigkeit von der Zeit, gemessen mit I-129**

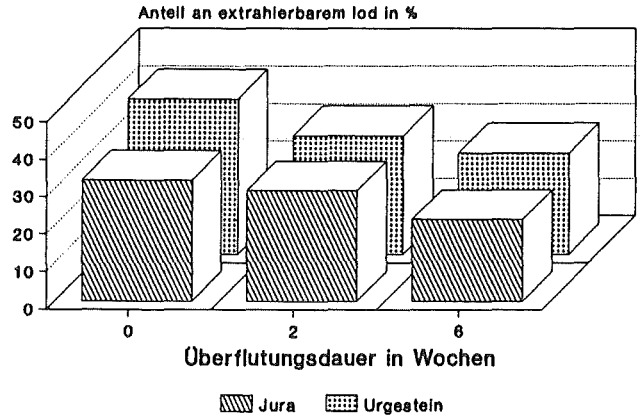


Abb. 56 **Anteil des mit ClO_4^- und SO_3^{2-} extrahierbaren Iods in Abhängigkeit von der Zeit, gemessen mit I-129**

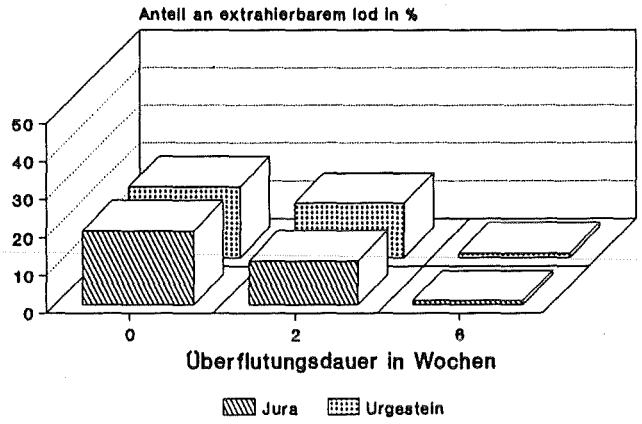


Abb. 57 **Anteil des mit ClO_4^-, SO_3^{2-} und I^- extrahierbaren Iods in Abhängigkeit von der Zeit, gemessen mit I-129**

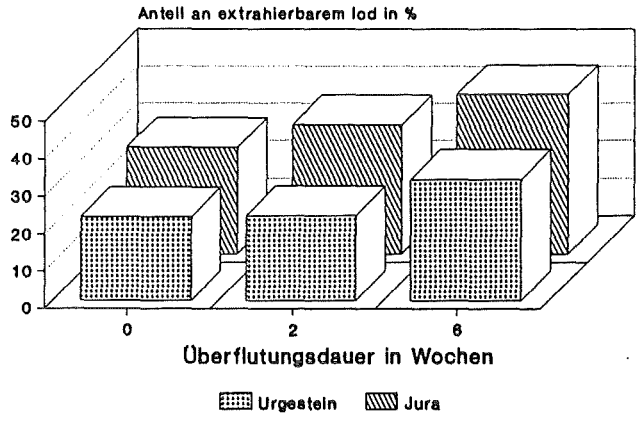


Abb. 58 **Anteil des mit NaOH extrahierbaren Iods in Abhängigkeit von der Zeit, gemessen mit I-129**

Aus den Abbildungen wird deutlich, daß in Abhängigkeit von der Überflutungszeit eine Veränderung der Zusammensetzung des Iodpools stattfindet. Abb. 55 zeigt die Zunahme des mit ClO_4^- extrahierbaren Iodanteiles mit der Zeit. Mit 4 M ClO_4^- als Extraktionsmittel werden im wesentlichen die Iodanteile erfaßt, die an den Anionenaustauschern im Boden gebunden vorliegen, dies sind ionische Iodformen wie I^- und IO_3^{2-}. Da nach dem Überfluten anaerobe Verhältnisse vorherrschen, wird mit zunehmender Überflutungsdauer IO_3^- zu I^- reduziert. Die reduzierenden Eigenschaften können auch dazu führen, daß elementares I_2 zu Iodid reduziert wird. Dieses gelangt dann ebenso in die mit ClO_4^- extrahierbare

Iodfraktion. Betrachtet man die mit ClO_4^- und SO_3^{2-} extrahierbaren Iodanteile (Abb. 56), so stellt man hier eine Abnahme fest. Dieses Verhalten deutet auf die so eben geäußerte Vermutung hin, daß eine Reduktion eines Teiles des elementaren Iods zu Iodid stattgefunden hat, denn mit dem ClO_4^- und SO_3^{2-}-haltigem Extraktionsmittel werden die reduzierbaren Iodverbindungen erfaßt.

Aus Abb. 57 ist ersichtlich, daß während der Überflutung eine starke Abnahme der mit ClO_4^-, SO_3^{2-} und I^- extrahierbaren Iodfraktion stattgefunden hat. Der extrahierbare Anteil sank bei beiden Böden von ca. 20% auf unter 4 % ab. Mit diesem Extraktionsmittel werden aufgrund des Isotopenaustausches von dem zu bestimmenden I-129 mit dem im Überschuß zugegebenen I-127, die alkylgebundenen Iodanteile erfaßt. Eine mögliche Erklärung für die Abnahme des alkylgebundenen Iods mit zunehmender Dauer der Überflutung ist ein mikrobieller Abbau der Alkyliodide unter Freisetzung des Iodides. Dieses I^- kann dann in die anfangs erwähnte ClO_4^--extrahierbare Fraktion gelangen. Eine andere Möglichkeit ist, daß das freigesetzte I^- auf enzymatischem Wege an den im Boden vorliegenden Huminstoffen gebunden wird. J. V. Christiansen berichtet ausführlich über die enzymatische Iodierung von Huminstoffen, sodaß diese Möglichkeit durchaus plausibel erscheint [Chr90]. Die Huminstoffe lassen sich mit NaOH extrahieren, da aromatische Iodverbindungen sehr stabil sind, werden sie gleichzeitig mit den Huminstoffen durch eine Extraktion mit NaOH erfaßt. Die Extraktion des Bodens mit NaOH in Abhängigkeit von der Überflutungsdauer, siehe Abb. 58, zeigt die erwartete Zunahme der I-129 Aktivität, die auf eine Fixierung des Iodides an Huminstoffe deutet. Da der Boden Jura einen höheren Humusanteil aufweist, ist auch der Anteil des huminstoffgebundenen Iods während der gesamten Überflutungsdauer bei diesem Boden höher als beim Boden Urgestein.

Die Versuche zur Iodaufnahme durch Weidebewuchs haben gezeigt, daß der Boden-Pflanzen-Transfer erheblich durch Veränderung des Bewässerungszustandes gesteigert werden kann. Während unter normalen Bedingungen die Transferfaktoren weit unter 1 liegen, steigen diese nach einer Überflutung stark an.

Dies ist nicht nur eine primäre Folge des erhöhten Wasserangebotes, welches dazu führt, daß mehr Bodenbestandteile in Lösung gehen, und somit den Pflanzen zur Verfügung stehen, sondern auch eine Folge des nun veränderten Redox-Potentiales. Die durchgeführten Extraktionsversuche, bei denen die Iodanteile nach ionisch, elementar, alkylgebunden und huminstoffgebunden Iod aufgeschlüsselt wurden, haben gezeigt, daß sich die ionischen Iodanteile nach solch einer Überflutung erhöhen. Da Iodid, neben elementarem Iod eine von den Pflanzen bevorzugt aufgenommene Iodform ist, kann der Schluß gezogen werden, daß durch die anaeroben Verhältnisse während dem Überfluten ein Teil des Iodpools zu Iodid umgewandelt wird, welches dann in frei verfügbarer Form vorliegt. Es findet also eine Pflanzenverfügbarkeitserhöhung des Iods im Boden statt. Diese Erhöhung ist von so bedeutendem Ausmaß, daß die resultierenden Transferfaktoren um rund ein bis zwei Größenordnungen steigen.

Somit wird deutlich, daß die Deposition von Iod auf Pflanzen nicht immer der einzige Weg ist, der zu hohen Iodgehalten in Pflanzen führt. Dieses Verhalten muß vor allem bei radioökologischen Betrachtungen der Aufnahme des langlebigen I-129 durch Pflanzen berücksichtigt werden. Aufgrund der langen Halbwertzeit kann I-129 sich auf Dauer mit dem natürlich im Boden vorhandenen Iod in ein Gleichgewicht setzen und so zu einer regelmäßigen Kontamination des Bewuchses führen, auch wenn eine Freisetzung des I-129 einmalig erfolgte.

6 Exhalation von Iod durch Boden und Pflanzen

Pflanzen sind in der Lage neben flüssigen und festen Ausscheidungen auch gasförmige Ausscheidungen zu produzieren, Sauerstoff zum Beispiel ist eines der wichtigsten gasförmigen Produkte. Iod kann ebenfalls in Form von gasförmigen Verbindungen über die Blätter an die Umgebungsluft gelangen. Über den Iodmetabolismus in der Pflanze ist wenig bekannt; aufgrund der Tatsache, daß Iod für Pflanzen kein essentielles Element darstellt, wurden auch wenige Anstrengungen unternommen, den Sachverhalt zu klären.

Bei der Bestimmung der Transferfaktoren für den Boden-Pflanzen-Transfer von Iod muß gewährleistet sein, daß das gesamte in der Pflanze enthaltene Iod auch tatsächlich durch die Wurzel aus dem Boden aufgenommen wurde. Eine Kontamination der Pflanzen durch die Luft wurde dadurch vermieden, daß die Durchführung der Experimente in einem zuluftgefilterten Gewächshaus stattfand. Die Möglichkeit einer gasförmigen Iodabgabe durch den Boden und durch die Pflanze an die Luft mit einer anschließenden Deposition konnte jedoch nicht ohne weitere Prüfung ausgeschlossen werden.

B. D. Amiro et al. führen Pflanzenversuche in Hydrokultur durch und vermuten, daß Iod unter anderem in Form von Alkyliodiden freigesetzt wird und über die in den Blättern vorhandenen Spaltöffnungen nach außen abgegeben wird [Ami 89]. Die Abgabe ist dabei abhängig von den Lichtverhältnissen und von der Belüftung der Nährlösung. R. E. Wildung und seine Mitarbeiter unterscheiden die verschiedenen durch Pflanzen ausgeschiedenen flüchtigen Iodprodukte durch eine sequentielle Adsorption der flüchtigen Produkte aus dem Gasstrom. Gleichzeitig bestimmen sie den Anteil der Iodausatmung durch den Boden [Wil85].

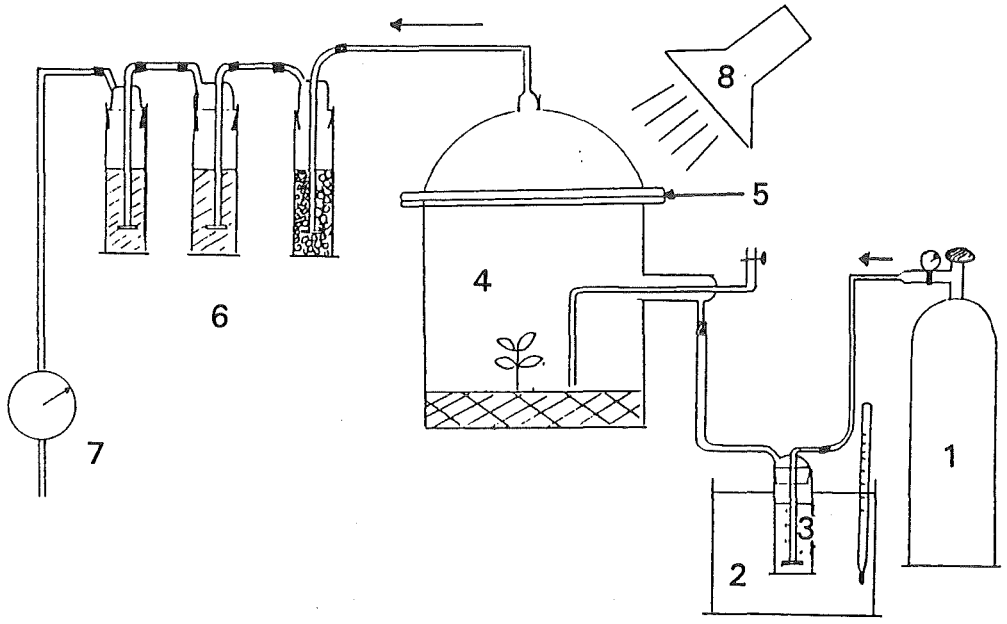
Im Rahmen dieser Studie interessiert nicht so sehr die Zusammensetzung der flüchtigen Iodprodukte, gebildet in Boden und Pflanzen, sondern vielmehr das gesamte Ausmaß der Ausatmung. Daher wurde in einer Versuchsreihe die Größenordnung der Exhalation unter kontrollierten Bedingungen ermittelt. Für diesen Zweck wurde eine von der Umgebungsluft abgetrennte Versuchsanordnung konstruiert, in welcher mit Hilfe von I-131 die Exhalationsrate unter verschiedenen Bedingungen bestimmt wurde. Der Aufbau der Apparatur ist in Abb. 59 schematisch dargestellt.

