

KfK 3916
Februar 1986

Fixierung von radioaktivem Iod im Boden

**Teil 1:
Experimentelle Untersuchung an
Bodensäulen**

**Teil 2:
Kinetische Behandlung**

**H. Dertinger, A. Müller, K. Nagel, A. Riedl, S. Strack
Hauptabteilung Sicherheit
Institut für Datenverarbeitung in der Technik**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Hauptabteilung Sicherheit
Institut für Datenverarbeitung in der Technik

KfK 3916

Fixierung von radioaktivem Iod im Boden

Teil 1: Experimentelle Untersuchung an Bodensäulen

Teil 2: Kinetische Behandlung

H. Dertinger, A. Müller, K. Nagel, A. Riedl, S. Strack

**Abschlußbericht des von der EG (BIO-B-484-82-D) und vom PNS
geförderten Forschungsvorhabens:**

**Microbiological influences on the mobility of radionuclides
in soils and sediments**

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung: Teil 1

NaI-125-Lösungen wurden auf kleine, gepackte Bodensäulen (4 g Trockenmasse) aufgebracht. Zu unterschiedlichen Zeitpunkten (Säulenstandzeiten von 0,5 bis max. 550 h) wurde das Ausmaß der Radioiod-Fixierung durch Messung des mit deionisiertem Wasser extrahierbaren Anteils bestimmt. Unbehandeltes, aus humösen Bodenhorizonten entnommenes Bodenmaterial wurde mit autoklaviertem und autoklaviertem/wiederbeimpftem Boden verglichen.

Unbehandelter, in seinem natürlichen mikrobiellen Bewuchs unveränderter Boden zeigte in den ersten Stunden nach Versuchsbeginn eine sehr schnelle I-125-Immobilisierung, in deren Verlauf mehr als 90 % des aufgetragenen Iodids (100 µl einer $1,08 \cdot 10^{-7}$ M NaI-Lösung) fixiert wurden. Nachfolgend verlangsamte sich der Fixierungsprozeß, bis ca. 99 % des applizierten Iods in der Bodenmatrix gebunden waren und sich schließlich ein Gleichgewichtszustand zwischen fixiertem und löslichem Iod einstellte. Bei sterilisiertem Boden (20 min bei 121 °C, 1 bar Überdruck autoklaviert) war der anfängliche schnelle Fixierungsvorgang nicht zu beobachten, vielmehr nahm der Anteil an wasserlöslichen Iodverbindungen kontinuierlich ab. Um sterilisierten Boden mit Bodenmaterial, das zwar in gleicher Weise physikalisch vorbehandelt wurde, aber mikrobiologisch aktiv war, vergleichen zu können, wurde autoklavierter Boden mit Mikroorganismen, die aus einem wäßrigen Bodenextrakt abgetrennt worden waren, wiederbeimpft. Die für autoklavierten/wiederbeimpften Boden erzielte Fixierungskurve war in den ersten 50 h dem Kurvenverlauf für sterilen Boden sehr ähnlich. Danach setzte ein auffallend beschleunigter Fixierungsvorgang ein, der so lange anhielt, bis annähernd das gleiche Gleichgewichtsniveau wie im unbehandelten Boden erreicht war.

Fixation of radioiodine in soil

Part 1: Experimental investigations of soil columns

Summary

Solutions of NaI-125 were administered to small packed soil columns (4 g dry material). The fixation of the radioiodine was determined by measuring the water extractable fraction after different periods of time (0.5 - max. 550 h). Non-treated soil of the humic horizons was compared to autoclaved and autoclaved/re-inoculated soil.

Non-treated soil with the natural microbiological cover showed a very rapid I-125 immobilization within the first few hours of the experiment, resulting in a more than 90 % fixation of the applied iodine (100 μ l of a $1,08 \cdot 10^{-7}$ M NaI-solution). Subsequently, the fixation process slowed down and finally reached a state of equilibrium, with about 99 % of the radioiodine fixed to the soil matrix. With sterilized soil (autoclaved 20 min, 121 °C, 1 bar overpressure), the initial rapid immobilization process was not observed rather than a continuous decrease of the amount of soluble iodine. In order to compare sterilized soil with soil material subjected to identical physical treatment, but with microbiological activity, autoclaved soil was re-inoculated with an extract of soil organisms. During the initial 50 hours, the resulting curve was similar to the "sterile" curve. Thereafter, a considerable acceleration of the fixation kinetic took place leading to approximately the same equilibrium level of fixation as with the untreated soil.

Zusammenfassung: Teil 2

Für den zeitlichen Verlauf der Fixierung von Radioiod im Boden, wie in Teil I experimentell bestimmt, wird eine kinetische Analyse durchgeführt. Aufbauend auf den charakteristischen Eigenschaften der experimentellen Fixierungskurven wird ein einfaches kinetisches Modell vorgestellt, das die chemische Umwandlung des eingesetzten Iodids während einer vorübergehenden Immobilisierungsphase in eine weitere lösliche Form postuliert, die dann an den festen Bodenbestandteilen fixiert wird. Das Modell ist in befriedigender Übereinstimmung mit biogeochemischen Befunden.

Fixation of radioiodine in soil

Part 2: Kinetic Analysis

Summary

For the time course of radioiodine fixation in soil, as determined experimentally in part I, a kinetic analysis is presented. Based on the characteristics of the fixation curves a simple kinetic model is constructed which postulates chemical conversion of the iodide into another soluble form during a transient phase of immobilization. This converted form is then fixed to the solid soil components. The model is in satisfactory agreement with biogeochemical findings.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Teil I

1	Einleitung	1
2	Beschreibung des verwendeten Bodenmaterials	2
2.1	Probenentnahme	2
2.2	Untersuchung physikalischer und chemischer Bodeneigenschaften	2
2.3	Charakterisierung des Bodenmaterials	3
3	Applikationsform von Iod	3
4	Methoden	4
4.1	Vorbehandlung des Bodenmaterials	4
4.2	Retentionsuntersuchungen an kleinen Bodensäulen	6
4.3	TOC-Bestimmung im wäßrigen Bodenextrakt (total organic carbon)	7
4.4	I-125-Messung mit planarem Germaniumdetektor	7
5	Ergebnisse und Schlußfolgerungen	9
5.1	Extraktionsversuche an natürlichen, unbehandelten Bodensäulen	9
5.2	Extraktionsversuche an unbehandelten, autoklavierten und autoklavierten/wiederbeimpften Bodensäulen	12
5.3	Extraktionsversuche an ausgeglühten und ausgeglühten/mit lebenden bzw. abgetöteten Mikroorganismenzellen versetzten Bodensäulen	17
6	Vergleichende Betrachtung	19
7	Literatur	21
8	Anhang: Glucose-Bodenextrakt-Flüssigmedium	23

InhaltsverzeichnisSeite

Teil II

1	Einleitung	25
2	Kinetische Analyse der Fixierungskurven	25
3	Ergebnisse der Kurvenanpassung	28
4	Zusammenhang mit biogeochemischen Prozessen	31
5	Literatur	34

T e i l I

Experimentelle Untersuchungen an Bodensäulen

A. Müller, A. Riedl, S. Strack

1 Einleitung

Vom Element Iod sind 32 radioaktive Isotope bekannt, von denen jedoch nur fünf (I-124, I-125, I-126, I-129 und I-131) eine Halbwertszeit von mehr als einem Tag aufweisen. Für die Strahlenbelastung der Umgebung einer kerntechnischen Anlage sind vor allem das Spaltprodukt I-131, in geringerem Maße auch I-133, und das sehr langlebige I-129 (Halbwertszeit $1,57 \cdot 10^7$ a) verantwortlich.

In einer mehrjährigen Untersuchung über den Verbleib von I-129-Freisetzen aus der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) wurde eine Akkumulation von I-129 in den obersten Bodenschichten festgestellt. 1976 betrug die I-129-Kontamination von Bodenproben, die an Probestellen nordöstlich der WAK (in Hauptwindrichtung) entnommen wurden, bei einer Profiltiefe von 0 - 20 cm $8,0$ Bq (216 pCi) I-129/m², 1978 bereits $15,3$ Bq (414 pCi) I-129/m². Im gleichen Zeitraum nahm die biologische Verfügbarkeit des I-129-Nuklides ab. Es wurde vermutet, daß die verminderte Bioverfügbarkeit durch Einbau des Nuklides in größere, organische Moleküle, die von Pflanzen nicht mehr aufgenommen werden, hervorgerufen wird /Schü 82/.

Da gerade die als Iodlangzeitspeicher dienenden obersten Bodenschichten dicht mit Mikroorganismen besiedelt sind, liegt der Gedanke nahe, daß diese an der Bildung organischer, nichtpflanzenverfügbarer Iodverbindungen beteiligt sind.

Anhand von Retentionsuntersuchungen an I-125-markierten, mit unterschiedlich vorbehandeltem Bodenmaterial gepackten Bodensäulen sollte die Frage geklärt werden, ob die bodenständigen Mikroorganismen an der Iodakkumulation in Böden beteiligt sind.

2 Beschreibung des verwendeten Bodenmaterials

Als Versuchsmaterial wurde humusreicher und dicht mit Mikroorganismen besiedelter Waldboden verwendet. Obwohl es sich hierbei um ein sehr komplex aufgebautes Material handelte, wurde bewußt für dessen Verwendung entschieden:

- In vielen Untersuchungen ergab sich eine Korrelation zwischen Iodgehalt und Humusgehalt /Sin 69, Pen 71/.
- Außerdem bieten Waldböden mit ihrem ausgeglichenen Wärme- und Wasserhaushalt einer Vielzahl von Mikroorganismen günstige Lebensbedingungen.

2.1 Probenentnahme

An einer Referenzstelle - in einem Kiefern/Buchenwaldbestand innerhalb des Kernforschungszentrums - wurde nach Entfernung der obersten Bodenschicht (O_L -Schicht) an 15 gekennzeichneten Bohrstellen Bohrprofile von ca. 100 cm³ Volumen mit einem Stechzylinder herausgestochen. Der Stechzylinder wurde schichtenweise ausgeräumt, wobei die mineralische Schicht und die grobe O_F -Schicht verworfen und die gewünschte O_h -Schicht und große Teile der humosen A_h -Schicht vereinigt wurden.

2.2 Untersuchung physikalischer und chemischer Bodeneigenschaften

Aus dem Bodenmaterial der 15 Entnahmestellen wurde eine homogene Mischprobe hergestellt und diese auf 2 mm Korngröße ausgesiebt. An Mischprobenmaterial wurden folgende Bodeneigenschaften experimentell erfaßt:

- aktuelle Bodenacidität als pH (0,01 M $CaCl_2$) /Bru 76, Sche 82/,
- Gehalt an organischen Stoffen durch gravimetrische Bestimmung des Glühverlustes (Veraschung bei 1 000 °C),
- aktueller Wassergehalt anhand gravimetrischer Messung des Gewichtsverlustes durch Wasserdampfabgabe bei Trocknung des naturfeuchten Bodenmaterials bei ca. 110 °C,

- maximale Wasserkapazität entsprechend der von /Bru 76/ beschriebenen Methode.

2.3 Charakterisierung des Bodenmaterials

Beim untersuchten Bodenmaterial handelte es sich um einen sehr stark sauren, an organischen Bestandteilen sehr reichen Waldboden (pH-Wert ca. 3,4 - 3,8, C-Gehalt ca. 15 %), der einem mächtigen, überwiegend aus Sand bestehenden Mineralkörper auflag. Durch den hohen Anteil organischer Substanz zeichnete er sich wie alle sehr stark humosen Böden durch ein ausgeprägtes Wasserhaltevermögen aus (maximale Wasserkapazität ca. 70 - 80 Gew.-%).