Experimenteller Teil

Als Versuchsboden wurde der Spöcker Boden gewählt. Zu 500 g luftgetrocknetem, auf < 2 mm gesiebten Boden wurde eine bekannte Aktivität an I-131 in Form einer wässrigen Lösung aufgetropft. Nach dem Eintrocknen der Lösung über Nacht wurde der Boden in einem Überkopfschüttelgerät für die Dauer von zwei Stunden homogenisiert. Hiernach wurde der Boden in ein Glasreaktionsgefäß gegeben. Durch Zugabe von 80 ml Wasser wurde der Boden auf 60 % Feldkapazität gebracht. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem Deckel verschlossen, zwischen Deckel und Gefäß wurde ein Filter eingesetzt, um ein Austreten von Aerosolen aus dem Reaktionsgefäß zu vermeiden. Der Eingang des Reaktionsgefäßes wurde verbunden mit einer Gasflasche mit synthetischer Luft. Durch die Zwischenschaltung einer mit Wasser gefüllten, in einem Thermostat auf 10 °C gekühlten Waschflasche wurde die Luft mit einer konstanten

Wassermenge befeuchtet, durch die Wärmeabgabe der Beleuchtungseinrichtung wurde die Luft vor Eintritt in das Reaktionsgefäß wieder erwärmt.

Der Ausgang des Reaktionsgefäßes war verbunden mit drei in Serie geschalteten Filterpatronen, die erste war mit einem 3 Å Molekularsieb beschickt, um das Wasser zurückzuhalten. Die nächsten zwei Patronen enthielten eine mit TEDA imprägnierte Aktivkohle, die erste zum Sammeln der flüchtigen Iodverbindungen und die zweite zur Prüfung der Vollständigkeit der Rückhaltung. Auf diese Weise war eine vollständige Rückhaltung sämtlicher Iodverbindungen gewährleistet. Um den Luftdurchsatz messen zu können, war der Ausgang der so konstruierten Filtereinheit mit einer Gasuhr verbunden. Das Reaktionsgefäß wurde von außen mit Hilfe einer Quecksilberhochdruckdampflampe in einem 16 Stunden Tag- / 8 Stunden Nacht- Zyklus beleuchtet. Der Gasstrom wurde so eingestellt, daß ein Durchfluß von ca. 10 l / h eingehalten wurde. Um das in den Filterpatronen gesammelte exhalierte I-131 messen zu können, wurden die Patronen in regelmäßigen Abständen durch frische ersetzt. Der Inhalt der abgenommenen Patronen wurde in Kunststoffdosen gegeben und auf I-131 γ-spektrometriert. Die Messung von I-131 in Filterproben erfolgte wie in Abschnitt 2.4 beschrieben.



1 : Synthetische Luft
2 : Thermostat
3 : Gaswaschflasche, gefüllt mit Wasser
4 : Klimakammer
5 : Glasfaserfilter
6 : Filtereinheit
7 : Gaszähler
8 : Beleuchtung

Abb. 59 Aufbau der Apparatur zur Bestimmung der Exhalationsrate

Zur Bestimmung der Exhalation durch Pflanzen wurden pro Ansatz 1,5 g Kressesamen auf Glaswolle in eine Petrischale gegeben. Es wurde eine Nährlösung nach Knop für die Anzucht verwendet. Nach zwei Wochen wurden die Keimlinge zusammen mit der Glaswolle auf den vorbereiteten Boden gegeben und wie oben beschrieben weiterbehandelt. Es wurde Kresse als Versuchspflanze gewählt, da für das Reaktionsgefäß mit einer Höhe von 30 cm kleinwüchsige Pflanzen benötigt wurden, außerdem zeichnet sich Kresse durch ein schnelles Wachstum und eine hohe Blattdichte aus.

Insgesamt wurden 4 Versuchsreihen durchgeführt. Die experimentellen Bedingungen sind in Tab. 22 zusammengestellt. Bei den Experimenten, bei denen iodgeträgerter Boden eingesetzt wurde, wurde Boden verwendet, der bereits ein Jahr vor Versuchsbeginn mit Iodid versetzt worden war. Auf diese Weise wurde den Problemen der Toxizität von frisch zugesetztem Iod aus dem Weg gegangen.

Tab. 22 Zusammenstellung der experimentellen Bedingungen zur Bestimmung der Exhalation durch Boden und Pflanzen

Boden :	Spöck
Wasserzusatz zum Boden :	80 ml / 500 g luftgetrocknetem Boden
Iodzusatz :	0 ppm ; 15 ppm
Bewuchs :	1,5 Kressesamen, 2 Wochen in Nährlösung vorgezogen
Beleuchtung :	16 h hell / 8 h dunkel

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 60 ist der exhalierte Anteil an I-131 in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Die Daten zu dieser Graphik befinden sich im Anhang Nr. 5, hier sind auch die relativen Standardabweichungen der exhalierten Iodanteile angegeben, da das Eintragen der Standardabweichungen die Abbildung unübersichtlich machen würde. Es ist deutlich zu erkennen, daß ein höherer Iodgehalt des Bodens, erhalten durch Zugabe von Iodid zum Boden, zu einer stark erhöhten Exhalationsrate führt, verglichen mit unbehandeltem Boden.

Nach 6 Tagen wurden durch den ungeträgerten Boden ca. 0,01 % des I-131 exhaliert. Einen doppelt so großen Anteil an exhaliertem Iod wurde bei ungeträgertem Boden mit Bewuchs erhalten. Dies bedeutet, daß bei diesem Boden der Beitrag, den die Pflanze zur Exhalation des I-131 leistet von der gleichen Größenordnung ist wie die des Bodens. Eine Zusatz von Iodid zum Boden führte zu einer Exhalation von 0,03 % des I-131 innerhalb von 6 Tagen. Eine starke Steigerung des Anteils an exhaliertem I-131 fand bei mit Bewuchs versehenen Boden mit einem Iodidzusatz von 15 ppm statt. Es wurden 1,2 % des im Boden vorhandenen I-131 exhaliert. Sowohl beim Boden mit Iodidzusatz als auch beim Boden ohne Iodidzusatz führte der Bewuchs zu einem Anstieg der Exhalationsrate. Dieses Verhalten spricht dafür, daß Pflanzen

einen aktiven Beitrag leisten zur Iodabgabe an die Luft.

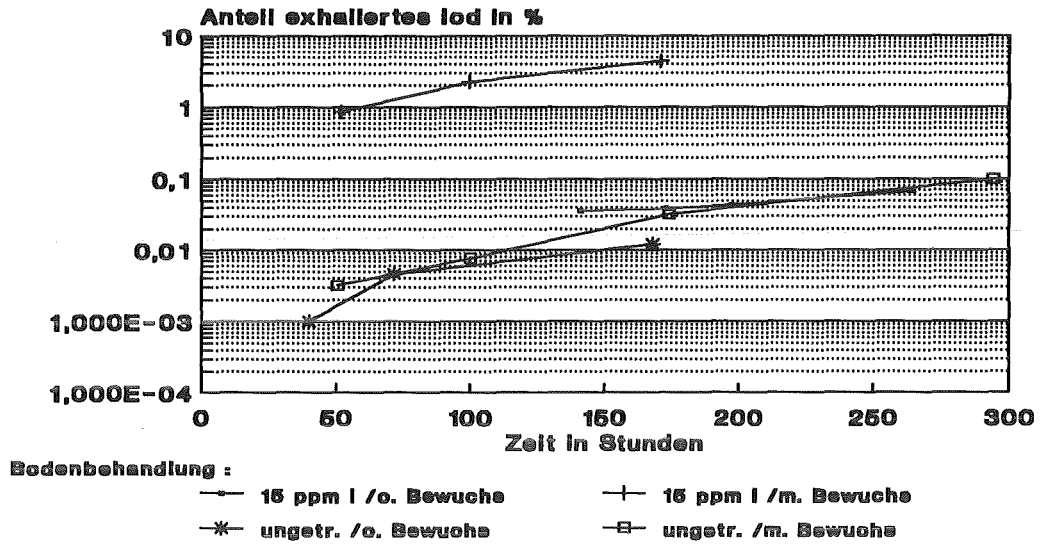


Abb. 60 Exhalation von Iod durch Boden und Pflanzen, gemessen mit I-131

Insgesamt betrachtet sind aber die Exhalationsraten so gering, daß nicht mit einer Beeinträchtigung der Bestimmung der Transferfaktoren für den Boden-Pflanzen-Transfer durch die Exhalation von Iod durch Boden und Pflanzen zu rechnen ist. Es werden zusätzlich folgende Argumente angeführt:

Die gewählten Bedingungen stellen Extrema dar. Die Tatsache, daß die in Abschnitt 3.2 ermittelten Transferfaktoren für Spöcker Boden relativ hoch sind im Vergleich zum Michaelsberger Boden, deutet auf eine hohe Verfügbarkeit hin. Die hohe relative Luftfeuchte, die einerseits durch die Versorgung mit feuchter Luft und andererseits durch Verdampfung des Wassers aus dem Boden hervorgerufen wurde (Kondensation an den Gefäßwänden), führt ebenfalls zu einer Mobilitäts- und Verfügbarkeitserhöhung. Außerdem sind bei einem erhöhten Wasserangebot die Spaltöffnungen der Pflanzen weit geöffnet, sodaß ein reger Gasaustausch stattfinden kann. Eine Exhalation von flüchtigen Iodverbindungen wird durch diese Faktoren begünstigt.

Das kurz vor Experimentbeginn zugegebene I-131 kann zunächst nur einen Isotopenaustausch mit dem verfügbaren Iod durchführen, die gemessene Exhalation bezieht sich folglich auf den verfügbaren Iodanteil. Die mit I-131 bestimmte Exhalationsrate stellt somit einen Maximalwert dar. Bezogen auf den gesamten Iodgehalt ergibt sich ein kleinerer Wert. Weiterhin muß angeführt werden, daß bei keinem Experiment zur Untersuchung des Boden-Pflanzen-Transfers von Iod, außer bei der Untersuchung von Knoblauch auf iodangereichertem Boden, bei dem die unterirdisch wachsenden Zwiebeln Gegenstand der Untersuchung waren, ein Iodidzusatz zum Boden erfolgte. Die Exhalation kann daher nur aus dem geringen Iodgehalt des Bodens hervorgehen. Die Größenordnung hierfür bewegt sich unter extremen Bedingungen (s. oben) um Werte von 0,01 % in 6 Tagen. Da das Verhältnis von Luft zu Pflanze im Gewächshaus relativ groß ist, und darüberhinaus die Luft ständig erneuert wird, wird eventuell exhaliertes Iod stets aus dem Gleichgewicht entfernt und kann auf diese Weise nicht zur Deposition gelangen.

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfaßt eine Reihe von Untersuchungen zum Verhalten von Iod im System Boden-Pflanze-Luft. Ein besonderer Schwerpunkt liegt hierbei auf dem Boden-Pflanzen-Transfer von Iod. Neben der Erfassung des Iodgehaltes in Boden, Pflanzen und Pflanzenteilen war ein wichtiges Ziel der Arbeit die Aufklärung der Faktoren, die zu einer hohen Iodaufnahme durch Pflanzen führen können. Aufgrund der Bedeutung des Iods als essentielles Element für Mensch und Tier wurden wichtige Futter- und Nutzpflanzen untersucht. Da in der Literatur bestimmte pflanzliche Lebensmittel ungewöhnlich hohe Iodgehalte aufweisen, wurden auch diese in die Betrachtung mit einbezogen.

Der praktische Teil der Arbeit bestand aus einer Vielzahl von Vorgängen, darunter die Auswahl und Beschaffung der Böden, die Aufzucht und Pflege der Pflanzen unter variierenden Bedingungen und die Auswahl und Erarbeitung der Aufarbeitungs-, Analysen- und Meßtechnik der anfallenden Boden-, Pflanzen- und Luftproben.

In einem Gewächshaus wurden unter kontrollierten Bedingungen Pflanzen auf verschiedenen Böden in Lysimetern und Töpfen angezogen. Von dieser Versuchsanordnung wurden in regelmäßigen Abschnitten Proben entnommen und auf Iod hin untersucht. Für einige der Experimente erwies sich der Einsatz von Radiotracern von Iod als zweckmäßig, sodaß ein Teil der Böden mit dem langlebigen I-129 dotiert wurde.