An den herausgestochenen Bodenproben waren im Bereich der Humusauflage von oben nach unten folgende Horizonte zu unterscheiden /Sche 82/:

O_L-Horizont (Förna- oder Litter-Horizont), O_F-Horizont (Fermentationshorizont), O_h-Horizont (Humifizierungshorizont). Unter diesen Auflagehorizonten schloß sich ein deutlich ausgeprägter humushaltiger A_h-Horizont an. Anhand dieser Schichtung und der sehr stark sauren Bodenreaktion - pH 3,4 - 3,8 - ist die vorliegende Humusform als Moder, eventuell als Moder/Rohhumusübergangsform anzusprechen.

3 Applikationsform von Iod

In der Abluft kerntechnischer Anlagen tritt Iod als elementares Iod (I oder I₂), als hypoiodige Säure (HIO), als Iodwasserstoff (HI), in Form von organischen Iodverbindungen, z. B. Methyljodid (CH₃I) und an Aerosole gebunden auf. In der WAK-Abluft wurden 1976 bei einem Gesamtiodausstoß von 3 mCi eine durchschnittliche Verteilung von 74 % anorganischem, 23 % organischem und 2 % aerosol-gebundenem Iod gemessen /Luy 78/.

Zur Markierung der Bodensäulen wurde das kurzlebige I-125-Isotop (Halbwertszeit 60,14 d), in Form von leicht wasserlöslichem NaI-Salz, eingesetzt. Für die Verwendung von I^- als bevorzugte Applikationsform spricht, daß das Iodidion eine weit verbreitete und in jedem pH-Milieu - also auch im sauren pH-Bereich - auftretende Iodzustandsform ist (beständige Oxidationsstufe).

4 Methoden

4.1 Vorbehandlung des Bodenmaterials

Als Säulenfüllmaterial wurde Boden in unterschiedlichen chemischen/biologischen Zustandsformen eingesetzt: natürlicher, unbehandelter Boden; autoklavierter bzw. ausgeglühter Boden; autoklavierter/wiederbeimpfter bzw. ausgeglühter/wiederbeimpfter Boden.

Behandlung mit feuchter Hitze

Zur Entkeimung eines Teils der auf 2 mm Korngröße gesiebten Bodenmischprobe wurde 20 min bei 121 °C, 1 bar Überdruck autoklaviert. Die Sterilität des Bodens wurde vor dem Packen der Säulen und im Verlauf des Versuches durch Oberflächenplattierung auf PCA-Platten (Plate-Count-Agar) /Mer 80/ geprüft.

Ausglühen

Die vorgesiebte Bodenmischprobe wurde bei 1 000 °C im Muffelofen bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz ausgeglüht, um den Anteil organischer Bodenbestandteile zu zerstören. Es ist anzunehmen, daß auch die Mineralbausteine durch die drastische Behandlung verändert wurden, wie schon rein äußerlich durch die Bildung von roten Eisenoxiden angezeigt wurde.

Inokulation mit Bakterien/Pilz-Mischpopulation

Wiederbeimpfung des autoklavierten Bodens (5 - 6 Tage vor Iodmarkierung der Bodensäulen):

30 g bzw. 60 g gesiebter, unbehandelter Humusboden wurde gründlich in 0,28 % Natriumpyrophosphat-Lösung, im Verhältnis 1:4,5 (w/w) suspendiert. Nach dem Sedimentieren grober Bodenpartikel wurde die überstehende Bodensuspension niedertourig im Schwenkbecherrotor abzentrifugiert, um Schwebteile abzutrennen. Durch nochmalige Zentrifugation des Überstandes, bei 4 500 rpm, wurden die Mikroorganismen niedergeschlagen und einmal mit 0,85 % NaCl gewaschen. Die Mikroorganismenzellen wurden in wenigen Millilitern 0,85 % NaCl aufgenommen und in den autoklavierten Boden eingebracht.

Wiederbeimpfung des ausgeglühten Bodens mit abgetöteten und lebenden Zellen

(1 Tag vor Iodmarkierung der Bodensäulen):

Ausgeglühter Boden wurde mit einer Mischpopulation aus drei im Boden beheimateten Bakterienarten wiederbesiedelt: *Streptomyces griseus*, *Bacillus cereus* und einem, aus dem Versuchsboden isolierten, nicht näher spezifizierten, orangefarbenen Bakterium, eventuell Flavobakterium (Impfdichte: ca. $5 \cdot 10^7$ Keime/g trockener Boden). Die Bakterienstämme wurden getrennt in Flüssigkomplettmedium vorgezchtet. Unmittelbar vor dem Packen der Bodensäulen wurden die Flüssigkulturen abzentrifugiert, die Zellen vereinigt, gewaschen, in Glucose-Bodenextrakt-Flüssigmedium (s. Anhang) aufgenommen und in den vorbereiteten Boden eingebracht. Anschließend wurde die angeimpfte Bodenprobe geteilt und ein Teil 20 min bei 121 °C autoklaviert.

4.2 Retentionsuntersuchungen an kleinen Bodensäulen

Autoklavierte Kunststoffssäulen (20 mm Innendurchmesser) wurden mit 5 g* natürlichem oder vorbehandeltem, feuchtem Boden (Wassergehalt 20 Gew.-%* = 4 g trockener Boden, 1 g Wasser, Füllhöhe ca. 25 mm) gepackt und mit Zellstoffstopfen verschlossen.

Durch Aufgabe von ca. 500 - 920 Bq/Säule (30 000 - 55 000 dpm/Säule) enthalten in 100 µl I-125-/I-127-Gebrauchslösung ($1,08 \cdot 10^{-7}$ M wäßrige NaI-Lösung*) wurden die Bodensäulen markiert, anschließend durch Auftropfen von 400 µl sterilem, deionisiertem Wasser beregnet und, durch Umwickeln mit Alufolie vor Lichteinwirkung geschützt, in einer staubfreien Glovebox untergebracht.

Um den Feuchtigkeitsgehalt des Bodenmaterials annähernd konstant zu halten, wurde der durch Verdunstung auftretende Wasserverlust regelmäßig ausgeglichen. Diente ausgeglühter Boden als Trägermaterial, wurde, um für Mikroorganismen günstige Lebensbedingungen zu gewährleisten, die notwendige Feuchtigkeit und Nährstoffzufuhr durch Zugabe von Wasser und Glucose-Bodenextrakt-Flüssigmedium aufrechterhalten. Bei mikroorganismenfreien bzw. mit abgetöteten Zellen besetzten Parallelsäulen wurde ebenso verfahren.

Nach unterschiedlichen Standzeiten (ca. 0,5 - 550 h) wurden die Bodensäulen mit deionisiertem Wasser extrahiert (Gesamtextraktionsvolumen: 7,7 ml* auf 4 g trockenen Boden = maximale Wasserkapazität + 5 ml Wasser). Der Bodenextrakt wurde 2 min bei 12 000 rpm zentrifugiert und über Sterilfilter, Porengröße 0,22 µm, filtriert, um Schwebteile und Mikroorganismenzellen abzutrennen. Ein Aliquot (1 ml) wurde mit 15 ml Meßcocktail Instant-Scint-Gel (Fa. Packard Instruments) versetzt und 10 - 20 min im Flüssigszintillationsspektrometer gemessen (Zerfallskorrektur und Quenchkorrektur wurden durchgeführt).

*Abweichende Versuchsbedingungen werden gesondert aufgeführt.

4.3 TOC-Bestimmung im wäßrigen Bodenextrakt (total organic carbon)

Die im Bodenextrakt gelösten organischen Verbindungen wurden, nachdem der anorganische CO_2 -Anteil durch Ansäuern mit konz. Schwefelsäure (\rightarrow ca. pH 3) und Einleitung von N_2 ausgetrieben worden war, im Total Organic Carbon Analyzer (Fa. Beckman, Modell 915-B) bis 950°C vollständig zu CO_2 und H_2O verbrannt. Die Menge des bei der Verbrennung freigesetzten CO_2 wurde mit Hilfe einer IR-Meßeinrichtung ermittelt. Anhand einer Eichreihe konnte die Menge an gelösten, organischen Stoffen in mg/l Bodenextrakt berechnet werden.

4.4 I-125-Messung mit planarem Germaniumdetektor

Um ausschließen zu können, daß ein erheblicher Teil der aufgegebenen I-125-Anionen im Verlauf eines Versuches durch rein chemische oder biologisch bedingte Oxidationsprozesse in leichtflüchtiges, elementares Iod (I_2) umgewandelt wurde und entwich, wurde zu unterschiedlichen Zeitpunkten das gesamte, markierte Bodenmaterial einzelner Säulen in Kunststoffszintillationsgläschen umgefüllt und 10 min auf einem planaren Germaniumdetektor ausgemessen.

Eine schematische Zusammenfassung der einzelnen Versuchsschritte in ihrer zeitlichen Abfolge gibt. Abb. 1.

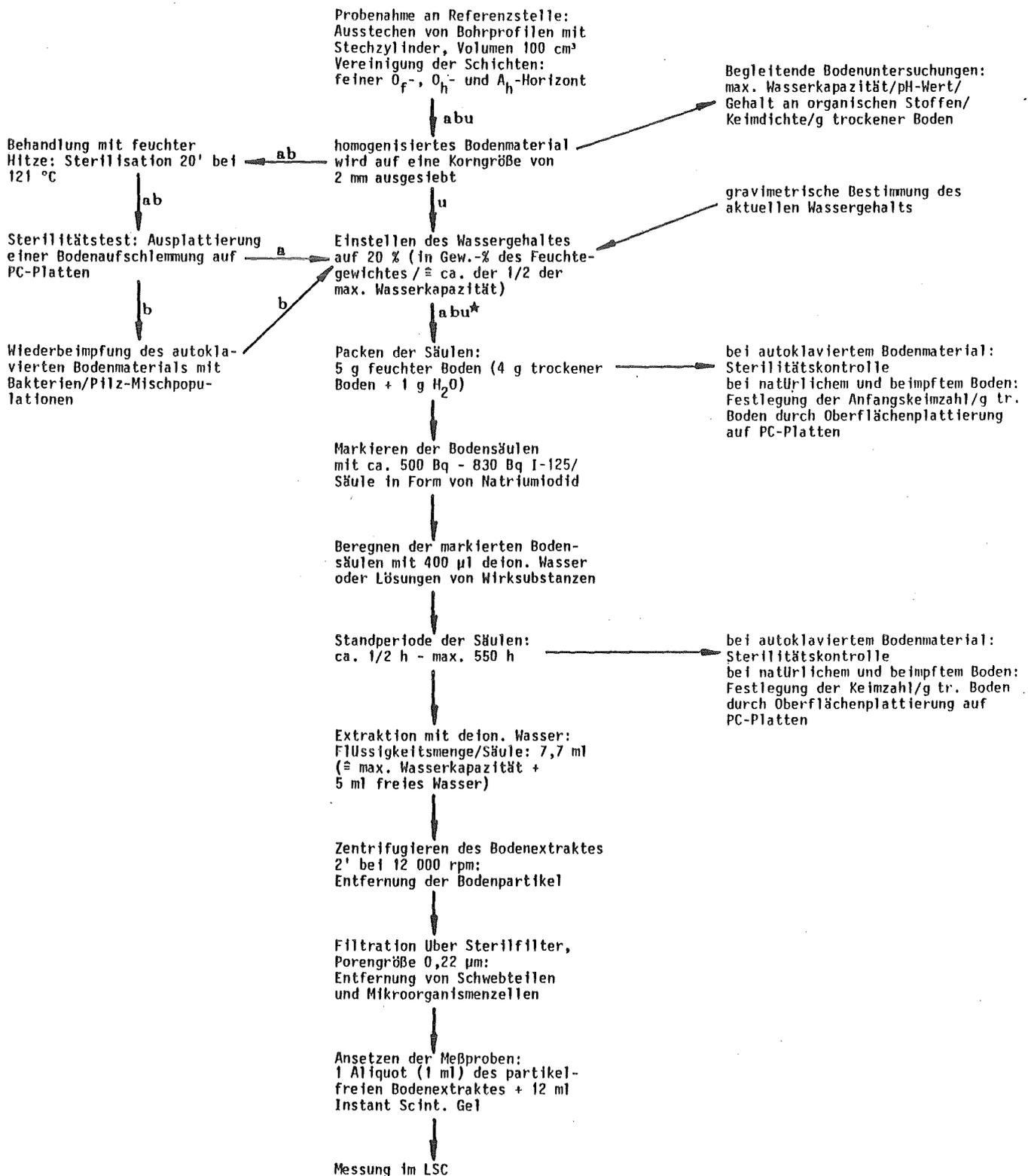


Abb. 1: Versuchsschema der I-125-Säulenversuche. Aufgliederung in Einzelschritte. *a, b, u kennzeichnet die Abfolge der Einzelschritte für autoklavierten (a), beimpften (b) und unbehandelten (u) Boden.