Zur Untersuchung der Boden- und Pflanzenproben auf stabiles Iod und Radioiod war eine verläßliche Probenaufarbeitung und Analytik erforderlich. Für den Aufschluß von Boden- und Pflanzenproben wurde ein Schmelzaufschlußverfahren erarbeitet, mit dem es möglich ist, Proben eines Umfanges von bis zu 10 g aufzuschließen. Dies erwies sich als sehr vorteilhaft bei der Erfassung der geringen Aktivitäten an I-129 in Pflanzenproben. Die Bestimmung des stabilen Iods erfolgte photometrisch in Anlehnung an die von E. B. Sandell und I. M. Kolthoff beschriebene Methodik. Der Einfluß von Fremdionen und Temperatur sowie mehrere Modifikationen wurden geprüft. Durch Einführung einer Standardadditionsmethode konnte das Verfahren optimiert werden, sodaß eine Bestimmbarkeitsgrenze von 13 ng I / g Trockensubstanz erreicht wurde, diese war zur Untersuchung der anfallenden Boden- und Pflanzenproben klein genug. Der maximale Probendurchsatz für getrocknete, zerkleinerte und homogenisierte Proben liegt bei 30 Proben / Woche für die Bestimmung des stabilen Iods und bei 16 Proben / Woche für die Bestimmung des Radioiods I-129.

Zur Bestimmung des Iods in flüssigen Probenmaterialien, wie z. B. in Traubensaft und Wein, wurde zunächst die direkte Messung mit Hilfe einer ionenselektiven Elektrode überprüft. In Zusammenhang mit Matrixbestandteilen traten Schwierigkeiten auf, die zu nicht reproduzierbaren Meßwerten führten. Aus diesem Grund wurde ein gaschromatographisches Verfahren zur Bestimmung des Iods in Wein und Saft eingeführt. Nach einer Behandlung der Proben mit Lauge und Sulfit konnte das in der Probe enthaltene Iod zu dem leichtflüchtigen Methyliodid umgesetzt werden, welches dann gaschromatographisch von Begleitsubstanzen getrennt wurde und mit einem Electron Capture Detector detektiert wurde. Die Bestimmbarkeitsgrenze des Verfahrens liegt bei 0,7 µg I / l. Der maximale Probendurchsatz beträgt 16 Proben / Woche.

Die mit Hilfe der Analysendaten berechneten Transferfaktoren für die Nutz- und Futtermittelpflanzen, die auf den mit I-129 dotierten Böden aufwuchsen, lagen im Bereich von < 0,004 bis 0,350 für I-129 und im Bereich von <0,004 bis 0,636 für stabiles Iod. Es war die Tendenz erkennbar, daß in den Speichergeweben der untersuchten Pflanzen weniger Iod vorhanden war als in den Blättern dieser Pflanzen. Die Transferfaktoren wiesen eine starke Abhängigkeit vom Boden auf. Sowohl für das stabile Iod als auch für das Radioiod waren die Transferfaktoren für den nährstoffärmeren Boden deutlich erhöht gegenüber den Transferfaktoren des nährstoffreicheren Bodens.

In Versuchen zum Einfluß des Iods auf den Keimvorgang und auf die Entwicklung von Pflanzen wurde gezeigt, daß Zusätze im Bereich weniger μg I / g Boden bereits toxisch wirken können. In einem Keimexperiment mit Radies, Bohnen, Spinat und Weizen nahm die Keimrate mit zunehmendem Iodidzusatz zum Boden stark ab. Bereits ab einem Iodidzusatz von 10 μg I / g Boden waren bei den meisten Pflanzen morphologische Veränderungen gegenüber einer Kontrollaufzucht auf nicht iodangereichertem Boden erkennbar. Aus Knoblauchzehen aufgezogene Pflanzen zeigten auf iodangereichertem Boden keine morphologischen Veränderungen gegenüber einer Kontrollaufzucht, die Iodzusätze zum Boden variierten bei diesem Versuch von 2 bis 200 μg I / g Boden. Diese Tatsache weist auf eine gewisse Resistenz dieser Pflanze gegen hohe Iodidzusätze zum Boden hin. Die Analyse der Knoblauchzwiebeln auf Iod hat gezeigt, daß keine Anreicherung des Iods in den Zwiebeln stattfindet.

Im Gegensatz zu einigen Literaturbehauptungen weist Wein keine erhöhten Iodgehalte auf. Die Untersuchung einer Vielzahl von Wein- und Traubensaftproben mit Hilfe des oben bereits erwähnten gaschromatographischen Verfahrens führte zu Analysenergebnisse, die zwischen 2 und 20 μg I / l Getränk liegen. In Rebenblättern wurden Iodgehalte im Bereich von 50 bis 100 ng I / g Trockensubstanz ermittelt. Diese Werte sind für Pflanzenblätter durchaus üblich.

Da das Ausmaß des Boden-Pflanzen-Transfers im wesentlichen durch die Eigenschaften von Iod im Boden bestimmt wird, wurde in speziellen Experimenten das Verhalten von Iod im Boden näher beleuchtet.

Die Analysen von entnommenen Tiefenprofilen und von gesammeltem Sickerwasser von Böden deuten darauf hin, daß die Verlagerung und Auswaschung von Iod im Boden in Richtung tiefere Schichten unter normalen Bedingungen nur sehr langsam erfolgt. Nach einer 6 Wochen andauernden Überflutung wurde jedoch ein starker Anstieg des ausgewaschenen Anteiles des Iods beobachtet, was auf eine erhöhte Mobilität des Iods hinweist.

In Langzeitexperimenten mit Weidebewuchs auf mit I-129 dotierten Böden wurde gezeigt, daß der Boden-Pflanzen-Transfer von I-127 und I-129 unter anaeroben Bedingungen stark ansteigt. Es wurden Transferfaktoren für I-129 bis zu einem Wert von 4,6 beobachtet. Die Transferfaktoren nahmen im Laufe des Jahres wieder ab auf Werte um 0,05 und stiegen nach der nächsten Überflutungsphase wieder stark an. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der oben bereits erwähnten Mobilitätssteigerung des Iods im Boden.

Mit Hilfe einer eigens für diese Fragestellung entwickelten Extraktionsmethodik wurden die im Boden vorhandenen Iodkomponenten anhand des im Boden vorliegenden gealterten I-129 aufgeschlüsselt, und die Veränderungen der Komponenten nach Variation der äußeren Bedingungen registriert. An zwei ausgewählten Böden wurde gezeigt, daß die über 6 Wochen andauernden reduzierenden Bedingungen dazu führten, daß der Anteil des ionisch vorliegenden Iods, darunter auch Iodid, sich verdreifachte. In diesem Zeitraum nahm die mit Natronlauge extrahierbare Fraktion der iodierten Huminstoffe um einen Faktor

von rund 1,5 zu. Der Anteil des reduzierbaren, nicht ionisch vorliegenden Iods nahm indessen auf 2/3 des ursprünglichen Wertes ab. Der Anteil des alkylgebunden Iods war nach 6 Wochen kaum noch nachweisbar. Die beobachtete Steigerung der Transferfaktoren ist somit auf das erhöhte Vorliegen von Iodid im Boden nach einer Überflutung zurückzuführen. Iodid ist eine von den Pflanzen bevorzugt aufgenommene Iodform.

Um bei den Bestimmungen der Transferfaktoren eine Kontamination des Bewuchses durch eine Ablagerung von ausgeschiedenen gasförmigen Iodverbindungen berücksichtigen zu können, wurde die Exhalationsrate unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Mit Hilfe von I-131 wurde gezeigt, daß die Exhalation des Iods durch Pflanzen diejenige durch den Boden übersteigt. Eine Zugabe von stabilem Iod zum Boden führte zu einem Anstieg der Exhalationsrate für I-131, sowohl durch Boden als auch durch Pflanzen. Bei den im zuluftgefilterten Gewächshaus durchgeführten Experimenten kann jedoch eine Beeinträchtigung der Ergebnisse durch Ablagerung von ausgeschiedenen Iodverbindungen aufgrund der unter normalen Umständen sehr kleinen Exhalationsrate ausgeschlossen werden.

Die Experimente im Rahmen der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, daß keine der untersuchten Gewächse einen ausgesprochen hohen Iodgehalt aufweist. Auch wenn die Größe der Transferfaktoren eine Abhängigkeit von der Bodenzusammensetzung aufzeigen, so wurden unter normalen Bedingungen keine Transferfaktoren überhalb von 1 beobachtet. Nach einer Überflutung der Böden für die Dauer von 6 Wochen wechselte dieses Verhalten schlagartig. Dies bedeutet, daß neben der Deposition von Iod auf Pflanzen, auch die Iodaufnahme durch die Wurzel einen wichtigen Beitrag zu erhöhten Iodgehalten in Pflanzen leisten kann. Diese Tatsache muß besonders bei der radioökologischen Betrachtung der Aufnahme des langlebigen I-129 berücksichtigt werden.

Literaturverzeichnis

Literatur allgemeiner Art:

Atkins, P. W.
Physical Chemistry
Oxford University Press; 2nd Edition; 1982

Keller, C.
Radiochemie
Verlag Diesterweg Salle Sauerländer; 2. Auflage; 1982

Schachtschabel, P.; Blume, H. P.; Brümmer, G.; Hartge, K.- H.; Schwertmann, U.
Lehrbuch der Bodenkunde
Enke Verlag Stuttgart; 13. Auflage; 1992

Spezielle Literatur:

[Aga83] Agaev, N. A.
Effect of foliar trace element treatments on grape yield and quality
Agrokhimiya; Vol. 9; p. 66-70;1983

[Ake83] Akennyuk, I. A.; Zhurabel, L. N.;
Effect of iodine on grape productivity
Sadovod Vinograd. Mold.; Vol. 38(8); p. 43-44; 1983

[Alv87] Alvarez-Coque, M. C. G.; Ramos, G. R.; Sales, V. P.; Camanas, R. M. V.
A kinetic-catalyic method for iodide based on the simultaneous addition of inhibitor and substrate
Microchemical Journal; Vol. 36; p. 222-227; 1987

[Ami89] Amiro, B. D.; Johnston, F. L.
Volatilisation of iodine from vegetation
Atmospheric Environment; Vol. 23(39); p. 533-538; 1989

[Ani85] Anikina, A. P.
Iodine status of irrigated meadows of Baraba
Agrokhimiya; Vol. 9; p. 100-105; 1985

[Bäc83] Bächmann, K.; Matsuca, P.
Gas-chromatographische Bestimmung von geringsten Mengen Cl^-, Br^- und I^- in Wasser
Fresenius Z. Anal. Chem.; Vol. 315; p. 243-244; 1983

[Bak77] Bakker, J.
Gas-liquid chromatographic determination of total inorganic iodine in milk
Journal of AOAC; Vol. 60; No. 6; p. 1307-1309; 1977

[Bel88] Belling, G. B.
Iodine
aus: McKenzie, H. A.; Smythe, L. E. (Hrsg.), Quantitative trace analysis of biological materials; Elsevier Amsterdam - New-York - Oxford; p. 519-527; 1988

[Ben72] Benes, J.
Behaviour of some critical radionuclides in soils: Cs-137, I-131, Sr-89 and Sr-90
Proceedings from 2nd European congress on radiation protection; Budapest, Hungary; 3 May; p. 431-433; 1972
mf CONF-720503

[Ber89] Berry, J. A.; Bourke, P. J.; Green, A.; Littleboy, A. K.
Sorption of radionuclides on London clay
Waste Disposal Studies Group;Chemistry Division; Harwell Laboratory, Oxfordshire, OX 11 ORA; 1989
mf AERE R 12978

[Bin74] Binnerts, W. T.; Das, H. A.
Determination of Iodine in biological material
Methods of Biochemical Analysis; New York; Vol 22; p. 251-306; 1974

[Bje51] Bjerrum, N.
Naturwissenschaften 38; p. 461-464; 1951

[Bol83] Bollard, E. G.
Involvement of unusual elements in plant growth and nutrition
A. Läuchli (Hrsg): Encyclopedia of plant physiology; N. S.;Springer Verlag, Berlin - Heidelberg; Vol. 15 B; p. 705- 707; 1983

[Bor90] Bors, J.
Sorptions- und Desorptionsexperimente mit Radioiod in Tonmineralien und in Podsol-Braunerde nach Behandlung mit Alkylammoniumionen
Jahresbericht Niedersächsisches Institut für Radioökologie an der Universität Hannover
p. 47-57; 1990

[Bou99] Bourcet, P.
Sur l'absorption de l'iode par les végétaux
Comptes rendus des séances de l'Academie des Sciences, Paris, Vol. 129, p. 768-770; 1899

[Bow79] Bowen, H. J. M
Environmental Chemistry of the Elements
Academic Press, London, England; 1979

[Bra82] Brauer, F. P.; Strebin, R. S. Jr.
Proceedings of the International Conference on
Environmental Migration of Long-Lived Radionuclides
IAEA, Vienna, 1982

[Buc89] Buchberger, W.; Huebauer, U.
Selective determination of Bromide and Iodide in serum and urine by gas chromatography
Microchim. Acta, Vol. 3; p. 137-142; 1989

[Bun90] Bundesminister des Innern
Allgemeine Verwaltungsvorschrift zu § 45 Strahlenschutzverordnung: Ermittlung der Strahlenexposition durch die Ableitung radioaktiver Stoffe aus kerntechnischen Anlagen oder Einrichtungen;
Bundesanzeiger; Jahrgang 42, Nr. 64a; 1990

[Cat79] D. A. Cataldo
Behaviour of Technetium and Iodine in a Hanford Sand and Associated Subsoil: Influence of Soil Aging on Uptake by Cheatgrass and Tumbleweed; Pacific Northwest Laboratory; Report PNL-2740 UC-11; 1979

[Cav79] Cava, L.; Cavallaro, A.
Valutazione del contenuto di Jodio nei vini
Boll. Chim. Unione Ital. Lab Prov.; Vol. 5(1); p.140-147; 1979

[Che87] Chen, S.; Wu, H.; Tanaka, M.; Shono, T.
Simultaneous gas chromatographic determination of Iodide, Nitrite, Sulphide and Thiocyanate Anions by derivatisation with Pentafluorobenzyl Bromide
Journal of chromatography; Vol. 396; p. 129-137; 1987

[Che89] Cheung, S. C. H.; Gray, M. N.
Mechanisms of ionic diffusion in dense bentonite
Mat. Res. Soc. Symp. Proc, Vol. 127 p. 677-681, (1989)

[Chi52] Chilean Iodine Educational Bureau
Iodine content of foods
The Shenvall Press, London; 1952

[Chr90] Christiansen, J. V.
The behaviour of iodine in the terrestrial environment
Riso National Laboratory, DK-4000 Roskilde, Denmark, (1990)
mf Riso-M-2851

[Cli75] Cline, J. F.; Klepper, B.
Iodine-125 accumulation in plant parts: influence of water use rate and stable iodine content of soil
Health Physics, Vol. 28, p. 801-804, (1975)

[Cli76] Cline, J. F.; Klepper, B.
Uptake of I-129 by forage crops
Annual report for 1976 of Pacific Northwest Laboratory; Richland, Washington (BNWL -2000(Pt 2), p. 176-182, (1976)

[Dar86] Darret, G.; Couzy, F.; Antoine, J. M.; Mareschi, J. P.
Estimation of minerals and trace elements provided by beverages for the adult in France
Ann. Nutr. metab.; Vol. 30(5); p. 335-344; 1986

[Ede71] Edenyl, M.; Sarkany, P.
Comparative study of customary modern disinfectants
Die Nahrung (Chem. Physiol. Technol.); Vol. 15(3); p. 279-288; 1971

[Efi82] Efimov, M. V.; Kashin, V. K.; Osipov, K. I.
Iodine in fodder plants of the intermontane basin of the Buryat part of the Baikal-Amur Mainline zone
Geokhim. Okruhenie Probl. Zdorov'ya Naseleniya Zony BAM; p. 35-37; 1982

[Ehr91] Ehrenberger, F.
Quantitative organische Elementaranalyse
Verlag Chemie, Weinheim; 1991

[Esc74] Eschnauer, H.
Spurenelemente in Wein und anderen Getränken
Verlag Chemie; 1974

[Fac75] Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Normenausschuß Wasserwesen im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.(Hrsg.)
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm- Untersuchung
Abschnitt D3: Bestimmung des Iodidions
Verlag Chemie Weinheim, 7. Lieferung, Ausgabe 1975

[Fer84] Fernandez, S. J.; Murphy, L. P.; Rankin, R. A.
Determination of elemental iodine by gas chromatography with electron capture detection
Anal. Chem.; Vol. 56; p. 1285-1288; 1984

[Fle80] Fleming, G. A.
Essential micronutrients II: iodine and selenium
B. E. Davies (Hrsg.) Applied soil trace elements; John Wiley & Sons Ltd., Chichester; 1980

[Fug85] Fuge, R.; Andrews, M. J.
The use of automated photometric methods for the determination of anions in environmental samples
aus: Trace Substances in Environmental Health-XIX Proceedings of the University of Missouri's 19th Annual Conference on Trace Substances in Environmental Health; p. 94-101; 1985

[Fug86] Fuge, R. and Johnson, C. C.
The geochemistry of Iodine - a revieuw
Environmental Geochemistry and Health, 8 (2); p. 31-54, (1986)

[Fug87] Fuge, R.; Johnson, C. C.; Phillips, W. J.
An automated method for the determination of Iodine in geochemical samples
Chemical Geology, Vol. 23; p. 255-265; 1987

[Fuk85] Fukuzaki, N.; Moriyama, N.
Nondestructive neutron activation analysis studies on a withering disease of lowland rice occuring near an iodine plant
J. Radioanal. Nucl. Chem; Vol. 90; No. 5; p. 197-205

[Fun81] Funazo, K.; Tanaka, M.; Shono, T.
Methylation of inorganic anions for gaschromatographic determination
Journal of Chromatography; Vol. 211; p. 361-368; 1981

[Fun82] Funazo, K.; Hirashima, T.; Wu, H.; Tanaka, M.; Shono, T.
Simultaneous determination of trace amounts of bromide and iodide by methylation with dimethyl sulphate and electron-capture gas chromatography
Journal of Chromatography; Vol. 243; p. 85-92; 1982

[Fun85] Funazo, K.; Morita, K.; Kamino, M.; Shono, T.
Pentafluorobenzyl p-Toluenesulphonate as a new derivatizing reagent for gas chromatographic determination of anions
Journal of Chromatography; Vol. 346; p. 215-225; 1985

[Fun86] Funazo, K.; Tanaka, M.; Morita, K.; Kamino, M.; Shono, T.
Pentafluorobenzyl p-Toluenesulphonate as a new derivatizing reagent for electron-capture gas chromatographic determination of trace inorganic anions
Journal of Chromatography; Vol. 354; p. 259-267; 1986

[Gar83] Garland, T. R.; Cataldo, D. A.; Mc Fadden, K. M.;Schreckhise, R. G.; Wildung, R. E.
Comparative behaviour of Technetium-99 and Iodine-129, I-127 and Cs-137 in the environment adjecent to a fuels reprocessing facility
Health Physics; Vol. 44(6); p. 658-662; 1983

[Gil86] Gilsbach, W.
Gaschromatographische Bestimmung von Monohalogenessigsäuren in Bier und weinhaltigen Getränken
Deutsche Lebensmittelrundschau; Vol. 82(4); p. 107-111; 1986

[Göt90] Göttel, K.
persönliche Mitteilung, Juni 1990

[Gra67] Graham, E.; Ellis, R.
Chemical environment of plant roots as a factor in the uptake of radio nuclides by plants
Final summary report; Missouri Univ.; Columbia, (1967); TID-23955

[Gry74] Grys; S.
The gas liquid chromatographic determination of inorganic iodine, iodide and tightly bound iodine in milk
Journal of Chromatography; Vol. 100; p. 43-48; 1974

[Gyu84] Gyul'akhmedev, A. N.; Agaev, N. A.; Khalilova, A. A.
Effects of iodine and selenium on the yield and quality of grapes in the Khanlar Region (Lesser Kaukasus) of the Azerbaidzhan SSR
Dokl. Akad. Nauk Az. SSR; Vol. 40(6); p. 56-60; 1984

[Hag42] Hagemann, R. H.; Hodge, E. S.; Hargue, J. S.
Effect of potassium-iodide on the ascorbic acid content and growth of tomato plants
Plant Physiology; Vol. 17; p. 465-472; 1942

[Hai89a] Haisch, A.; Capriel, P.; Stärk, H.
Boden-Pflanzen-Transfer des Iod - Transferfaktoren für verschiedene Pflanzen
Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung; p. 10-12; März 1989

[Hai89b] Haisch, A.; Schüttelkopf, H.
unveröffentlichtes Gutachten, 1989

[Han86] Handl, J. et al.
Bestandsaufnahme und Transfer von I-129 in der Nahrungskette und Spaltprodukt-Transfer auf dem Weide-Kuh-Milch-Pfad nach dem Tschernobyl-Unfall
Niedersächsisches Institut für Radioökologie an der Universität von Hannover, 1986;
mf NIR-2/86

[Hei90] Heinrichs, H.; Herrmann, A. G.
Praktikum der Analytischen Geochemie; Kap. 13 Aufschlüsse; p.312-329
Springer Verlag Berlin Heidelberg; 1990

[Hen38] Hennig, K.; Villforth, F.
Spurenelemente in Most und Wein
Vorratspflege und Lebensmittelforschung; Vol. 1(10); p.563-592; 1939

[Int87] Interesse, S.; Allogio, V.; Lamparelli, F.; D'Avella, G.
Determination of halides by ion-selective electrodes
Food Chemistry; Vol. 25; p. 269-278; 1987

[Iva83] Ivanov, G. M.; Efimov, M. V.; Buinova, M. G.; Mironova, S. D.; Batomunkueva, B. Z.; Boikov, T. G.
Role of nutrients in the development of crop productivity
Genezis Plodorodie Pochv Zapadn. Zabaik.; p. 128-135; 1983

[Jan89] Janik, D.; Macler, B.; Thorstenson, Y.; Sauer, R.; McElroy, R. D.
Effects of iodine disinfection on higher plant
Adv. Space Res.; Vol. 9; No. 8; p. 117-120; 1989

[Kab84] Kabata-Penidas, A.; Penidas, H. K. (ed.)
Trace elements in soils and plants
p. 219-222; CRC Press, Inc.,Boca Raton, Florida; 1984

[Kas84] Kashin, V. K.
Effects of forms and doses of iodine compounds on yield and iodine accumulation by oats
Agrokhimiya; Vol. 8; p. 101-107; 1984

[Kas82] Kasparov, S. V.
Behaviour of humic compounds of iodine in the soil-plant-system
VINITI; Vol. 286; No. 83; p. 59-61; 1982

[Kna69] Knapp, G.; Spitzky, H.
Untersuchungen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen für die katalytische Iodwirkung auf das System Ce(IV)-Arsenige Säure (eine modifizierte Sandell-Kolthoff-Reaktion)
Talanta, Vol. 16; p. 1353-1360; 1969

[Knä70] Knälmann, M.
Concentration dependence of iodide sorption in various soils
Atomkernenergie, 16, p. 247-252, (1970)
BNWL-tr-236

[Mag82] Magomedova, L. A.; Tagirbekova, N. S.
Iodine in plants of the basic phytocenoses of the Tersko-Kumski and Tersko-Sulakski lowland
Mikroelem. Rast. Ravoninnoi Zony Dagestana; p. 74-88; 1982

[Mar88] Marr, I. L.; Cresser, M. S.; Ottendorfer, L. J.
Umweltanalytik
Georg Thieme Verlag, Stuttgart; 1988

[Mat73] Matthes, W.; Kiss, T.; Stoeppler, M.
Zur Iodbestimmung im Nanogrammbereich nach der Sandell-Kolthoff-Reaktion
Anal. Chem.; Vol. 267; p. 89-95; 1973

[Mat78] Matthes, W.; Flucht, R.; Stoeppler, M.
Automatisierung eines Verfahrens zur Iodbestimmung in Pflanzen- und Filterproben
Fresenius Z. Anal. Chem.; Vol. 291; p. 217-220; 1978

[Mat86] Matsumura, T.; Matsuoka, Y.; Shiratori, K.
Pear leaf damage occured in the fields near a iodine refinery. II. Iodine pollution by use of arraged ported pear trees
Taika Osen Gakkaishi; Vol. 21; No. 1; p.24-28; 1986

[Mit90] Mitsuhashi, T.; Kaneda, Y.
Gas chromatographic determination of total iodine in foods
J. Assoc. Off. Anal. Chem.; Vol 73, No. 5; 1990

[Mur90] Muramatsu, Y.; Uchida, S.; Sriyotha, P.; Sriyota, K.
Some considerations on the sorption and desorption phenomena of iodide and iodate on soil
Water, Air and Soil Pollution, Vol 49, p.125-138, (1990)

[Nec88] Neck, C.
Der Transfer von stabilem Iod über den Weide-Kuh-Milch-Pfad
Dissertation an der Universität Karlsruhe; 1988

[New51] Newton, H. P.; Toth, S. J.
Iodine content of some soils and plants of New Jersey
Soil Science; Vol. 71; p. 175-179; 1951

[Nie85] Niedersächsisches Institut für Radioökologie
Translokation von I-129 auf dem Weide - Kuh - Milch -Pfad
Jahresbericht des Niedersächsischen Instituts für Radioökologie an der Universität Hannover, p. 51-65; 1985

[Nie86] Niedersächsisches Institut für Radioökologie
Verlagerung von Spaltprodukten aus dem Trschernobyl-Fallout im Boden
Jahresbericht des Niedersächsischen Instituts für Radioökologie an der Universität Hannover, p. 61-66 1986

[Nul82] Nultsch, W.
Allgemeine Botanik
Thieme Verlag Stuttgart; 7. Auflage; 1982

[Ori82] Orion Research
Instruction Manual, halide electrodes
1982

[Pen90] Pennington, J. A. T.; Young, B.
Iron, Zinc, Copper, Selenium, and Iodine in Foods from the United States Total Diet Study
Journal of Food Composition and Analysis; Vol. 3; p. 166-184; 1990