5 Ergebnisse und Schlußfolgerungen

5.1 Extraktionsversuche an natürlichen, unbehandelten Bodensäulen

- Immobilisierung von I-125-Iodidionen bei zunehmender Belegung des Bodenmaterials mit stabilen I-127-Iodidionen -

Die Versuchsdurchführung erfolgte entsprechend dem in Abb. 1 mit u gekennzeichneten Schema. Zur Markierung der unbehandelten Bodensäulen wurde die unter Pkt. 4.2 aufgeführte I-125-/I-127-Gebrauchslösung ($1,08 \cdot 10^{-7}$ M wäßrige NaI-Lösung) und NaI-Lösungen mit einer 10^2 -, 10^4 -, 10^6 - und $5 \cdot 10^7$ fachen Konzentration an stabilen I-127-Iodidionen verwendet.

In Abb. 2 ist die wasserextrahierbare I-125-Fraktion (in Prozent der gesamten aufgegebenen I-125-Menge/Säule) in halblogarithmischem Maßstab gegen die Säulenstandzeit aufgetragen.

Für unbehandelten Boden, der nur auf 2 mm Korngröße ausgesiebt und nicht zusätzlich vorbehandelt wurde (s. Pkt. 4.1), zeigten sich bei maßvoller Iodidbelegung (bis $14 \mu\text{g}$ Iodid/Säule = $100 \mu\text{l}$ eine $1,08 \cdot 10^{-3}$ M NaI-Lösung) charakteristische Fixierungskurven. Die Immobilisierung erfolgte nicht gleichförmig, sondern in zwei unterschiedlichen, jedoch ineinandergreifenden Fixierungsphasen. Im Verlauf einer unmittelbar nach Iodmarkierung des Säulenfüllmaterials einsetzenden Phase wurde in nur wenigen Stunden (ca. 6 h für Iodbelegung bis 140 ng Iodid/Säule, ca. 30 h für $14 \mu\text{g}$ Iodid/Säule) der weitaus größte Teil, ca. 95 % des applizierten Iods, an der Bodenmatrix so fest gebunden, daß er durch Extraktion mit deionisiertem Wasser unter den in Pkt. 4.2 dargestellten Versuchsbedingungen nicht herausgelöst werden konnte. Diese schnelle Fixierungsphase ging in eine länger andauernde Fixierungsphase über, in deren Verlauf sich der meßbare Zuwachs an fixiertem Iod mit zunehmender Säulenstandzeit deutlich verlangsamte. Nach ca. 120 h bzw. 180 h Standzeit waren über 99 % des aufgegebenen Iods gebunden und der Fixierungsvorgang weitgehend abgeschlossen. Es stellte sich ein Gleichgewicht zwischen fixiertem und im umgebenden Bodenwasser gelöstem bzw. löslichem Iod ein - mit einer deutlichen Betonung der Iodbindung. Daß es sich hierbei um eine Gleichgewichtseinstellung und nicht um eine Absättigungsreaktion

der im Boden vorliegenden, potentiellen Bindungsstellen handelte, wird aus der Tatsache ersichtlich, daß sich über eine weite Spanne der Iodbelegung - von 1,4 ng Iodid/Säule bis 14 µg Iodid/Säule - das Gleichgewicht auf demselben Niveau einpendelte. Bei Versuchsabschluß lag nur noch ca. 0,7 % des eingesetzten I-125 in wasserlöslicher Form vor.

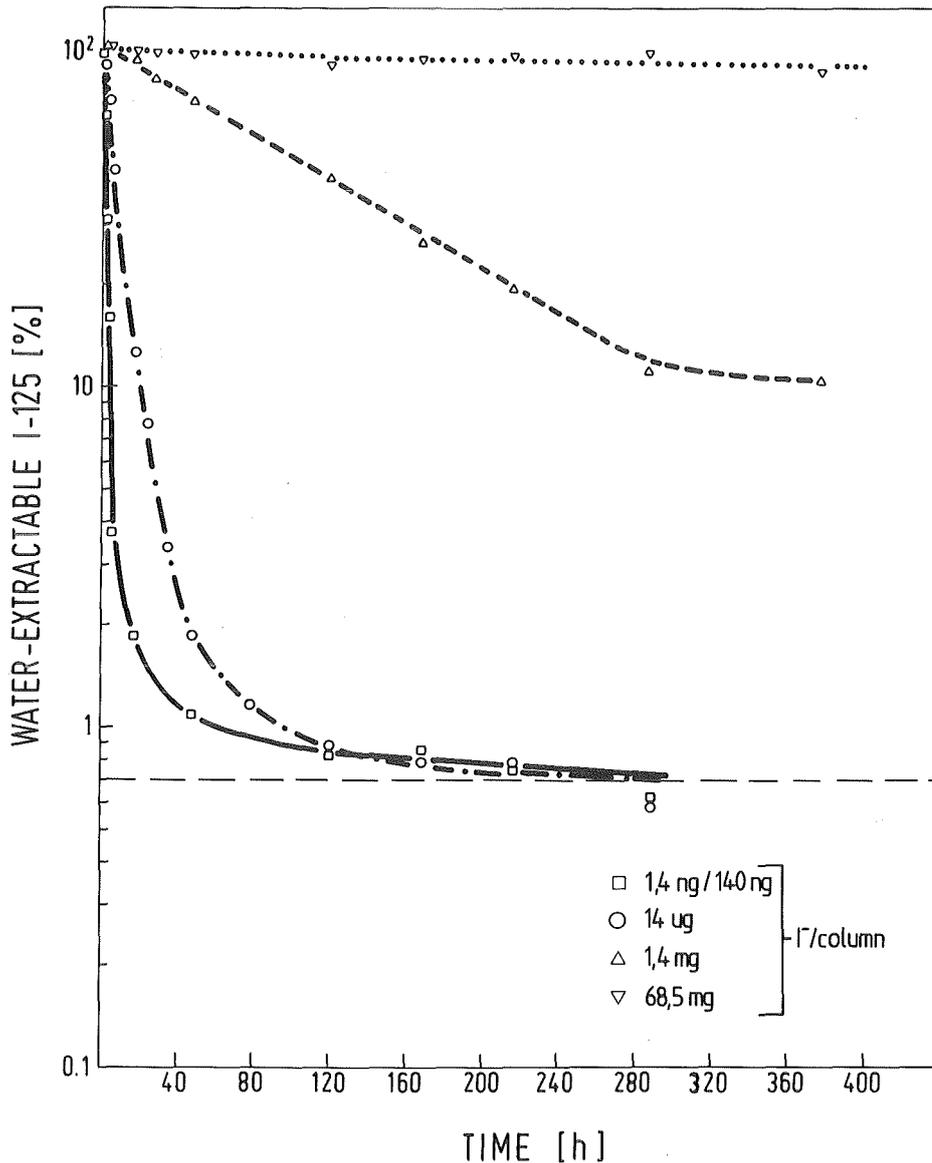


Abb. 2: Immobilisierung von I-125 im unbehandelten Boden bei steigender Iodidbelegung. Die Kurven für 1,4 ng Iodid/Säule und 140 ng Iodid/Säule sind nahezu identisch.

Bei Zugabe von 14 µg Iodid/Säule war die einleitende, schnelle Fixierungsphase nicht so deutlich ausgeprägt und der Übergang zum zweiten, sich abschwächenden Fixierungsvorgang fließender als bei geringerer Iodbelegung. Die Geschwindigkeit der I-125-Fixierungsreaktion als Ganzes war verlangsamt. Dies spiegelt sich in einer Verschiebung des Kurvenverlaufs in den ersten 120 h wider. Dieses Phänomen ist wahrscheinlich auf verstärkt auftretende Konkurrenzreaktionen zwischen Radioiodidionen und den weit im Überschuß vorliegenden I-127-Iodidionen um reaktive Zentren, die an der Festlegung direkt oder indirekt beteiligt sind, zurückzuführen. Dadurch wurde die I-125-Fixierung verzögert, obwohl ausreichend Bindungsstellen in der Bodenmatrix vorhanden waren.

Im Vergleich zu den einheitlich verlaufenden Fixierungskurven bei maßvoller Iodapplikation (bis 14 µg Iodid/Säule) ergaben sich bei einer weiteren Steigerung der zugegebenen Iodidmenge/Säule abweichende Kurvenverläufe. Bei Verabreichung von 1,4 mg Iodid/Säule bzw. 68,5 mg Iodid/Säule (= 10^6 bzw. $5 \cdot 10^7$ fache I-127-Anreicherung gegenüber I-125-/I-127-Gebrauchslösung) wurde die Verzögerung der I-125-Immobilisierung offenkundig. Im festgesetzten Beobachtungszeitraum (ca. 380 h) wurde nicht nahezu das gesamte Iodmaterial (> 99 %) an die Bodenmatrix gebunden, sondern ein Anteil von ca. 10 % bzw. 85 - 90 % des aufgetragenen Iods blieb frei verfügbar. Dies entspricht einem erhöhten Anteil wasserlöslicher Iodverbindungen in der Extraktionsflüssigkeit um den Faktor 14 bzw. 125 (Durchschnittswert).

Bedeutungsvoll bei massiver Iodzugabe ist die zu beobachtende starke Beeinträchtigung der Lebensfähigkeit der bodenbewohnenden Mikroorganismen. Die Anzahl der auf PCA-Platten durch Oberflächenplattierung kultivierbaren Keime/g trockener Boden ging bei Anwendung von 1,4 mg Iodid/Säule für Bakterien um 30 %, für Pilze um 45 % zurück. Bei Belegung mit 68,5 mg Iodid/Säule war eine vermehrungsfähige Mikroflora nicht mehr nachweisbar. Die Werte beziehen sich auf die vor Versuchsbeginn ermittelte Anfangslebenskeimzahl/g trockener Boden. Nach Zugabe dieser nicht unerheblichen Iodmengen in Form von NaI-Lösung muß die Salzkonzentration im Boden einen unphysiologisch hohen Wert erreicht haben, so daß eine

toxische Wirkung auftrat. In weiteren Retentionsuntersuchungen wurde deshalb nur 1,4 ng Iodid/Säule, enthalten in 100 µl I-125-/I-127-Gebrauchslösung (s. Pkt. 4.2), auf die Bodensäulen aufgetragen.

5.2 Extraktionsversuche an unbehandelten, autoklavierten und autoklavierten/wiederbeimpften Bodensäulen

Parallel zur Versuchsreihe mit natürlichen, unbehandelten Säulen wurden zusätzlich Reihen mit autoklavierten bzw. autoklavierten/wiederbeimpften Bodensäulen angesetzt. Das hierbei verwendete Füllmaterial wurde, wie unter Pkt. 4.1 ausgeführt, vorbehandelt (s. auch die in Abb. 1 mit a und b gekennzeichneten Versuchsschritte).

In Abbn. 3 und 4 sind die Ergebnisse von zwei voneinander unabhängig durchgeführten Versuchen dargestellt. Für die unbehandelten Bodensäulen ergaben sich die bereits vertrauten, charakteristischen Fixierungskurven. Im ersten, kürzeren Versuch (Abb. 3) wurde nach einer Standzeit von 330 h erneut die gleiche Iodidmenge wie zu Versuchsbeginn aufgetragen und der Fixierungsverlauf über weitere 53 h verfolgt. Wie zu erwarten, wiederholte sich das im ersten Versuchsabschnitt ablaufende Schema: erste, schnelle Fixierungsphase und zweite langsamere Fixierungsphase, um erneut in ein Gleichgewicht einzumünden.

Da sich durch die erneute Iodzugabe die Gesamtmenge der applizierten Iodidionen verdoppelte, war nach Erreichen eines neuen Gleichgewichtszustandes die Menge an löslichem Radioiod ungefähr doppelt so hoch wie gegen Ende des ersten Beobachtungszeitraumes. Damit ist die in Abschnitt 5.1 getroffene Aussage bestätigt, daß sich das Gleichgewicht zwischen löslichem und gebundenem Iod immer auf dem gleichen Niveau einstellt, solange genügend freie Bindungsstellen zur Verfügung stehen. Das Gleichgewichtsniveau lag in Abb. 3 für unbehandelten Boden bei einem Anteil an löslichem Iod von ca. 1,3 % der gesamten aufgegebenen Iodidmenge.

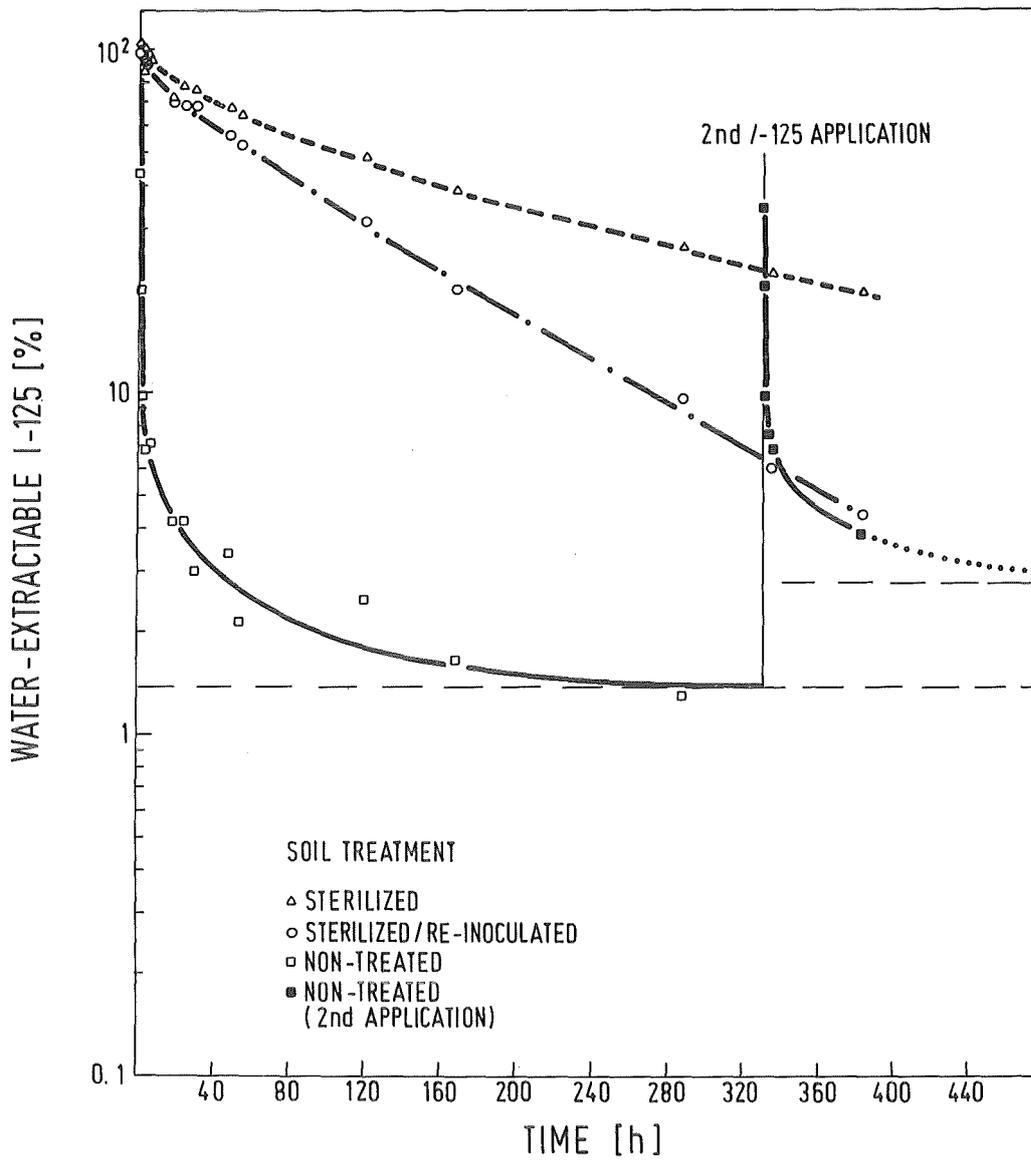


Abb. 3: Immobilisierung von I-125 in unbehandelten, autoklavierten und autoklavierten/wiederbeimpften Boden

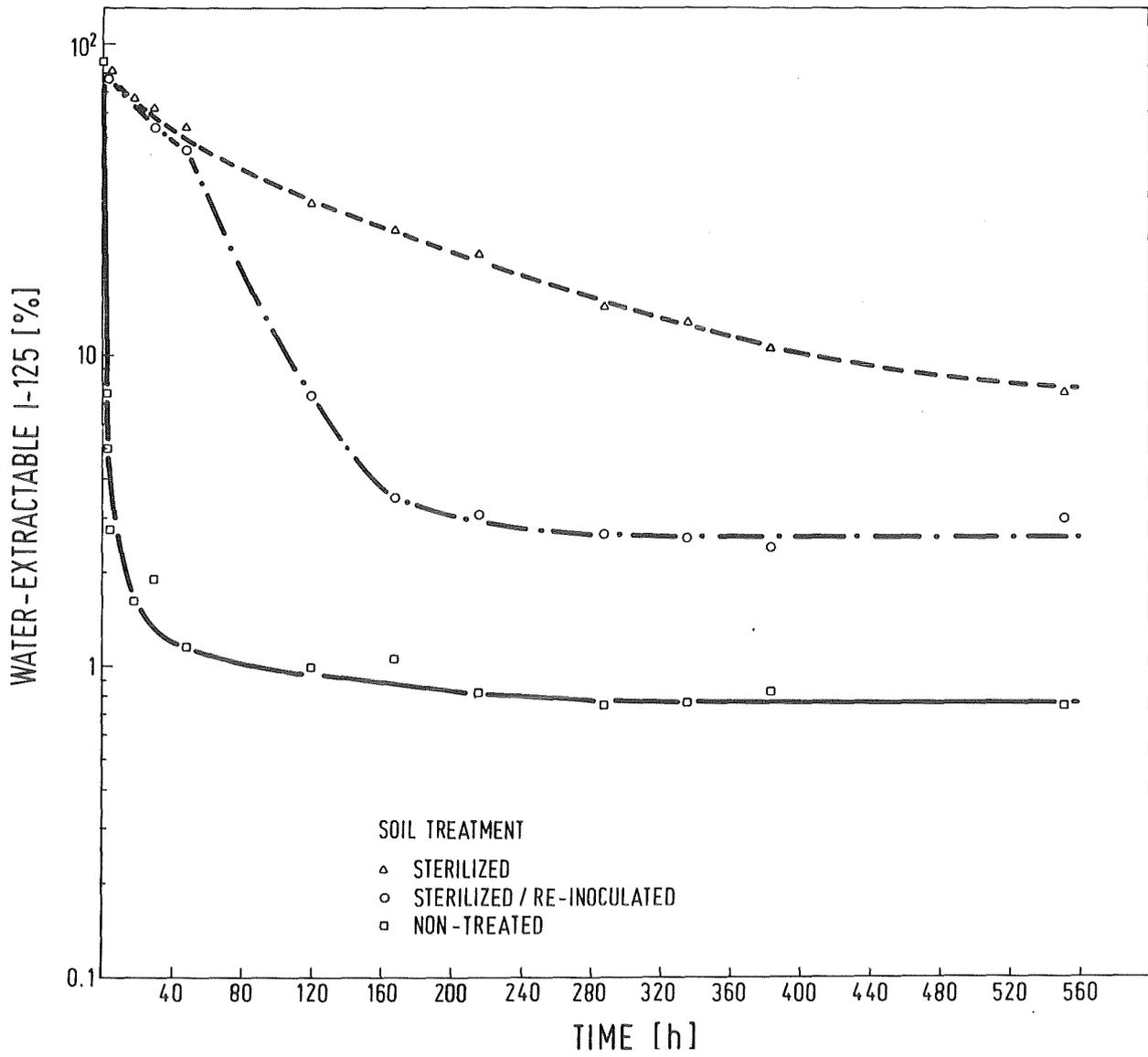


Abb. 4: Immobilisierung von I-125 im unbehandelten, autoklavierten und autoklavierten/wiederbeimpften Boden

Die Immobilisierung im autoklavierten Boden (Abbn. 3 und 4) verlief langsamer, gleichförmiger - ohne Brüche im Kurvenverlauf - und kam, wie Abb. 4 veranschaulicht, auch nach 550 h Säulenstandzeit noch nicht vollständig zum Erliegen. Die Krümmung der Kurve läßt jedoch vermuten, daß mit anhaltender Verweilzeit des zugeführten Iods der Anteil an festgelegtem Iod ebenfalls einem Grenzwert zustrebt, d. h. es wird sich wie beim natürlichen, unbehandelten Boden ein Gleichgewicht zwischen gebundenem und nach wie vor im Bodenwasser gelöstem bzw. durch die Extraktionsflüssigkeit herauslösbarem Iod einstellen, wenngleich auch - bezüglich des Anteils an löslichem Iod - auf einem um ca. das 10fache erhöhten Niveau.

Dennoch wurde auch im hitzebehandelten Boden der größte Teil (ca. 90 %, Abb. 4) der aufgetragenen Iodidionen immobilisiert. Da in dem 20 min bei 121 °C autoklavierten Bodenmaterial keine lebens- und vermehrungsfähige Mikroflora mehr nachzuweisen war (durch Oberflächenplattierung auf PCA-Medium), ist die Iodfixierungsreaktion nicht notwendigerweise an das Vorhandensein ganzer, stoffwechselnder Mikroorganismenzellen gebunden. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der von Behrens vertretenen Hypothese, daß bei Umwandlung von löslichem, anorganischem Iodid in gelöste (in Oberflächengewässern) bzw. in gelöste und gebundene organische Iodverbindungen (in Bodensystemen) extrazelluläre Enzyme, eventuell Peroxidasen, beteiligt sind. Es ist denkbar, daß Enzymmoleküle, widerstandsfähig gegen Hitzeeinwirkung durch Bindung an Bodenpartikel und erst durch mehrstündiges Autoklavieren vollständig inaktivierbar, zumindest teilweise für die Iodfixierung im autoklavierten Bodenmaterial verantwortlich sind /Beh 82, 84, 85/.