[Ran75] Rancom, D.
Contamination of soils. Part 2. Behaviour of radioactive ions in unsaturated soils after wet disposal into limited surface
Centre d'Études Nucleaire de Cadarache; 1975
CEA-R-3635(2)

[Rys82a] Rysina, T. V.; Kasparov, S. V.
Transformation of iodoorganic compounds in relation to conditions of the exposure of radioiodine in soils
VINITI; Vol. 286; No. 83; p. 110-112; 1982

[Rys82b] Rysina, T. V.; Ryzhova, I. M.
Relations between iodine uptake by forages from air and soil
VINITI; Vol. 286; No. 83; p. 113-115; 1982

[Sal78] Salisbury, F. B.; Ross, C. W.
Plant Physiology
Wadsworth Publishing Company, Inc., Belmont, California; 1978

[San37] Sandell, E. B.; Kolthoff, I. M.
Micro determination of Iodine by a catalytic method
Microchimica Acta; Vol. 1; p. 9-25; 1937

[Sch07] Scholl, R. Matthaipoulos, B.
Synthese von Iodaceton
W. W. Ewlampierw; Vol. 62; p. 2388; 1907

[Sch78] Schnitzer, M.
Humic substances : Chemistry and Reactions
In: M. Schnitzer and S. Khan (ed.) Soil organic matter.
Elsevier North Holland, Inc. New York; p. 1-64; 1978

[Sch82] Schüttelkopf, H.; Pimpl, M.
Radioecological studies on plutonium and iodine-129 in the surroundings of the Karlsruhe reprocessing plant
Proceedings of Environmental Migration Of Long-Lived Radionuclides, IAEA-SM-257/100
International Atomic Energy Agency, Wien, 1982

[Sha67] Shacklette, H. T.; Cuthbert, M. E.
Iodine content of plant groups as influenced by variation in rock and soil type
United States Geological Society, Special Paper, No. 90; p. 30-46; 1967

[Sle91] Sleijkovec, Z.
persönliche Mitteilung; 1991

[Sou79] Souci, S. W.; Fachmann, W.; Kraut, H.
Die Zusammensetzung der Lebensmittel - Nährwerttabellen
Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft MBH, Stuttgart, 1979

[Stÿ88] Stijve, T.; Diserens, J. M.; Blake, C.
Rapid gas chromatography determination of inorganic Iodide in milk products and dietetic foods
Deutsche Lebensmittel Rundschau; Vol. 11; p. 341-344; 1988

[Tan82] Tanaka, M.; Funazo, K.; Hirashima, T.; Shono, T.
Ethylation of inorganic anions, Phenols and Carboxylic acids for gas chromatographic determination
Journal of Chromatography; Vol. 234; p. 373-379; 1982

[Tan87] Tanaka, M. Takigawa, H.; Yasaka, Y.; Shono, T.
Derivatization of inorganic anions with Pentafluorobenzyl Methansulphonate for gas chromatography
Journal of Chromatography; Vol. 404; p. 175-182; 1987

[Tan88] Tanaka, M.; Yasaka, Y.; Kamino, M.; Shono, T.; Funazo, K.; Wu, H.
Polymeric Pentafluorbenzylating reagent for gas chromatography of inorganic anions with electron-capture detection
Journal of Chromatography; Vol. 438; p. 253-261; 1988

[Ten70] Tensho, K., Yeh, K. L.
Soil Sci. Plant Nutr.; Tokyo; Vol. 16(30); 1970

[Ubu84] Ubugunow, L.; Kashin, V. K.
Effect of long-term irrigation on the distribution of iodine in chestnut soils in Buryatia (USSR)
Ser. Biol. Nauk; Vol. 2; p. 63-66; 1984

[Und77] Underwood, E. J.
Trace Elements in Human and Animal Nutrition
Academic Press, New York, San Francisco, London; 4. Ausg.; 1977

[Vin59] Vinogradov, A. P.
The Geochemistry of Rare and Dispersed Chemical Elements in Soils
2nd Edition; Consultants Bureau, New York, 1959

[Wat70] Watanabe, I.; Tensho, K.
Further study on iodine toxicity in relation to "Reclamation Akagare" disease of lowland rice
Soil Science and Plant Nutrition; Vol. 16(5); 1970

[Wen82] Wenlock, R. W.; Buss, D. H.; Moxon, R. E.; Buntung, N. G.
Trace nutrients, 4. Iodine in British food
Br. J. Nutr.; Vol 47; p. 381; 1982

[Whi78] Whitehead, D. C.
Iodine in soil profiles in relation to iron and aluminium oxides and organic matter
Journal of Soil Science; Vol. 29; p. 88-94; 1978

[Wil85] Wildung, R. E.; Cataldo, D. A.; Garland, T. R.
Volatilization of iodine from soils and plants
Pacific Northwest Laboratory; Richland, Washington; USA; 1985
Conf-850473-5, Oxford, UK, 16 Apr. 1985

[Wu85] Wu, H.; Lin, S.; Funazo, K.; Tanaka, M.; Shono, T.
Trace determination of iodide by derivatization and electron-capture gas chromatography
Fresenius Z. Anal. Chem.; Vol 322; p. 409-412; 1985

[Yas89] Yasaka, Y.;Tanaka, M.; Funazo, K.; Shono, T.
Polymeric Pentafluorbenzylating reagent for gas chromatography of inorganic anions
Chemistry Express; Vol. 4(11); p. 701-704; 1989

[Zim82] Zimmermann, M.
Photometrische Metall- und Wasseranalysen; B-b 10(61)
Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft; Stuttgart; 3. Auflage; 1974

Anhang

1 Arbeitsvorschrift für den Schmelzaufschluß von Boden- und Pflanzenproben

Geräte und Reagenzien:

Nickeltiegel, 25 ml Inhalt,
Nickeltiegel, 100 ml Inhalt, ersatzweise Porzellantiegel 100 ml Inhalt,
Muffelofen, regelbar bis ca. 800 °C,
Exsikkator mit Blaugel als Trockenmittel,
Einwegspritzen,
Minisart-Filter, 0,45 μm Porengröße,
Ultraschallbad,

Natriumcarbonat, p. a., Merck,
Kaliumcarbonat, p. a., Merck,
Magnesiumoxid, p. a., Fluka,
Zur Herstellung der Schmelzmischung werden je 2 Teile Natrium- und Kaliumcarbonat mit einem Teil Magnesiumoxid in einer Scheibenschwingmühle feinst zermahlen,
Quarzsand, säuregereinigt und geglüht, Merck,
Ethanol, absolut, Roth,
Millipore-gereinigtes Wasser,
Schwefelsäure, suprapur, Merck,
I-123 Tracerlösung, wöchentlich frisch bezogen vom Kernforschungszentrum Karlsruhe, Hauptabteilung Zyklotron, Postfach 3640 Karlsruhe.

Vorgehen:

I-129

Für den Probenaufschluß werden ca. 10 g des fein zerkleinerten I-129 haltigen Pflanzenmaterials mit 9 g der Schmelzmischung und 200 mg Quarzsand in einem Mörser innigst verrieben. Eine bekannte Menge der Tracerlösung, nicht mehr als 100 μl, wird mit einer Pipette auf die Oberfläche der Mischung aufgetropft, Mörser und Inhalt werden übernacht in einem Exsikkator aufbewahrt. Nach dem Eintrocknen der Flüssigkeit wird der Inhalt des Mörsers erneut durchmischt und in einen 100 ml Nickeltiegel überführt. Mit 1 g der Schmelzmischung werden die im Mörser zurückgebliebenen Reste vermischt und als abschließende Schicht auf die Oberfläche der im Nickeltiegel befindlichen Mischung gegeben. Der Tiegel wird in einen auf 750 °C $\pm$ 25 °C vorgeheizten Muffelofen gegeben und darin für die Zeitdauer von 30 min geglüht. Nach dieser Zeit wird der Tiegel aus dem Ofen entfernt. Nach dem Abkühlen wird die Masse mit einem Glasstab zerstoßen, mit wenigen Tropfen Wasser befeuchtet und für eine weitere Stunde geglüht. Diese Prozedur wird so oft wiederholt, bis die verbleibende Schmelze weiß bis hellgrau erscheint.

Danach wird der Tiegel mit 50 ml Wasser gefüllt, mit 0,5 ml Ethanol versetzt und unter gelegentlichem Umrühren auf dem Sandbad für die Dauer von 2 Stunden bei 100 °C behalten, um ein Eindampfen zur Trockene zu vermeiden wird in regelmäßigen Abständen mit Wasser aufgefüllt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird die überstehende Lösung unter Nachspülen mit Wasser über ein Minisart-Filter

filtriert und ist nun einsatzbereit für den Toluolextraktionszyklus. Die Ausbeutenbestimmung erfolgt im Anschluß an den Toluolextraktionszyklus.

I-127

Für die Verarbeitung von Probenmengen von ca. 0,5 g, wie sie bei der Bestimmung von I-127 benötigt werden, werden Pflanzenproben mit 0,4 g der Schmelzmischung und 100 mg Quarzsand im Mörser vermischt, Bodenproben werden mit 0,9 g Schmelzmittel vermischt, ohne Quarzsandzugabe, und nach dem Auftropfen des Ausbeutentracers in einem Exsikkator aufbewahrt. Nach dem Eintrocknen der Flüssigkeit wird die Mischung in ein 25 ml Nickeltiegel überführt und mit 100 mg im Mörser zerriebener Schmelzmischung bedeckt. Der Tiegel wird in einen Muffelofen bei einer Temperatur von 750 °C $\pm$ 25 °C für die Zeitdauer von 30 min geglüht. Nach dem Abkühlen werden 25 ml Wasser und 100 μl Ethanol in den Tiegel gegeben, der Tiegel wird auf ein beheiztes Sandbad gestellt und der Schmelzkuchen wird durch Umrühren mit einem Glasstab dispergiert. Nun erfolgt eine quantitative Überführung der Lösung und des Schmelzkuchens unter Nachspülens mit Wasser in ein 100 ml Becherglas. Nach weiteren zwei Stunden in der Hitze und anschließendem Abkühlen wird die Lösung über ein Minisart-Filter in einen mit 2 ml 1 + 1 Schwefelsäure beschickten 50 ml Meßkolben filtriert. Aus der Lösung wird das entstandene Kohlendioxid durch eine Ultraschallbehandlung ausgetrieben. Der Meßkolben wird nach Abkühlen auf Zimmertemperatur bis zur Eichmarke aufgefüllt. Diese Lösung stellt die Analysenlösung dar.

Zur Ausbeutenbestimmung werden 10 ml der Lösung in ein Kunststoffvial gegeben und im NaI-Bohrlochdetektor gegen eine 100 % Probe gemessen. Eine genaue Beschreibung der Ausbeutenbestimmung mit I-123 befindet sich im Abschnitt 2.4.

2 Arbeitsvorschrift zur photometrischen Bestimmung von Iod

Geräte und Reagenzien:

Spektralphotometer
Kunststoffküvetten, d = 1 cm
Temperierbares Wasserbad

As_2O_3, suprapur, Johnson & Matthey,
$(NH_4)_2Ce(SO_4)_4.2H_2O$, p. a., Merck
2 M NaOH, p.a., Merck,
H_2SO_4, 98 %, suprapur, Merck,
1 M HCl, p.a. Merck,
Millipore-Wasser
NaI, p. a., Merck

Arsen-Reagenz:
100 mg As_2O_3 werden in 2 ml 2 M NaOH gelöst, mit 28 ml H_2SO_4, 98 %, und 20 ml 1 M HCl versetzt und zu 1 l mit Millipore-Wasser ergänzt.

Cer-Reagenz:
189 mg $(NH_4)_2Ce(SO_4)_4.2H_2O$ werden mit 0,5 ml H_2SO_4 konz. versetzt und mit Millipore-Wasser zu 100 ml ergänzt.

Vorgehen

Pro Probe werden 2 Kolben, bezeichnet mit Pr und PrZ, mit 4,0 ml der Probenlösung gefüllt. Ist die Lösung zu konzentriert, so wird nur eine kleinere Menge der Analysenlösung genommen und die Lösung mit Wasser zu 4,0 ml ergänzt. Zu Kolben PrZ werden 25 μl der NaI-Zugabelösung gegeben (entspr. 2,5 ng Iod absolut), nach Zugabe von 5 ml des Arsenreagenz werden die Kolben in ein Wasserbad auf 40 °C erwärmt. Gleichzeitig wird die Cerlösung auf diese Temperatur erwärmt. Nach einer Zeit von 30 Minuten werden in die Kolben je 1,0 ml des Cer-Reagenzes gegeben und kräftig umgeschüttelt. 19,5 min nach der Zugabe der Cerlösung werden ca. 3 ml der Reaktionslösung in eine Küvette gegeben und diese in den Strahlengang des Photometers gestellt. Der Extinktionswert wird bei einer Wellenlänge von 340 nm genau 20 min nach der Cerzugabe abgelesen und notiert. 59,5 min nach Cerzugabe wird eine weitere Probe der Reaktionslösung genommen, der Extinktionswert wird 60 min nach Cerzugabe abgelesen. Auf diese Weise verfährt man mit allen Ansätzen, wobei es zweckmäßig ist, die Proben in einem Abstand von je einer Minute mit der Cerlösung zu beschicken, sodaß auch die Extinktionsmessungen im Minutentakt nacheinander durchgeführt werden können. Um den Anteil der Reaktion berücksichtigen zu können, der auch ohne eine Anwesenheit von Iod in Erscheinung tritt, wird ein Blindwert ermittelt. Dazu wird anstelle von 4,0 ml Probenlösung 4,0 ml Wasser verwendet. Pro Charge werden mindestens 2 Blindwerte mit angesetzt.