Der autoklavierte/wiederbeimpfte Boden nahm in seinem Fixierungsverhalten eine Übergangsstellung zwischen unbehandeltem und autoklaviertem Boden ein: einerseits wurde insgesamt mehr Iod festgelegt als im autoklavierten Boden, andererseits trat unmittelbar bei Versuchsbeginn im Gegensatz zum unbehandelten Boden keine schnelle Fixierungsphase auf (Abbn. 3 und 4). Die Übergangsstellung des autoklavierten/wiederbeimpften Bodens ist besonders in Abb. 4 dokumentiert: in den ersten 50 h wich der Kurvenverlauf nicht wesentlich von der Kurve für autoklavierten

Boden ab; danach setzte eine verstärkte Immobilisierung, vergleichbar, wenn auch bei weitem nicht so stark ausgeprägt, mit der schnellen Fixierungsphase beim unbehandelten Boden, ein, die zum Auseinanderklaffen der Kurvenzweige führte. Zudem entsprach das nach ca. 320 h erreichte Gleichgewichtsniveau mit einem Anteil von 97,4 % fixiertem Iod in der Höhe annähernd dem Niveau beim unbehandelten Boden, mit ca. 99,2 % (Wert für autoklavierten Boden ca. 93 %). Im Versuch, der Abb. 4 zugrunde liegt, verhielt sich also autoklaviertes/wiederbeimpftes Bodenmaterial im Hinblick auf sein Iodfixierungsverhalten zu Versuchsbeginn ähnlich wie autoklavierter Boden, mit fortschreitender Säulenstandzeit jedoch zunehmend wie unbehandelter Boden. Ein sichtbarer, möglicherweise mit dem diesem Phänomen der Übergangstellung von autoklaviertem/wiederbeimpftem Boden zugrunde liegenden Ursachen verbundener Vorgang ist die während des Versuches auftretende Veränderung der Bodenstruktur. Nach einigen Tagen war ein Zusammenbacken der Bodenpartikel, eventuell durch Ausscheidung von Bakterien Schleimen und Ausbildung von Hyphengeflechten, zu beobachten. Möglicherweise wurde das feinkörnige autoklavierte Bodenmaterial während der erneuten Besiedelung mit Mikroorganismen in einen dem ursprünglichen Bodengefüge ähnelnden Zustand versetzt.

Daß die drei eingesetzten Bodenzustände durchaus Unterschiede in der Bodenstruktur aufwiesen, läßt sich aus einer zu dem in Abb. 4 veranschaulichten Retentionsexperiment parallel verlaufenden C-Bestimmung (TOC-Bestimmung s. Pkt. 4.3) des wäßrigen Bodenextraktes ableiten. Folgende Kohlenstoffgehalte wurden ermittelt: für natürlichen, unbehandelten Boden zwischen 55 - 75 mg C/l, für autoklavierten/wiederbeimpften Boden zwischen 650 - 900 mg C/l und für autoklavierten Boden zwischen 1300 - 1600 mg C/l. Obwohl die gemessenen C-Werte im Versuchszeitraum nicht konstant blieben, wie schon die Bandbreite zwischen den oberen und unteren Eckdaten andeutet, konnte bisher eine direkte Korrelation zwischen Iodimmobilisierung und dem Gehalt an gelösten C-Verbindungen in der wäßrigen Extraktionsphase nicht nachgewiesen werden. Weitergehende Versuche sind notwendig.

Eine durch Freisetzung größerer Mengen flüchtiger, elementarer Ioddämpfe bedingte Abnahme an extrahierbaren Iodverbindungen im Versuchsverlauf konnte durch mehrmalige, zu verschiedenen Zeitpunkten durchgeführte Relativmessungen des Radioiodgehaltes im Probengut für alle drei Bodenzustände ausgeschlossen werden (s. Pkt. 4.4).

5.3 Extraktionsversuche an ausgeglühten und ausgeglühten/mit lebenden bzw. abgetöteten Mikroorganismenzellen versetzten Bodensäulen

Um die Beteiligung toter, organischer Bodenbestandteile an der Iodfixierung in der Bodenmatrix weitgehend auszuschließen, wurde ausgeglühtes und mit einer Bakterienmischpopulation wiederbeimpftes Bodenmaterial mit I-125-Iodidionen markiert und mit 400 µl sterilem, nährstoffhaltigem Glucose-Bodenextrakt beregnet. Obwohl aufgrund der stark schwankenden Meßdaten kein eindeutiger Verlauf der Kurven in Abb. 5 festgelegt werden konnte, ist zumindest zu Versuchsbeginn der Einfluß lebender, stoffwechselnder Mikroorganismenzellen auf die Iodretention offensichtlich (Reduktion des extrahierbaren Iodanteils in den ersten 40 h auf 84 %). Die bei der Kontrollkurve - ausgeglühtes, mit Glucose-Bodenextrakt beregnetes Material - auftretende Fixierung ist möglicherweise auf eine chemische Adsorption an anorganische Bodenreste bzw. an die zugeführten, organischen Bestandteile des Glucose-Bodenextraktes oder auf eine nachträgliche Kontamination der unbeimpften Bodensäulen mit unerwünschten Luftkeimen zurückzuführen. Die Bedeutung der Anwesenheit lebender, stoffwechselnder Zellen ließ sich durch ein Vergleichsexperiment an ausgeglühtem/wiederbeimpftem/autoklaviertem Bodenmaterial zeigen. Die Iodfixierungskurve für sterile, nur mit abgetöteten, nicht stoffwechselnden Zellkörpern durchsetzte Bodensäulen verlief in den ersten 360 h um geringfügige 2-%-Punkte unterhalb der Kontrollkurve für ausgeglühte Säulen und war bei längerer Säulenstandzeit mit dieser nahezu identisch.

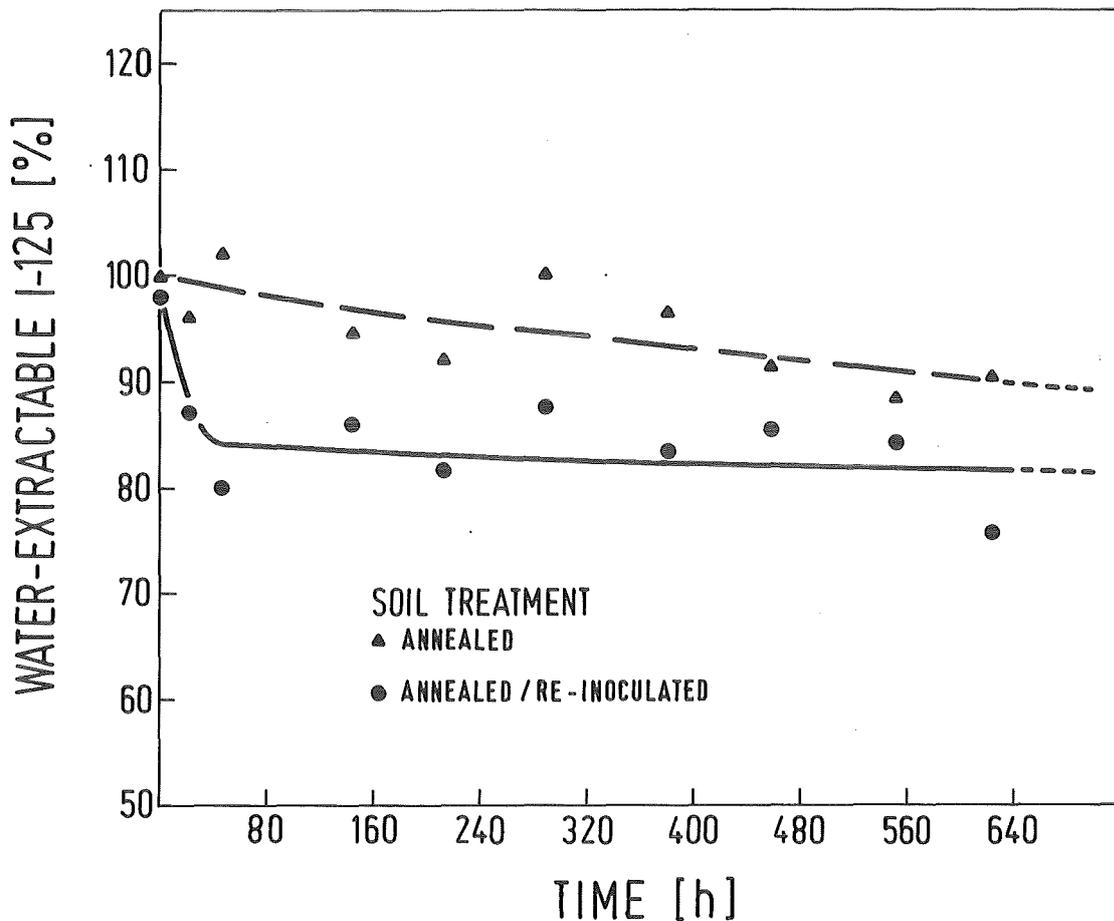


Abb. 5: Immobilisierung von I-125 im ausgeglühten Boden (1000 °C) und im ausgeglühten/mit Bakterienmischpopulation wiederbeimpften Boden. Versuchsbedingungen: Bodeneinwaage, 8,42 g feuchter, ausgeglühter Boden (Wassergehalt 5 Gew.-% = 8 g trockener Boden, 0,42 g Wasser) / Gesamtextraktionsvolumen, 7,3 ml auf 8 g trockenen Boden.

Einen Hinweis darauf, daß zunächst ein Teil des Iods an lebende, aktive Mikroorganismenzellen gebunden wird, geben die von Bor 83, 84/angeführten Begasungsversuche mit Chloroform. Nach Abtötung der mikrobiellen Biomasse wurde bereits festgelegtes Radioiod durch den Mineralisierungsprozeß der abgetöteten Zellen freigesetzt und somit der Extraktion wieder zugänglich gemacht.

6 Vergleichende Betrachtung

Die dargestellten Ergebnisse bestätigen die von /Bor 83, 84 und Beh 82, 84, 85/ veröffentlichten Untersuchungen:

Die an humusärmeren Böden durchgeführten Iodadsorptionsversuche ergaben mit Abbn. 3 und 4 nahezu identische Fixierungskurven. Die Adsorption setzte unmittelbar nach Markierung mit radioaktiven Iodidionen ein und innerhalb weniger Stunden war ebenfalls der größte Teil des Radioiods gebunden. In Sandboden bzw. Löß /Bor 83, 84/ war innerhalb 14 Tagen ein Gleichgewichtszustand zwischen gelöstem und fixiertem Radioiod erreicht und die Ausbeute an wasserextrahierbarem Iod auf 1 - 2 % der zugegebenen Iodmenge reduziert. Beide Experimentatoren stellten ebenfalls deutliche Unterschiede der Iodfixierung in sterilem und insterilem Bodenmaterial fest (vgl. Abbn. 3 und 4). Iodid wurde bevorzugt in insteriler, mit mikrobieller Biomasse besetzter Bodenmatrix festgelegt. Durch Co-60-Be-strahlung (2,5 Mrad) sterilisierter Boden wies nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes im Vergleich zu unbestrahltem Boden zwar eine um eine Größenordnung erhöhte Menge an extrahierbaren Iodverbindungen auf (ca. 10 % der aufgetragenen Menge), es wurden jedoch noch ca. 90 % des applizierten Radioiods immobilisiert /Bor 83, 84/. Erst wenn zusätzlich zur Abtötung des mikrobiellen Besatzes auch alle an Bodenpartikel gebundenen Enzyme zerstört wurden, wie Behrens durch sechsstündige Behandlung eines lehmigen Sandbodens mit feuchter Hitze erreichte, war keine Iodfixierung mehr nachweisbar /Beh 82, 84, 85/.

Der mikrobielle Bodenbewuchs ist sicherlich am Iodfixierungsprozeß im Boden beteiligt, wie die aufgezeigten Unterschiede im Fixierungsverhalten von sterilem und insterilem Bodenmaterial belegen. Ob jedoch die chemischen Umformungen in größere, organische Iodverbindungen direkt und ausschließlich in den Zellen und/oder an bodenassoziierten, extrazellulären Enzymen ablaufen, oder ob die lebende Biomasse nur einen abiotischen, dem unbelebten Bodenanteil innewohnenden Fixierungsmechanismus beschleunigt oder erleichtert, bzw. durch Schaffung geeigneter Voraussetzungen, z. B. physikalischer oder chemischer Bodeneigenschaften, erst ermöglicht, und somit indirekt am Fixierungsvorgang beteiligt ist, ist bisher nicht abschließend zu entscheiden.

Jedoch liefern Versuche von Behrens zur Temperaturempfindlichkeit der Umwandlung von Iodid in nicht als Silberhalogenide fällbare, organische Iodverbindungen in Oberflächengewässern - die Fähigkeit zur Iodumwandlung geht mit Behandlungstemperaturen und -zeiten in einer für die Wärme-Desaktivierung von Enzymen typischen Weise zurück /Beh 82, 84, 85/ - und die Beobachtung, daß die chemische Umsatzrate in etwa konstant und in weiten Bereichen unabhängig vom Trägerzusatz (stabiles I-127) ist, gewichtige Argumente für eine direkte Beteiligung von Enzymen. Inwieweit biotische und abiotische Faktoren, wie Zusammensetzung des Bodenbewuchses, Besiedelungsdichte, einzelne Stoffwechselaktivitäten bzw. besondere physikalische und chemische Bodeneigenheiten, Bodenart usw. ineinandergreifen bzw. sich gegenseitig bedingen, ist ungeklärt.

Wichtig für eine Beurteilung der sicherheitstechnischen Bedeutung der Iodanreicherung im Boden ist jedoch die - zumindest in Kurzzeitversuchen zu beobachtende - Einstellung eines Gleichgewichtszustandes zwischen im Bodenwasser gelösten Radioiod und an der Bodenmatrix gebundenem Iod, d. h. die Fixierungsreaktion ist nicht irreversibel, sondern umkehrbar. Die offenen Fragen machen weitere Versuche, insbesondere zum Langzeitverhalten von bereits fixiertem Iod, notwendig.

7 Literatur

- /Beh 82/ Behrens, H., New insights into the chemical behaviour of radioiodine in aquatic environments. In: Environmental migration of long-lived radionuclides. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1982, S. 27 - 40
- /Beh 84/ Behrens, H., Chemie des Radioiods in Oberflächengewässern und Böden unter dem Einfluß von biogeochemischen Vorgängen. In: Strahlung und Radionuklide in der Umwelt. Tagung der Arbeitsgemeinschaft der Großforschungseinrichtungen, Bonn, 8. - 9. Nov. 1984, S. 21 - 24
- /Beh 85/ Behrens, H., Speciation of radioiodine in aquatic and terrestrial systems under the influence of biogeochemical processes. In: Seminar on speciation of fission- and radioactive products in the environment, Oxford, 16. - 19. April 1985, im Druck
- /Bor 83/ Bors, J. et al., To the influence of microorganisms on the translocation of iodine in the soil, XIVth Annual meeting of ESNA, Madrid, 5. - 9. Sept. 1983
- /Bor 84/ Bors, J. et al., Investigations on the influence of microorganisms on the translocation of radioiodine in soil. In: Role of microorganisms on the behaviour of radionuclides in aquatic and terrestrial systems and their transfer to man. Hrgs. E. Bonnyns-van Gelder and R. Kirchmann, Commission of the European Communities, 1984, S. 219 - 226
- /Bru 76/ Brucker, G., Kalusche, D., Bodenbiologisches Praktikum, herausgegeben in der Reihe Biologische Arbeitsbücher, Verlag Quelle und Meyer, Heidelberg, 19, 1976
- /Luy 78/ Luykx, F., Fraser, G., Radioactive effluents from nuclear power stations and nuclear fuel reprocessing plants in the European Community, Discharge data, 1972 - 1976, radiological aspects, Commission of the European Communities, Brussels, 1978, Doc. No. EUR 6088, EN, FR
- /Mer 80/ Handbuch Nährböden Merck, E. Merck, Darmstadt, 1980
- /Pen 71/ Pennington, W., Lishman, J.P., Iodine in lake sediments in Northern England and Scotland, Biol. Rev. 46, 1971, S. 279 - 313
- /Sche 82/ Scheffer, F., Schachtschabel, P., Lehrbuch der Bodenkunde, Enke-Verlag Stuttgart, 11. neubearbeitete Auflage, XII, 1982
- /Schü 82/ Schüttelkopf, H., Pimpl, M., Radioecological studies on Plutonium and Iodine-129 in the surroundings of the Karlsruhe Reprocessing Plant, IAEA, Vienna, 1982, IAEA-SM-257/100

- /Sin 69/ Sinitskaya, G.I., Iodine content of the Zeya-Bureya Plain soils, Uch. Zap. Dal'nevost. Gos. Univ. 27, 1969, 72
- /Str 83a/ Strack, S., Müller, A., Riedl, A., Beitrag zum Jahresbericht der Hauptabteilung Sicherheit 1982, Hrsg.: H. Kiefer, W. Koelzer, L.A. König, KfK 3535, 1983, S. 152-155
- /Str 83b/ Strack, S., Müller, A., Riedl, A., Beitrag zum PNS-Jahresbericht, KfK 3350, 1983, S. 4800-15 - 4800-18
- /Str 84a/ Strack, S., Müller A., Riedl, A., Beitrag zum Jahresbericht der Hauptabteilung Sicherheit 1983, Hrsg.: H. Kiefer, W. Koelzer, L.A. König, KfK 3663, 1984, S. 150-153
- /Str 84b/ Strack, S., Müller, A., Riedl, A., Beitrag zum PNS-Jahresbericht 1983, KfK 3450, 1984, S. 4800-24 - 4800-27
- /Str 84c/ Strack, S., Müller, A., Studies of the microbiological influence on the behaviour of Iodine-125 in humus soil. In: Role of microorganisms on the behaviour of radionuclides in aquatic and terrestrial systems and their transfer to man. Hrsg.: E. Bonnyns-van Gelder und R. Kirchman, Kommission der Europäischen Gemeinschaften/International Union of Radioecologists, 1984, S. 207-214
- /Str 85a/ Strack, S., Müller, A., Riedl, A., Beitrag zum Jahresbericht der Hauptabteilung Sicherheit 1984, Hrsg.: H. Kiefer, W. Koelzer, L.A. König, KfK 3883, 1985, S. 132-135
- /Str 85b/ Strack, S., Müller, A., Riedl, A., Beitrag zum PNS-Jahresbericht 1984, KfK 3550, S. 4800-26 - 4800-30

8 Anhang

Glucose-Bodenextrakt-Flüssigmedium

Lösung A: Zusammensetzung (g/l): Glucose·H₂O, 1,65; CaCO₃, 1,0; K₂HPO₄·3H₂O, 1,31; MgSO₄·7H₂O, 0,5; FeSO₄·7H₂O, 0,05; Na₂MoO₄·2H₂O, 0,05.

Lösung B: 500 g fruchtbarer Boden 30 min in 1 000 ml Leitungswasser autoklavieren, filtrieren; Bodenextrakt auf 1 000 ml auffüllen.

800 ml von Lösung A und 200 ml von Lösung B vereinigen, filtrieren und nochmals autoklavieren (20 min, 121 °C, 1 bar Überdruck).

Danksagung

Frau F. Milbich-Münzer und Frau Dipl.-Ing. (BA) A. Radziwill von der Hauptabteilung Sicherheit/Radioökologie, Arbeitsgruppe Spektrometrie, danken wir für die Durchführung der I-125-Gesamtmessungen. Frau K. Günther, Institut für Radiochemie, Abteilung Wassertechnologie, danken wir für ihre Bemühungen bei der TOC-Bestimmung. Besonderen Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. W. Lessle, Institut für Heiße Chemie, und Herrn Dipl.-Ing. D. Leuchtmann, Hauptabteilung Bauwesen, für ihre tatkräftige und freundliche Unterstützung. Allen Kolleginnen und Kollegen der Hauptabteilung Sicherheit/Radioökologie sei für die gute Zusammenarbeit sowie zahlreichen Diskussionen und Anregungen herzlich gedankt.

Herrn Professor Dr. H. Kiefer, Hauptabteilung Sicherheit, und Herrn Dipl.-Ing. G. Bork, Projekt Nukleare Sicherheit, möchten wir für ihr freundliches Interesse und ihre großzügige Unterstützung danken.

T E I L I I

Kinetische Behandlung

H. Dertinger, K. Nagel, A. Müller

1 Einleitung

Bei der Untersuchung des Migrations- und Langzeitverhaltens von radioaktiven Iodisotopen in der Umwelt, insbesondere im Boden, kommt der mathematischen Erfassung der daran beteiligten Prozesse eine besondere Bedeutung zu. Bei der Vielzahl der Redox-Reaktionen und metabolischen Prozesse, an denen radioaktive Iodisotope wie auch das inaktive Iod partizipieren, ebenso angesichts der Vielfalt unterschiedlicher Böden, erscheint diese Aufgabe jedoch zunächst wenig aussichtsreich. Die hier vorgestellte Analyse versucht das Problem der Iodfixierung im Boden reaktionskinetisch zu beschreiben, d. h. in Form einer Reaktionsfolge. Der kinetische Ansatz orientiert sich zunächst ausschließlich an der charakteristischen Form der Fixierungskurven für I-125, die in Teil I dieser Publikation dargestellt sind. Erst im Anschluß an den Nachweis der Anpassungsqualität wird die Zuordnung zu biogeochemischen Befunden diskutiert.

2 Kinetische Analyse der Fixierungskurven

Die Fixierungskurven weisen zwei charakteristische Merkmale auf, die für ihre kinetische Behandlung von entscheidender Bedeutung sind (vgl. Teil I):

- Wie insbesondere bei unbehandelten Böden deutlich wird, erreichen die Fixierungskurven einen asymptotischen Grenzwert. Dies bedeutet, daß nicht das gesamte Iod fixiert wird, sondern schließlich ein Gleichgewicht zwischen gelöstem und fixiertem Iod vorliegt.
- Die Iodfixierung vollzieht sich nicht nach einer einheitlichen Kinetik. Vielmehr lassen sich wenigstens zwei Stufen in den Fixierungskurven auflösen. Die Iodfixierung erfolgt anfangs ($t < 5$ h) sehr rasch, flacht sich dann aber ab ($5 \text{ h} < t < 40 \text{ h}$), um schließlich in den asymptotischen Grenzwert einzumünden.