Der Einsatz von Wasser als Blindwert ist nur dann zulässig, wenn in einem Vorversuch nachgewiesen wurde, daß ein Aufschluß des Schmelzmittels gegenüber Wasser keine erhöhte katalytische Wirksamkeit auf die Cer-Arsenit-Reaktion ausübt. Sollte dies doch der Fall sein, so ist die entsprechend verdünnte Lösung des Schmelzaufschlusses als Blindprobe zu verwenden.

Berechnung der Analysenergebnisse

Die Berechnung erfolgt nach folgender Formel:

$$G = \frac{(A-B)}{(C-A)} * Z * \frac{1000}{EW} * \frac{V_{auf}}{V_a * \eta_{chem}}$$

Mit:

G: Gehalt an I in ng / g Probe ,

$A = \lg(Ext_{Pr,t1}) - \lg(Ext_{Pr,t2})$,

$B = \lg(Ext_{Bl,t1}) - \lg(Ext_{Bl,t2})$,

$C = \lg(Ext_{PrZ,t1}) - \lg(Ext_{PrZ,t2})$,

$Ext_{Pr,t1}$: Extinktion der Probe, zur Zeit t1,

Bl : Blindwert ,

PrZ : Probe + Zugabe ,

Z : Zugabe an Iodid in ng ,

EW: Probeneinwaage in mg ,

V_{auf} : Volumen der aufgefüllten Probenlösung ,

V_a : Abpipettiertes Volumen der Probenlösung ,

η_{chem}: Chemische Ausbeute .

3 Arbeitsvorschrift für die gaschromatographische Bestimmung von Iod in Wein

Geräte und Reagenzien:

Temperierbares Schüttelwasserbad,
Schüttelmaschine,
Gaschromatograph,

Dimethylsulfat, p. a., Fluka,
Natronlauge, 2 molar, Merck,
Schwefelsäure, konzentriert, suprapur, Merck,
Metyliodid, p. a., Fluka,
Natriumiodid, p. a., Fluka,
Natriumsulfit, p. a., Merck,
Natriumsulfat, wasserfrei, p. a., Merck,
Millipore-Wasser,
I-123 Tracerlösung, wöchentlich frisch bezogen vom Kernforschungszentrum Karlsruhe, Hauptabteilung Zyklotron, Postfach 3640 Karlsruhe.

Vorgehen:

100 ml Wein werden in einen 200 ml Erlenmeyerkolben mit Schliff gegeben, mit 8 ml 2 M NaOH, 300 mg Na_2SO_3 und I-123 Tracerlösung versetzt. Diese Mischung wird 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach Beendigung der Siedezeit werden ca. 10 ml Millipore-Wasser durch den Kühler zur Lösung gegeben und der Kolben abgenommen. Der Inhalt des Kolbens wird in eine Abdampfschale gegeben und auf dem Sandbad bis zu einem Volumen von ca. 15 ml eingeengt.

Für die Derivatisierung wird die eingeengte Lösung unter Nachspülen mit wenig Millipore-Wasser in ein dunkles, dicht verschließbares Glasgefäß gegeben, auf einen pH-Wert von 7 gebracht und mit 0,5 ml Dimethylsulfat versetzt. Das Gefäß wird sofort verschlossen und 30 s kräftig geschüttelt, danach wird es in ein auf 70 °C temperiertes Schüttelbad gestellt und ständig in Bewegung gehalten. Nach 20 min wird das Gefäß zum Abkühlen in ein Eisbad gestellt. Nach dem Abkühlen werden 3,0 ml Toluol zugegeben und das gebildete CH_3-I wird durch ein 10 minütiges Schütteln extrahiert. Nach Trennung der Phasen, eventuell durch Zentrifugieren, wird ein Aliquot der organischen Phase mit der Pipette abgenommen und in ein Probefläschen gegeben, welches Natriumsulfat enthält. In diesem Extrakt wird mit Hilfe des vorher zugegebenen Ausbeutentracers die chemische Ausbeute der Derivatisierung bestimmt. Für die gaschromatographische Trennung werden 3 μl des Toluolextraktes in den Einspritzblock des Gaschromatographen gegeben und der Trennung unterworfen.

Die Berechnung des Iodgehaltes im Wein erfolgt mit Hilfe einer auf gleicher Weise mit Iodid erstellten Kalibrierkurve.

4 Radiochemische Reinigung und Messung von I-129 am Flüssigszintillationsspektrometer LKB Quantulus 1 220

Reagenzien:

H_2SO_4, 98 %., Merck;
Toluol, p. a., Merck;
I^--Trägerlösung, 30 mg I^- / ml;
gesättigte $FeCl_3$-Lösung, p. a., Merck;
0,1 M H_2SO_4;
0,05 M NaF;
Na_2SO_3, Merck;
Szintillationscocktail, Quickszint 401.

Vorgehen:

Die nach dem Probenaufschluß (siehe Anhang Nr. 1) vorliegende Lösung wird in einen 100 ml Schütteltrichter gegeben und mit 1,0 ml I^--Trägerlösung versetzt. Anschließend werden 40 ml Toluol zugegeben und zur Oxidation des in der Lösung vorhandenen Iodides zu Iod wird die Lösung mit konzentrierter H_2SO_4 bis zu einem pH-Wert von 1 an. Zur Erzielung einer vollständigen Oxidation werden 6 ml $FeCl_3$-Lösung zugesetzt.

Durch ein einminütiges Schütteln geht das Iod unter Rotfärbung in die organische Phase über. Nach Verwerfen der wässrigen Phase wird die Lösung jeweils eine halbe Minute der Reihe nach mit 20 ml 0,1 M H_2SO_4, 20 ml H2O dest, 20 ml 0,05 M NaF und zweimal mit Millipore-Wasser gewaschen.

Zur Rückextraktion des Iods in die wässrige Phase werden 300 mg Na_2SO_3 in 8 ml Millipore-Wasser gelöst. In zwei Extraktionsschritten (5 ml und 3 ml) wird das Iod zu Iodid reduziert und durch ein einminütiges Schütteln in die wässrige Phase überführt. Die wässrige Phase wird in ein Szintillationsvial gefüllt und mit 4 ml Szintillationscocktail gemischt.

Die Ausbeutenbestimmung erfolgt durch Messung des zu Beginn der Analyse zugesetzten Ausbeutentracers am Bohrloch gegen eine 100 % Probe, siehe dazu Abschnitt 2.4.

Messung der Aktivität von I-129 im Quantulus

Zur Bestimmung der Aktivität am Quantulus wird die Probe nach dem Abklingen des I-123 in die Probenhalterung der Flüssigszintillationsspektrometers gegeben. Während einer Meßzeit von 600 Minuten wird ein Probenspektrum aufgenommen, welches mit Hilfe eines angeschlossenen Rechners ausgewertet wird.

Um Störungen durch Quencheffekte zu berücksichtigen wird quenchabhängig eine Reihe von

Nulleffektsspektren aufgenommen, sodaß individuell für jeden Probenquenchgrad ein Nulleffektsspektrum eingelesen und abgezogen werden kann. Zur Berechnung der Aktivität an I-129 in der Probe, des Fehlers und der Nachweisgrenze wurde das nachstehende Computerprogramm erstellt und angewendet.

```
PROGRAM IODRECH (input, output);

{***Dieses Programm berechnet die Aktivität an I-129 in Boden-
und Pflanzenproben mit den dazugehörigen statistischen Daten***}

VAR

    ca, fca, physw, fphysw, konz, konzt, konzf, fkonz, nwg  :REAL;
    prn : CHAR;  prart: CHAR;
    tg, fg, pre, exvol, anvol, faktor: REAL;
    cbp, cb1, cb2, ne, cqp, cqo, md, sqp: REAL;
    dsqp, dcqp, dcqo, dcqb, dcbp, dcbo, dcb1, dcb2: REAL;
    dca, dphysw: REAL;
    ir, nur: REAL;
    q1, q2, q3, q4, q5, q6, q7, q8: REAL;
    g, h, i, j: REAL;
    fdca: REAL;
    name: STRING;
    f: TEXT     ;
    antwort1 :CHAR ;
    antwort2 :CHAR ;
    antwort1ord : INTEGER;
    antwort2ord : INTEGER;


CONST
    a=-7.22884e-4;
    b=1.137361;
    c=-354.7137;



BEGIN

assign (f,'lpt1');
rewrite (f);


antwort1ord:=5;
antwort2ord:=2;

WHILE antwort1ord <> 9  DO
BEGIN
    WHILE antwort2ord <> 9 DO
    BEGIN
{**************EINGABE DER DATEN ZUR PROBENAUFARBEITUNG********************}


        writeln ('Geben Sie die Probenart ein, B für Boden, P für Pflanzen');
        writeln ('oder W für Wasser');
        readln (prart);
        writeln ('Bezeichnung der Probe?');
        readln (name);
        writeln ('Trockengewicht in g?');
        readln (tg);
        writeln ('Frischgewicht in g?');
        readln (fg);
        writeln ('Analysierte Probenmenge in g?');
```

```
        readln (pre);

    {**********EXTRA ABFRAGE BEI BODENPROBEN**********}

        if prart= 'b' then
        begin
            writeln ('Extraktionsvolumen?');
            read (exvol);
            writeln ('Analysierter Anteil davon?');
            read (anvol);
            faktor:= exvol/anvol;
        end;

        if prart <>'b' then  faktor:=1;


{**************EINGABE DER MESSDATEN*****************************}

        writeln;
        writeln;
        writeln ;
        writeln ('Nun die Angaben fr das Bohrloch und fr den Quantulus');
        writeln ;
        writeln ('Counts der Probe im Bohrloch?');

        read (cbp);
        writeln ('Counts der 100%-Probe 1. Messung?');
        read (cb1);
        writeln ('Counts der 100%-Probe 2. Messung?');
        read (cb2);
        writeln ('Counts der Nullprobe?');
        read (ne);
        writeln ('Messdauer im Quantulus in Minuten?');
        read (md);
        writeln ('Quenchparameter?');
        read (sqp);
        writeln ('Impulsrate im Quantulus?');
        read (ir);
        writeln ('Nullrate im Quantulus?');

        read (nur);

{****************BERECHNUNG DER AUSZUGEBENDEN DATEN****************}

        cqo    := nur*md;

        cqp    := ir*md;

        physw := a*sqr(sqp)+b*(sqp)+c ;

        dphysw := a*sqp + b;



        ca     := 200*(cbp-ne)/(cb1+cb2-2*ne);

        fca    :=ca/100;

        fphysw:=physw/100;

        konz   :=(cqp-cqo)/(fphysw*fca*md*60);
```

```
        dsqp:=sqp*0.07/100;
        dcqp:=sqrt(cqp);
        dcqo:=sqrt(cqo);
        dcbp:=sqrt(cbp);
        dcbo:=sqrt(ne);
        dcb1:=sqrt(cb1);
        dcb2:=sqrt(cb2);

        dca    :=sqrt((sqr(dcbp)/sqr(cbp))+((1/sqr(cb1+cb2-2*ne)))*(sqr(dcb1)+
         sqr(dcb2)
        +(sqr(2*cbp-cb1-cb2)*sqr(dcbo))/sqr(cbp-ne)));


        q1:=sqr(dcqp); q2:=sqr(cqp-cqo); q3:=sqr(dcqo); q4:=sqr(cqp-cqo);
        q5:=sqr(dphysw); q6:=sqr(physw); q7:=sqr(dca);




        g:= sqr(dcbp)/sqr(cbp-ne);
        h:= sqr(dcb1)/sqr(cb1+cb2-2*ne);
        i:= sqr(dcb2)/sqr(cb1+cb2-2*ne);

        j:= (1/sqr(cb1+cb2-2*ne))*sqr(-200*(cb1+cb2-2*ne)+400*(cbp-ne))*
        sqr(dcbo)/(sqr(200)*sqr(cbp-ne));


        fdca:=  0.02;


        fkonz :=(sqrt(q1/q2+q3/q4+q5/q6+q7/sqr(ca)))*300;

        konzt :=konz*1000*faktor/pre;

        konzf :=konzt*tg/fg;

        nwg   :=3*(fkonz*konzt/100);



{*********************AUSGABE DER DATEN*************************}
        writeln ('Messwerte fr die Probe  ',name);
        writeln ;
        writeln ('Trockengewicht in g:                    ',tg:2:2);
        writeln ('Frischgewicht in g:                     ',fg:2:2);
        writeln ('Analysierte Probenmenge in g:           ',pre:2:2);
        writeln ('Counts der Probe im Bohrloch:           ',cbp:2:0);
        writeln ('Counts der 1. 100 % Probe:              ',cb1:2:0);
        writeln ('Counts der 2. 100 % Probe:              ',cb2:2:0);
        writeln ('Counts der Nullprobe:                   ',ne:2:0);
        writeln ('Messdauer im Quantulus in Minuten:      ',md:2:2);
        writeln ('Quench:                                 ',sqp:2:2);
        writeln ('Impulsrate im Quantulus:                ',ir:2:2);
        writeln ('Nullrate im Quantulus:                  ',nur:2:2);
        writeln ;
        writeln ;

        writeln('Sind alle Eingaben richtig? (9/0) eingeben)');
        readln (antwort2ord);

    end;
    antwort2ord:=2;

    writeln (f,'Messwerte fr die Probe  ',name);
```

```
    writeln(f);
    writeln (f,'Trockengewicht in g:                    ',tg:2:2);
    writeln (f,'Frischgewicht in g:                     ',fg:2:2);
    writeln (f,'Analysierte Probenmenge in g:           ',pre:2:2);
    writeln (f,'Counts der Probe im Bohrloch:           ',cbp:2:0);
    writeln (f,'Counts der 1. 100 % Probe:              ',cb1:2:0);
    writeln (f,'Counts der 2. 100 % Probe:              ',cb2:2:0);
    writeln (f,'Counts der Nullprobe:                   ',ne:2:0);
    writeln (f,'Messdauer im Quantulus in Minuten:      ',md:2:2);
    writeln (f,'Quench:                                 ',sqp:2:2);
    writeln (f,'Impulsrate im Quantulus:                ',ir:2:2);
    writeln (f,'Nullrate im Quantulus:                  ',nur:2:2);
    writeln (f);
    writeln (f);


    writeln (f,'Hier die Ergebnisse fr die Probe  ',name);
    writeln (f,'-----------------------------------------');
    writeln (f);
    writeln (f,'Chemische Ausbeute in %:                ',ca:2:2);
    writeln (f,'Fehler der chem. Ausbeute in %:         ',dca:2:2);
    writeln (f,'physikalischer Wirkungsgrad in %:       ',physw:2:2);
    writeln (f,'Fehler des phys. Wirkungsgrades in %:   ',dphysw:2:2);
    writeln (f,'Aktivitt J-129 in mBq/g trocken:       ',konzt:4:2);
    writeln (f,'Aktivitt J-129 in mBq/g frisch:        ',konzf:4:2);
    writeln (f,'Die Nachweisgrenze  in mBq/g trocken:   ',nwg:4:2);
    writeln (f,'3-Sigma-Fehler der Analyse in rel %:    ',fkonz:4:2);
    writeln (f);
    writeln (f);
    writeln (f);
    writeln ('Weitere Berechnungen gewnscht (1 eingeben) ? oder ');
    writeln ('Berechnung beenden (9 eingeben)');

    readln (antwort1ord);

end;



close (f);
end.
```