Ein erster Hinweis auf den Komplexitätsgrad der Kinetik kann dem Versuch, die Kurven als Summe von Exponentialfunktionen darzustellen, entnommen werden /Str 84/. Hierbei zeigte sich, daß wenigstens drei Exponentialfunktionen mit verschiedenen Zeitkonstanten erforderlich sind, um die Fixierungskurven befriedigend zu beschreiben.

Bei der Formulierung des kinetischen Ansatzes kann ferner davon ausgegangen werden, daß die Iodkonzentration stets klein gegen die Konzentration der Reaktionszentren im Boden ist. Damit können in guter Näherung monomolekulare Reaktionen 1. Ordnung angesetzt werden. Begründet wird diese Vereinfachung durch Abb. 2 (Teil I), aus der hervorgeht, daß die Fixierungskurven im Bereich der dieser Analyse zugrunde liegenden Iodmenge (10^{-7} M) konzentrationsunabhängig sind. Sättigungs- und Toxizitätseffekte werden erst bei höherer Iodträgerung beobachtet.

Diesen Anforderungen wird der folgende kinetische Ansatz gerecht:



Hierin bezeichnet L_1 den Konzentrationsanteil des zur Zeit $t = 0$ aufgetragenen löslichen Iodids und L_2 den Anteil chemisch veränderten, aber ebenfalls löslichen Iods. F_A und F_B stellen immobilisierte bzw. fixierte Iodanteile dar.

Der erste Reaktionsschritt ($L_1 \xrightarrow{k_1} F_A$) beschreibt eine vorübergehende Immobilisierung des aufgetragenen Iodids. Im unbehandelten Boden wird hierdurch der anfänglich steile Abfall der Fixierungskurven modelliert. Die Abflachung der Kurven für mittlere Zeiten wird durch das Erscheinen eines löslichen, aber chemisch veränderten "Zwischenproduktes" (L_2) erklärt, welches anschließend einer Fixierung unterworfen wird. Diese ist jedoch reversibel, wodurch die Fixierungskurven in Übereinstimmung mit den oben gemachten Voraussetzungen einem asymptotischen Grenzwert zustreben.

Die Erhaltung der Iodgesamtkonzentration verlangt:

$$L_1 + L_2 + F_A + F_B = 1, \quad (2)$$

so daß die Differentialgleichungen für den Ansatz (1) folgendermaßen lauten:

$$\frac{dL_1}{dt} = -k_1 L_1;$$

$$\frac{dF_A}{dt} = k_1 L_1 - k_2 F_A; \quad (3)$$

$$\frac{dL_2}{dt} = k_2 F_A + k_4 F_B - k_3 L_2 = k_4 - k_4 L_1 + (k_2 - k_4) F_A - (k_3 + k_4) L_2.$$

Mit den Anfangsbedingungen $L_1(0) = 1$, $L_2(0) = F_A(0) = F_B(0) = 0$ ergeben sich aus dem Differentialgleichungssystem (3) folgende Lösungen für L_1 und L_2 :

$$L_1(t) = e^{-k_1 t}; \quad F_A(t) = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}); \quad (k_1 \neq k_2);$$

$$L_2(t) = \frac{k_4}{k_3 + k_4} (1 - e^{-(k_3 + k_4)t}) \quad (4)$$

$$+ \left(\frac{k_2}{k_2 - k_1} \right) \left(\frac{k_1 - k_4}{k_3 + k_4 - k_1} \right) (e^{-k_1 t} - e^{-(k_3 + k_4)t})$$

$$- \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) \left(\frac{k_2 - k_4}{k_3 + k_4 - k_2} \right) (e^{-k_2 t} - e^{-(k_3 + k_4)t}).$$

Die Fixierungskurven sind nun gegeben durch den zeitlichen Verlauf des insgesamt löslichen Iods:

$$L(t) = L_1(t) + L_2(t) \quad (5)$$

$L(t)$ wurde an die Meßpunkte der Fixierungskurven angepaßt. Dabei diente die Summe der quadratischen Abweichungen zwischen den Logarithmen der experimentellen und berechneten Werte als Bewertungsgrundlage. Diese Summe wurde durch Variation der Modellparameter k_1 bis k_4 unter Benutzung des am IDT entwickelten Rechenprogramms "BODO" zum Minimum gemacht.

3 Ergebnisse der Kurvenanpassung

Die Kurvenanpassung für zwei verschiedene Experimente, jeweils für normalen und autoklavierten Boden, ist in Abbn. 1 bis 4 dargestellt. Die Linien entsprechen dabei den "Least-Squares"-Anpassungen von Gl. (5) an die experimentellen Fixierungsdaten. Wie erwartet, wird durch die drei in $L(t)$ auftretenden Exponentialterme eine gute Beschreibung der Experimente erzielt.

Tab. 1 enthält die Zusammenstellung der Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten k_1 bis k_4 , wie sie aus den Kurvenanpassungen aller durchgeführten Experimente resultieren. In Klammern sind außerdem die aus den k -Werten berechneten Halbwertszeiten ($\ln 2/k$) angegeben. Die sich aus dieser Tabelle ergebenden Gesetzmäßigkeiten werden im folgenden diskutiert.

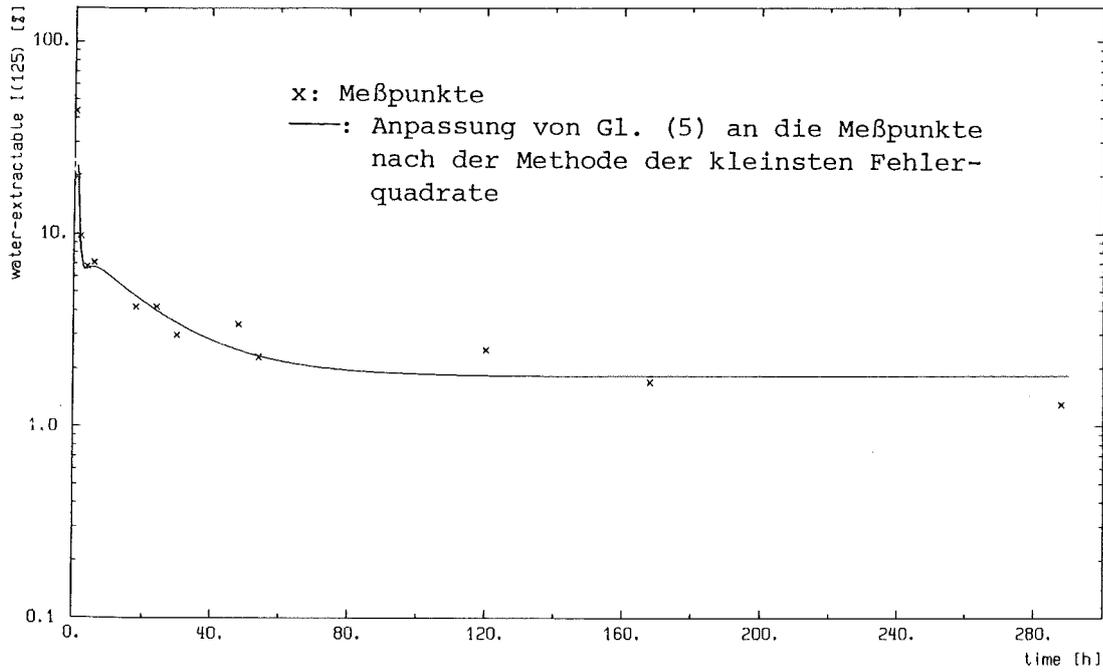


Abb. 1

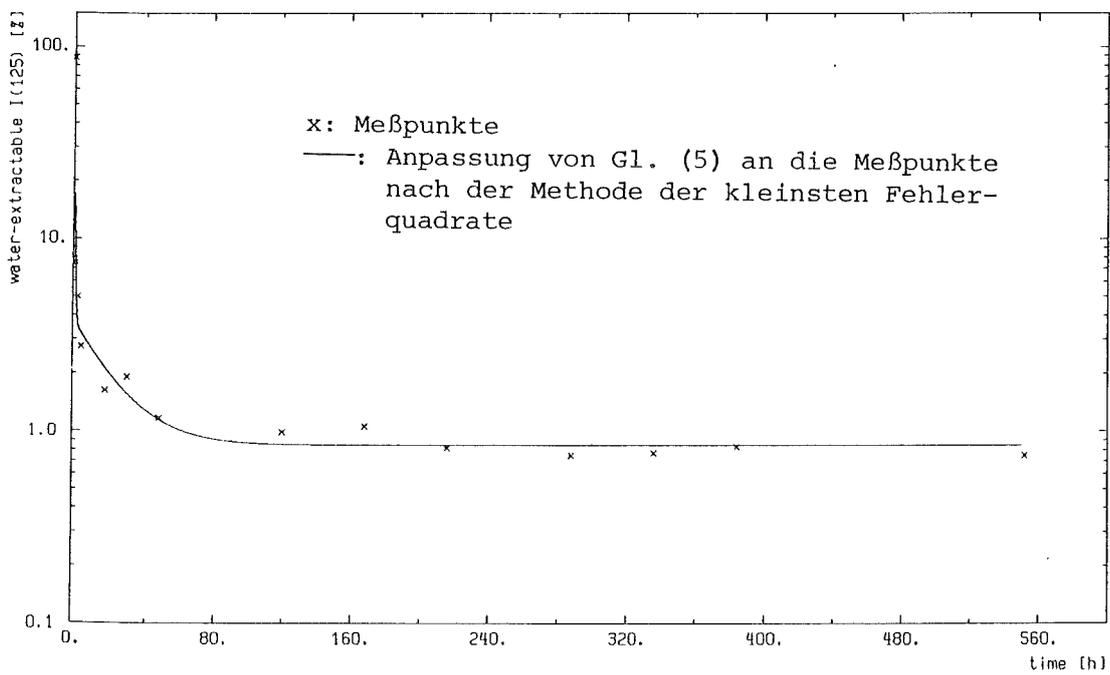


Abb. 2:

Abbn. 1 und 2: Prozentsatz des wasserlöslichen I-125 in Abhängigkeit von der Zeit nach Aufbringung des Iodids auf unbehandelte Bodensäulen. Zwei verschiedene Experimente.