5 Daten zu den Abbildungen

Abb. 4 : Kalibrierkurve für die Bestimmung von Iod nach der DEV-Methode

lfd. Nr.	ng I / ml Probenlösung	Extinktion der Probenlösung
1	0	1,949
2	5	1,388
3	10	1,020
4	15	0,754
5	30	0,324
6	50	0,117

Abb. 5 : Kalibrierkurve für die Bestimmung von Iod, logarithmische Auftragung der Extinktionswerte

lfd. Nr.	ng I / ml Probenlösung	log (Ext)
1	0	0,2898
2	5	0,1424
3	10	0,0086
4	15	-0,1226
5	30	-0,4895
6	50	-0,9318

Abb. 6 : Kalibrierkurve für die Bestimmung von Iod nach dem Verfahren von R. Fuge

lfd. Nr.	ng I / ml	log (Ext)
1	0	0,2905
2	0,8	0,2871
3	2	0,2702
4	4	0,2425
5	8	0,1741
6	20	-0,1911
7	30	-0,5258
8	40	-0,8962

Abb. 7 : Kalibrierkurve für die Bestimmung von Iod nach der Methode von B. Belling

lfd. Nr.	ng I / ml	lg(Ext(t1))-lg(Ext(t2))
1	0	0,028
2	0,25	0,05
3	0,5	0,068
4	1,25	0,133
5	2,5	0,24
6	3,75	0,362

Abb. 8 : Der Einfluß von Mangan auf die photometrische Bestimmung von Iod

lfd. Nr.	µg Mn / ml Probenlösung	log (Ext)
1	0	0,2774
2	0,5	0,2676
3	1,5	0,2669
4	15	0,2509
5	50	0,2055
6	150	0,1255

Abb. 9 : Der Einfluß von Bromid auf die photometrische Bestimmung von Iod

lfd. Nr.	µg Br / ml Probenlösung	log (Ext)
1	0	0,2690
2	0,015	0,2742
3	0,05	0,2723
4	0,15	0,2728
5	0,5	0,2737
6	1,5	0,2617
7	5,0	0,2667
8	15	0,2665
9	50	0,2610
10	500	0,2641

Abb. 10 : Der Einfluß von Bromid und Mangan auf die photometrische Bestimmung von Iod

lfd. Nr.	µg Mn / ml Probenlösung	log (Ext) , 1,5 µg I / ml	log (Ext) , ohne Bromid
1	0	0,2774	0,2774
2	0,015	0,2772	
3	0,05	0,2762	
4	0,15	0,2737	
5	0,5	0,2704	0,2676
6	1,5	0,2570	0,2669
7	5,0	0,2167	
8	15	0,1474	0,2509
9	50		0,2055
10	500		0,1255

Abb. 11 : Der Einfluß von Kaliumsulfat auf die photometrische Bestimmung von Iod

lfd. Nr.	mg K2SO4 / ml Probenlösung	log (Ext)
1	0	0,2753
2	0,05	0,2772
3	0,15	0,2732
4	0,5	0,2751
5	1,5	0,2790
6	5	0,2702
7	15,0	0,2723

Abb. 12 : Der Einfluß von Ru auf die photometrische Bestimmung von Iod

lfd. Nr.	ng Ru / ml Probenlösung	log (Ext)
1	0	0,2610
2	0,2	0,2728
3	0,6	0,2716
4	2	0,2718
5	6	0,2596
6	20	0,2541

Abb. 13 : Der Einfluß von Pt auf die photometrische Bestimmung von Iod

lfd. Nr.	µg Pt / ml Probenlösung	log (Ext)
1	0	0,2625
2	0,25	0,2393
3	0,625	0,2044
4	25	0,2230
5	75	0,2903
6	250	0,2370
7	500	0,3168

Abb. 14 Einfluß von Mn2+ auf die photometrische Bestimmung von Iod (Belling)

lfd. Nr.	µg Mn2+ / ml	lg(Ext(t1))-lg(Ext(t2))
1	0	0,028
2	2,5	0,204
3	7,5	0,256
4	25	0,321
5	75	0,375
6	250	0,39

Abb. 15 Einfluß von Br- auf die photometrische Bestimmung von Iod (Belling)

lfd. Nr.	µg Br- / ml	lg(Ext(t1))-lg(Ext(t2))
1	0,25	0,032
2	0,75	0,032
3	2,5	0,032
4	7,5	0,032
5	25	0,031
6	75	0,032
7	250	0,051
8	750	0,071
9	2500	0,182
10	7500	0,621

Abb. 16 Einfluß von SO42- auf die photometrische Bestimmung von Iod (Belling)

lfd. Nr.	mg SO42- / ml	lg(Ext(t1))-lg(Ext(t2))
1	0	0,032
2	0,25	0,034
3	0,75	0,032
4	2,5	0,032
5	7,5	0,032
6	25	0,032

Abb. 17 Einfluß von Ru auf die photometrische Bestimmung von Iod (Belling)

lfd. Nr.	ng Ru / ml	lg(Ext(t1))-lg(Ext(t2))
1	0	0,032
2	0,025	0,032
3	0,075	0,032
4	0,25	0,032
5	0,75	0,084
6	2,5	0,194
7	7,5	0,388

Abb. 18 : Abnahme der Extinktion der Probenlösung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

lfd. Nr.	Reaktions-zeit in min	0 µg I / ml	0,008 µg I / ml	0,02 µg I / ml	0,04 µg I / ml
1	3	0,3751	0,2801	0,2284	0,1694
2	5	0,364	0,1884	0,0839	-0,0301
3	10	0,3381	0,0481	-0,1325	-0,3344
4	15	0,3126	-0,1232	-0,4134	-0,7352
5	20	0,2871	-0,1911	-0,5258	-0,8962

Abb. 19 : Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

		log(Ext)		
lfd. Nr.	ng I / ml	T = 25 °C	T = 30 °C	T = 35 °C
1	0	0,3199	0,2905	0,2365
2	0,8	0,3179	0,2871	0,2335
3	2	0,3069	0,2702	0,1196
4	4	0,2785	0,2425	0,1764
5	8	0,2225	0,1741	0,0648
6	20	-0,0334	-0,1911	-0,334
7	30	-0,2692	-0,5258	-0,752
8	40	-0,5421	0,8962	-1,1871

Abb. 20 : Kalibrierkurve, erhalten nach Reaktionsunterbrechung mit Fe2+ und SCN-

lfd. Nr.	ng I / ml	log(Ext)
1	0	-0,1267
2	0,8	-0,1379
3	2	-0,1500
4	4	-0,1643
5	8	-0,2321
6	20	-0,4921
7	30	-0,6615
8	40	-0,9208

Abb. 21 Kalibrierkurve für die Bestimmung von Iodid mit einer iodselektiven Elektrode

lfd. Nr.	ppm Iodid	Elektrodenpotential in mV
1	0,005	38,75
2	0,01	29,25
3	0,05	0,00
4	0,5	-58,50
5	5	-116,00

Abb. 22 Kalibrierkurven für die gaschromatographische Bestimmung von Iod

		Integratoreinheiten	
lfd. Nr.	µg I / 3 ml Toluol	Standard, verdünnt	Standard, aufgearbeitet
1	0	0	27.487
2	0,116	13.414	
3	0,2		
4	0,291	28.494	
5	0,5		80.182
6	0,581	60.654	
7	1		141.529
8	1,163	126.386	
9	2		234.008
10	2,326	252.518	
11	3,489	354.879	
12	5		553.464

Abb. 23 Chemische Ausbeute in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

lfd. Nr.	Derivatisierungstemperatur in °C	Chemische Ausbeute in %
1	24	57,95
2	38	76,25
3	54	78,25
4	74	76,20
5	84	76,20

Abb. 29 Zeitabhängigkeit des Transferfaktors für den Boden Jura

		Transferfaktor		
lfd. Nr.	Schnitt 1987	Jura Grundwasserstand 5	Jura Grundwasserstand 4	Jura Grundwasserstand 3
1	1.	0,015	0,015	0,049
2	2.	0,026	0,009	0,021
3	3.	0,014	0,011	0,016
4	4.	0,063	0,010	0,077
	Schnitt 1988			
5	0.	0,008	0,536	0,202
6	1.	0,007	0,053	0,064
7	2.	0,036	0,010	0,026
8	3.	0,004	0,005	0,027
	Schnitt 1989			
9	0.	0,215	0,112	0,215
10	1.	0,051	0,007	0,051
11	2.	0,080		0,080

Abb. 30 Zeitabhängigkeit des Transferfaktors für den Boden Kreide

		Transferfaktor		
lfd. Nr.	Schnitt 1987	Kreide Grundwasserstand 5	Kreide Grundwasserstand 4	Kreide Grundwasserstand 3
1	1.	0,031	0,028	0,007
2	2.	0,009	0,034	0,012
3	3.	0,008	0,007	0,010
4	4.	0,015	0,023	0,035
	Schnitt 1988			
5	0.	0,147	0,661	0,189
6	1.	0,022	0,166	0,102
7	2.	0,010	0,012	0,019
8	3.	0,004	0,009	0,007
	Schnitt 1989			
9	0.	0,090	0,184	0,453
10	1.	0,024	0,027	0,070
11	2.	0,006	0,006	0,080

Abb. 31 Zeitabhängigkeit des Transferfaktors für den Boden Urgestein

		Transferfaktor		
lfd. Nr.	Schnitt 1987	Urgestein Grundwasserstand 5	Urgestein Grundwasserstand 4	Urgestein Grundwasserstand 3
1	1.	0,096	0,042	0,063
2	2.	0,040	0,034	0,111
3	3.	0,049	0,027	0,048
4	4.	0,040	0,053	0,102
	Schnitt 1988			
5	0.	1,184	3,955	4,635
6	1.	0,108	0,297	1,863
7	2.	0,033	0,051	0,202
8	3.	0,041	0,027	0,077
	Schnitt 1989			
9	0.	0,209	0,209	1,433
10	1.	0,064	0,067	0,182
11	2.	0,058	0,058	0,108

Abb. 32 Vergleich der Transferfaktoren für I-127 und I-129, untersuchter Boden : Urgestein, Wasserstand 5

		Transferfaktor	
lfd. Nr.	Schnitt 1987	I-127	I-129
1	1.	0,096	0,226
2	2.	0,040	0,226
3	3.	0,049	0,282
4	4.	0,040	0,045
	Schnitt 1988		
5	0.	1,184	0,887
6	1.	0,108	0,206
7	2.	0,033	0,064
8	3.	0,041	0,036
	Schnitt 1989		
9	0.	0,209	0,579
10	1.	0,064	0,196
11	2.	0,058	0,064

Abb. 33 Zeitabhängigkeit der Transferfaktoren für I-127 und I-129, Böden : Spöck und Michaelsber

		Transferfaktoren	
lfd. Nr.	Schnitt 1990	Michaelsberg I-129	Michaelsberg I-127
1	1.	0,011	0,050
2	2.	0,010	0,047
3	3.	0,008	0,049
	Schnitt 1992		
4	0.	0,007	0,046
5	1.	0,005	0,054
6	2.	0,010	0,064

lfd. Nr.	Schnitt 1990	Spöck I-129	Spöck I-127
7	1.	0,106	0,308
8	2.	0,108	0,228
9	3.	0,063	0,263
	Schnitt 1992		
10	0.	0,079	0,348
11	1.	0,050	0,461
12	2.	0,169	0,387

Abb. 34 Keimfähigkeit von Samen in Abhängigkeit von der Iodidzugabe
Samenart: Radies

lfd. Nr.	Zusatz an Iodid in µg / g Boden	Anzahl der gekeimten Samen	
		Michaelsberg	Spöck
1	Kontrolle	19	16
2	2	18	16
3	5	18	15
4	10	14	15
5	20	16	17
6	50	19	15
7	100	19	14
8	200	16	14

Abb. 35 Keimfähigkeit von Samen in Abhängigkeit von der Iodidzugabe
Samenart: Spinat

lfd. Nr.	Zusatz an Iodid in µg / g Boden	Anzahl der gekeimten Samen	
		Michaelsberg	Spöck
1	Kontrolle	10	16
2	2	15	13
3	5	11	5
4	10	13	10
5	20	12	13
6	50	8	7
7	100	8	8
8	200	0	9

Abb. 36 : Keimfähigkeit von Samen in Abhängigkeit von der Iodidzugabe
Samenart: Bohnen

lfd. Nr.	Zusatz an Iodid in µg / g Boden	Anzahl der gekeimten Samen	
		Michaelsberg	Spöck
1	Kontrolle	15	19
2	2	12	13
3	5	12	3
4	10	10	9
5	20	12	11
6	50	5	6
7	100	1	4
8	200	3	5

Abb. 37 : Keimfähigkeit von Samen in Abhängigkeit von der Iodidzugabe
Samenart: Weizen

lfd. Nr.	Zusatz an Iodid in µg / g Boden	Anzahl der gekeimten Samen	
		Michaelsberg	Spöck
1	Kontrolle	15	11
2	2	14	14
3	5	17	13
4	10	13	11
5	20	13	12
6	50	12	12
7	100	10	10
8	200	10	7

Abb. 38 : Iodgehalt in Knoblauch in Abhängigkeit vom Iodidzusatz zum Boden

lfd. Nr.	Zusatz an Iodid in µg / g Boden	µg Iodid / g Trockensubstanz
1	0	0,289
2	2	0,380
3	5	0,313
4	10	1,622
5	20	1,431
6	50	3,152
7	100	6,071
8	200	14,104

Abb. 40 : Extraktion von I-129 in Abhängigkeit von der Extraktionszeit
Boden : Jura

Zeit in min	Anteil extrahierstes I in %		
	ClO4-	ClO4- + SO3(2-)	ClO4- + SO3(2-) + I-
1	2,78	14,6	17,4
3	2,83	16,52	19,66
10	4,42	17,17	12,49
30	4,77	19,7	19,67
100	2,38	24,3	28,19
300	5,72	25,45	29,52
1000	17,51	28,16	33,51

Abb. 41 : Extraktion von I-129 in Abhängigkeit von der Extraktionszeit
Boden : Kreide

Zeit in min	Anteil extrahierstes I in %		
	ClO4-	ClO4- + SO3(2-)	ClO4- + SO3(2-) + I-
1	2,45	8,72	6,07
3	3,24	10,13	6,6
10	3,23	10,65	6,65
30	3,08	12,17	10,02
100	13,04	13,19	11,94
300	3,22	16,75	16,84
1000	13,36	22,51	24,05

Abb. 42 : Extraktion von I-129 in Abhängigkeit von der Extraktionszeit
Boden : Urgestein

Zeit in min	Anteil extrahierstes I in %		
	ClO4-	ClO4- + SO3(2-)	ClO4- + SO3(2-) + I-
1			
3			
10	2,14	34,73	31,98
30	2,49	35,78	39,74
100	2,97	38,59	33,35
300	4,18	39,37	43,9
1000	5,97	39,86	38,79

Abb. 43 : Extraktion von I-129 mit steigender Konzentration an SO3(2-)

Zugesetze Menge an SO3(2-) in mg	mBq I-129 / g Boden
0,02	210,48
0,04	198,82
0,08	218,8
0,1	227,9
0,2	220,3
0,5	228,89
1	120,02
2	125,19

Abb. 44 : Extraktion von I-129 mit steigender Konzentration an I-

Zugesetze Menge an I- in mg	mBq I-129 / g Boden
30	196,64
100	204,88
300	181,69
1000	99,33

Abb. 45 : Tiefenprofil für I-129
Boden : Jura

lfd. Nr.	cm unterhalb der Bodenoberfläche	Mitte mBq / g Boden TS	Randbereich mBq / g Boden TS
1	0-10	220,4	272,7
2	10-20	62,3	231,5
3	20-30	49,5	29,8
4	30-40	21,4	12,2
5	40-50	3,1	8,7

Abb. 46 : Tiefenprofil für I-129
Boden : Kreide

lfd. Nr.	cm unterhalb der Bodenoberfläche	Mitte mBq / g Boden TS	Randbereich mBq / g Boden TS
1	0-10	392,4	343,2
2	10-20	142,5	375,3
3	20-30	49,5	84,5
4	30-40	11,3	9,3
5	40-50	7,3	8,2

Abb. 47 : Tiefenprofil für I-129
Boden : Urgestein

lfd. Nr.	cm unterhalb der Bodenoberfläche	Mitte mBq / g Boden TS	Randbereich mBq / g Boden TS
1	0-10	422,5	435,6
2	10-20	79,0	233,5
3	20-30	18,5	53,5
4	30-40	12,7	20,9
5	40-50	7,5	14,2
6	50-60	5,1	9,5

Abb. 48 : Die Auswaschraten für den Boden Jura

lfd. Nr.	aufsummierte Wassermenge in l	aufsummierte Aktivität in Bq		
		Jura Grundwasserstand 3	Jura Grundwasserstand 4	Jura Grundwasserstand 5
1	8,341	0,104		
2	9,617			0,038
3	10,950		0,191	
4	19,009	0,307		
5	19,174			0,139
6	21,423		0,414	
7	25,124			0,233
8	27,999	0,624		
9	29,372		0,570	
10	32,536			0,284
11	35,844			0,359
12	36,251	0,856		
13	37,012		0,639	
14	40,281			0,472
15	41,298	1,054		
16	41,708		1,284	
17	49,806		1,448	

Abb. 49 : Die Auswaschraten für den Boden Kreide

lfd. Nr.	aufsummierte Wassermenge in l	aufsummierte Aktivität in Bq		
		Kreide Grundwasserstand 3	Kreide Grundwasserstand 4	Kreide Grundwasserstand 5
1	5,542			0,094
2	8,823	0,125		
3	9,920		1,462	
4	13,466			0,270
5	15,799	0,445		
6	18,879		3,145	
7	21,822			0,385
8	24,843	1,146		
9	25,219		3,915	
10	30,027			0,587
11	32,955		4,755	
12	33,170	1,946		
13	33,198			1,122
14	34,835	2,110		
15	37,972		5,443	
16	39,040			1,366
17	42,858	2,671		
18	45,974		6,846	

Abb. 50 : Die Auswaschraten für den Boden Urgestein

lfd. Nr.	aufsummierte Wassermenge in l	aufsummierte Aktivität in Bq		
		Urgestein Grundwasserstand 3	Urgestein Grundwasserstand 4	Urgestein Grundwasserstand 5
1	9,388	0,772		
2	9,754			0,216
3	10,480		0,394	
4	19,051	2,980		
5	20,910		0,850	
6	22,858			0,922
7	28,213	5,664		
8	30,570		1,288	
9	31,660			1,123
10	35,898	7,884		
11	39,135		1,816	
12	40,233			1,258
13	42,810	11,425		
14	47,255		4,453	
15	48,071			2,790
16	51,813	16,130		
17	57,624			3,482
18	60,119		6,931	

Abb. 51 : Auswaschraten von verschiedenen Böden

lfd. Nr.	Boden	Grundwasserstand	Auswaschrate in Bq / l
1	Jura	3	0,040
2		4	0,033
3		5	0,013
4	Kreide	3	0,108
5		4	0,142
6		5	0,037
7	Urgestein	3	0,356
8		4	0,131
9		5	0,067

Abb. 52 : Vergleich der Auswaschraten von Gieß- und Flutwasser, geordnet nach Böden

lfd. Nr.	Boden	Grundwasserstand	Gießwasser	Flutwasser
			Auswaschrate in Bq / l	
1	Jura	3	0,040	0,034
2		4	0,033	0,027
3		5	0,013	0,134
4	Kreide	3	0,108	0,124
5		4	0,142	0,715
6		5	0,037	0,563
7	Urgestein	3	0,356	0,260
8		4	0,131	1,639
9		5	0,067	2,132

Abb. 53 : Mobilisierung von I-129 in Abhänigkeit des Bodens unter Wasser

Zeit in Tagen	Anteil an mobil isiertem Iod in %	
	Boden : Jura	Boden : Urgestein
1	2,72	2,35
5	3,73	12,85
12	18,00	23,71
26	24,43	36,38
54	37,43	54,91

Abb. 54 : Änderung des pH-Wertes des Bodens in Abhängigkeit von der Verweilzeit unter Wasser

Zeit in Tagen	pH-Wert	
	Boden : Jura	Boden : Urgestein
1	5,83	4,58
5	7,75	6,91
12	7,16	6,75
26	7,42	6,47
54	7,28	6,08

Abb. 55-58 : Anteil des extrahierbaren I-129 in Abhängigkeit von der Überflutungszeit
(Alle Werte in %)

Boden : Jura

Extraktionsmittel	nicht geflutet	2 Wochen geflutet	6 Wochen geflutet
NaClO4	11,4 ± 1,7	11,3 ± 1,8	28,2 ± 1,7
NaClO4 + Na2SO3	32,21 ± 2,5	29,4 ± 2,5	21,6 ± 2,5
NaClO4 + Na2SO3 + I	19,4 ± 3,3	11,6 ± 3,5	1,1 ± 3,5
NaOH	28,4 ± 4,7	34,5 ± 4,9	42,6 ± 4,8

Boden : Urgestein

Extraktionsmittel	nicht geflutet	2 Wochen geflutet	6 Wochen geflutet
NaClO4	11,0 ± 1,6	24,2 ± 2,1	30,1 ± 1,8
NaClO4 + Na2SO3	41,4 ± 2,4	31,7 ± 2,6	27,1 ± 2,4
NaClO4 + Na2SO3 + I	18,7 ± 3,2	14,3 ± 3,7	1,2 ± 3,4
NaOH	22,4 ± 4,5	22,7 ± 5,1	32,4 ± 4,8

Abb. 60 Exhalation von Iod durch Boden und Pflanzen, gemessen mit I-131

Versuch 1 : Exhalation von Iod durch den Boden, Boden geträgert mit 15 ppm I

Zeit in h	Exhalationsrate in %	rel. Fehler in %
141,0	0,036	1,2
173,5	0,038	1,8
197,5	0,043	2,1
265,0	0,067	2,1

Versuch 2 : Exhalation von Iod durch Pflanzen und Boden, Boden geträgert mit 15 ppm I

Zeit in h	Exhalationsrate in %	rel. Fehler in %
51,7	0,833	0,003
99,6	2,197	0,004
170,8	4,293	0,005

Versuch 3 : Exhalation von Iod durch den Boden, Boden ungeträgert

Zeit in h	Exhalationsrate in %	rel. Fehler in %
39,8	0,001	11,2
71,5	0,008	17,4
168,0	0,015	17,5

Versuch 4 : Exhalation von Iod durch Pflanzen und Boden, Boden ungeträgert

Zeit in h	Exhalationsrate in %	rel. Fehler in %
50,5	0,004	2,8
100,0	0,009	8,4
174,0	0,039	9,0
294,3	0,122	9,3