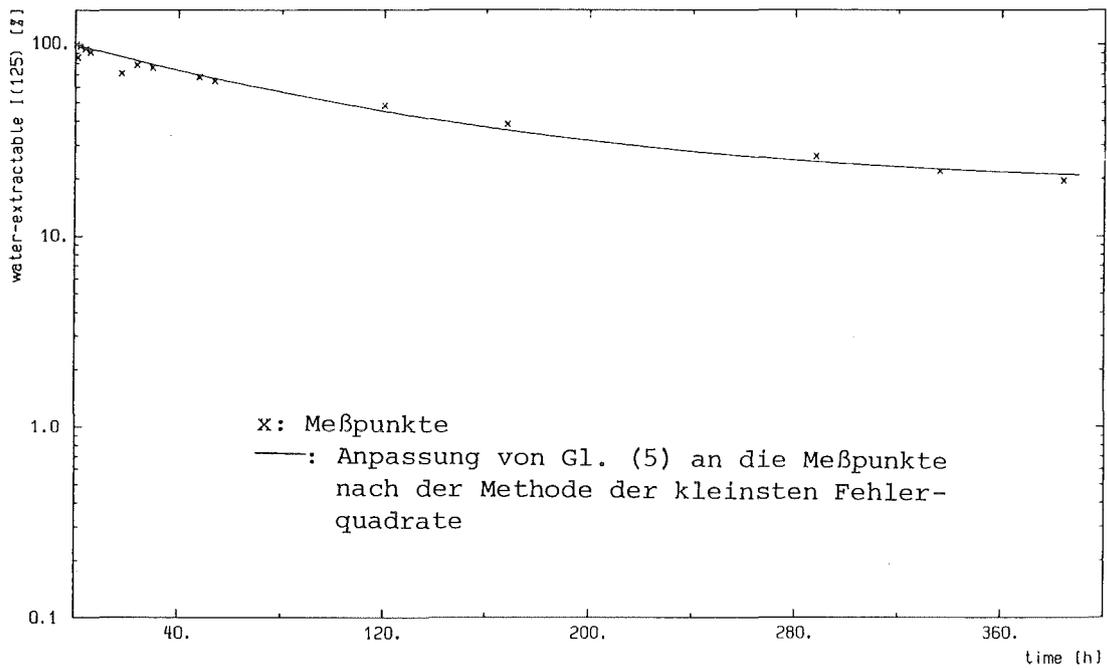


Abb. 3

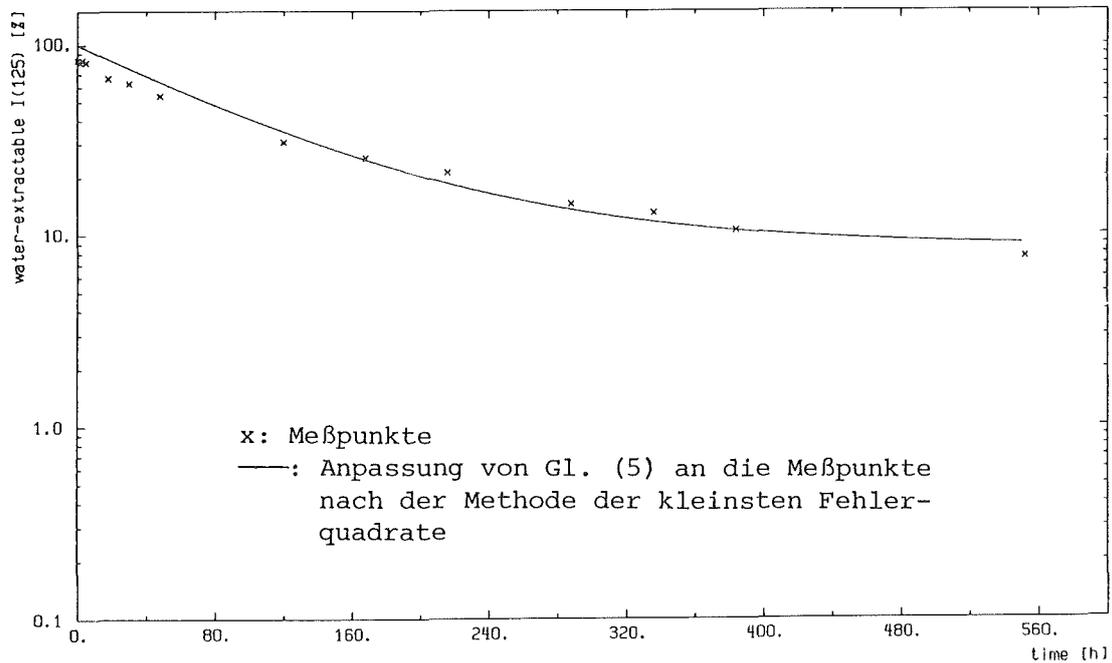


Abb. 4

Abbn. 3 und 4: Prozentsatz des wasserlöslichen I-125 in Abhängigkeit von der Zeit nach Aufbringung des Iodids auf autoklavierte Bodensäulen. Zwei verschiedene Experimente.

Tab. 1: Mittelwerte und Standardfehler der aus der Anpassung von Gl. (5) an die experimentellen Fixierungskurven gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten (Einheit: h^{-1}). In Klammern: zugehörige Halbwertszeiten (Einheit: h)

	Normaler Boden		Steriler Boden	
k_1	1,4	$\pm 0,2$	(0,5)	0,0095 $\pm 0,0005$ (73,0)
k_2	0,047	$\pm 0,001$	(14,8)	0,036 $\pm 0,012$ (19,3)
k_3	0,95	$\pm 0,15$	(0,7)	1,3 $\pm 0,2$ (0,5)
k_4	0,010	$\pm 0,001$	(63,3)	0,23 $\pm 0,12$ (3,0)

4 Zusammenhang mit biogeochemischen Prozessen

Obwohl das vorliegende Modell zunächst nur zur Beschreibung der im Experiment ausschließlich erfaßbaren Übergänge zwischen gelöstem und fixiertem Iod erstellt wurde, postuliert es die Existenz des löslichen Iods in zwei chemisch unterscheidbaren Formen L_1 und L_2 . Ebenso sind die beiden unterschiedlichen Immobilisierungs- bzw. Fixierungszustände F_A und F_B unverzichtbare Modellkomponenten. Dies wirft Fragen nach der Interpretation dieser Zustände sowie speziell nach der chemischen Natur der löslichen Modifikation L_2 auf, die aus den hier durchgeführten Untersuchungen alleine nicht beantwortbar sind. Jedoch ist der Vergleich mit ähnlichen Experimenten anderer Autoren hilfreich.

Aufgrund einer umfangreichen Analyse über das Verhalten von Iod in Oberflächengewässern und in Boden-Wasser-Systemen folgert /Beh 82, 84 und 85/, daß anfänglich eingebrachtes Iodid durch oxidative, enzymatische Prozesse in gelöste organische Stoffe, vorzugsweise Huminsäuren, überführt wird. Es liegt deshalb nahe, L_2 mit dieser löslichen organischen Iodform zu identifizieren. Die erforderlichen extrazellulären Enzyme werden dabei von den Boden-Mikroorganismen bereitgestellt. In Anwesenheit von festen Bodenbestandteilen kommt es parallel dazu zu einer Fixierung des Iodids.

Zur Beschreibung der Iodchemie in Wasser-Boden-Systemen schlägt Behrens (1984) folgendes Schema vor:

Org. geb. lösl. Iod \leftrightarrow Iodid im Bodenwasser \leftrightarrow Org. im Boden fix. Iod

Die kinetische Durchrechnung dieses Modells zeigt jedoch, daß hierbei nur zwei verschiedene Exponentialterme auftreten, was keine brauchbare Anpassung an unsere Fixierungskurven ergibt. Eine mögliche Interpretation der offensichtlich höheren Komplexität des Iod-Umwandlungsprozesses, wie sie in dem von uns vorgeschlagenen Modell zum Ausdruck kommt, besteht in der Annahme, daß der Umwandlungsschritt in das organisch gebundene aber lösliche Iod (L_2) im unbehandelten Boden mit einer vorübergehenden Immobilisierung einhergeht (Zustand F_A). Nach erfolgter Umwandlung kommt es innerhalb einer Halbwertszeit von ca. 0,73 h zu einer "endgültigen" Fixierung (F_B). Dieser Zustand ist reversibel und hat im normalen Boden eine Halbwertsdauer von etwa 63 h.

Im sterilisierten Boden ist der Immobilisierungsschritt $L_1 \rightarrow F_A$ stark inhibiert, was für eine mikrobielle Beteiligung spricht. Hingegen ist die Umwandlungsgeschwindigkeit in L_2 gegenüber dem intakten Boden nur geringfügig geändert. Dies gilt auch für die Fixierungsrate k_3 . Erheblich verkürzt ist ferner die Halbwertsdauer der Fixierung F_B (ca. 3 h). Dies bedeutet Verringerung der Fixierungsstabilität und Verminderung des fixierten Iodanteils im Falle des sterilen Bodens und läßt zugleich eine mögliche mikrobielle Fixierungskomponente im normalen Boden vermuten.

Beim augenblicklichen Wissensstand erscheint eine detailliertere Zuordnung zwischen den vier Zuständen unseres Modells und den experimentellen Daten wenig sinnvoll. Übereinstimmung zwischen den Befunden von Behrens und unserer Analyse besteht in der Existenz zweier löslicher Iodformen. Eine scheinbare Diskrepanz besteht jedoch in der Aussage darüber, welche dieser Formen am Bodenmaterial fixiert wird: Während /Beh 84/ die hauptsächlich Fixierung des Iodids favorisiert, wird bei unserem Modell formal L_2 fixiert. Hierbei ist jedoch einmal zu berücksichtigen, daß die experimentellen Bedingungen bei den Untersuchungen von Behrens und den

hier vorgestellten Ergebnissen nicht identisch sind. Sowohl Bodenbeschaffenheit als auch Bewässerungsintensität sind unterschiedlich, so daß gewisse Abweichungen in den Umwandlungsprozessen prinzipiell nicht auszuschließen sind. Ferner ist zu bedenken, daß sich der hier verfolgte kinetische Ansatz vorwiegend auf anpassungsstrategische Überlegungen gründet. Die Einbeziehung einer Rückumwandlung von L_2 in L_1 vor der Fixierung in F_B würde die Anpassungsfähigkeit des Modells nicht wesentlich ändern, würde jedoch wenigstens eine weitere Reaktionskonstante erfordern. Damit wäre die Aussageschärfe der "Least-Squares"-Anpassung gegenüber dem einfacheren Modell herabgesetzt.

Eine Modell-Komplexierung, in die dann auch eine Reversibilisierung der Schritte $L_1 \rightarrow F_A$ und $F_A \rightarrow L_2$ einbezogen werden muß, erscheint deshalb erst bei weiterer Erhärtung der experimentellen Befunde angebracht. Folgende Aufgaben sollten Gegenstand weiterer Untersuchungen der Iodumwandlungsprozesse im Boden sein:

- Chemische Analyse und umfassende Charakterisierung des gelösten Iods als Funktion der Zeit nach Aufbringung des Iodids auf den Boden.
- Experimentelle Trennung zwischen biotischen und anorganischen Iodprozessen im Boden.
- Einflüsse verschiedener Bodenparameter (Zusammensetzung, pH-Wert etc.)
- Verhältnisse beim Aufbringen anderer Iodverbindungen.
- Vervollständigung des Fixierungsmodells durch detailliertere Berücksichtigung der chemischen Umwandlungsprozesse im Hinblick auf eine möglichst vollständige rechnerische Erfassung und Voraussage des Schicksals radioaktiver Iodisotope in Boden und Umwelt.

5 Literatur

- /Beh 82/ Behrens, H., New insights into the chemical behaviour of radioiodine in aquatic environments. In: Environmental migration of long-lived radionuclides. IAEA, Vienna, 1982, S. 27 - 40
- /Beh 84/ Behrens, H., Chemie des Radioiods in Oberflächengewässern und Böden unter dem Einfluß von biogeochemischen Vorgängen. In: Strahlung und Radionuklide in der Umwelt. Tagung der Arbeitsgemeinschaft der Großforschungseinrichtungen, Bonn, 8. - 9. Nov. 1984, S. 21 - 24
- /Beh 85/ Behrens, H., Speciation of radioiodine in aquatic and terrestrial systems under the influence of biogeochemical processes. In: Seminar on speciation of fission- and radioactive products in the environment, Oxford, 16. - 19. April 1985, im Druck
- /Str 84/ Strack, S., Müller, A., Studies of the microbial influence on the behaviour of iodine-125 in humus soil. In: Role of microorganisms on the behaviour of radionuclides in aquatic and terrestrial systems and their transfer to man. Hrsg.: E. Bonnyns-van Gelder und R. Kirchmann, Kommission der Europäischen Gemeinschaften/International Union of Radioecologists, 1984, S. 207 - 214