

**Verfahren zur gammaspektrometrischen
Bestimmung von Radionukliden
in Proben von Futtermitteln und
Futtermittelrohstoffen**

F- γ -SPEKT-FUMI-01

Bearbeiter:

A. Wiechen

Leitstelle für Boden, Bewuchs, Futtermittel und
Nahrungsmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft

1 Verfahren zur gammaspektometrischen Bestimmung von Radionukliden in Proben von Futtermitteln und Futtermittelrohstoffen*

1 Anwendbarkeit

Die nachstehend beschriebenen Verfahren sind bei der Untersuchung aller Futtermittel und Futtermittelrohstoffe anzuwenden, die nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz und der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen im Routinefall zu überwachen sind.

2 Probeentnahme

2.1 Allgemeines

Futtermittelproben sollten an denselben Probeentnahmestellen gezogen werden, an denen auch Bodenprobeentnahmen vorgesehen sind. Alle Proben sind nach Möglichkeit von Jahr zu Jahr wieder bei demselben landwirtschaftlichen Betrieb, zumindest aber in ein- und derselben Gemarkung zu entnehmen.

Die Entnahme von Futtermittelproben bedarf einiger Erfahrung. Die Futtermittelprobeentnahme sollte daher möglichst solchen Institutionen übertragen werden, die über entsprechende Erfahrungen verfügen. Ein Fachmann aus dem Bereich der Futtermittelkunde muß den Probeentnehmer in seine Aufgaben einweisen. Gegebenenfalls müssen landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalten oder futtermittelkundliche Institute der Hochschulen um Amtshilfe bzw. Rat ersucht werden.

Bei der Auswahl der Probeentnahmeflächen muß darauf geachtet werden, daß von Hindernissen (Gebäuden, Bäumen u. ä.) mindestens ein Abstand von der zweifachen Höhe der Hindernisse eingehalten wird. Lage und Umgrenzung der Beprobungsfläche sind genau und eindeutig zu beschreiben, damit Jahr für Jahr dieselben Flächen beprobt werden können. Da über einen längeren Zeitraum nicht auszuschließen ist, daß sich die Flächennutzung ändert und die ursprünglichen Beprobungsflächen nicht mehr für die Probeentnahme zur Verfügung stehen, sollten in unmittelbarer Nähe Ersatzflächen vorgesehen werden. Beim Anbau pflanzlicher Produkte ist ein häufiger Fruchtwechsel üblich, so daß es schon aus diesem Grunde erforderlich ist, mehrere Probeentnahmeflächen von vornherein in einer Gemarkung festzulegen, um ausreichende Ausweichmöglichkeiten zu haben. Es ist zweckmäßig, daß der Probeentnehmer Flurkarten mit sich führt, in die die Beprobungs- und Ersatzflächen genau eingezeichnet sind. Für die Probeentnahme muß eine Fläche von 0,1 bis 1,0 ha festgelegt werden. Nur in Ausnahmefällen, in denen keine ausreichend großen Flächen zur Verfügung stehen, kann die Flächengröße bis auf 100 m² reduziert werden. Dies kann beispielsweise bei kerntechnischen Anlage

* Diese Vorschriften wurden unter Mitwirkung von Herrn Dr. H. Weller, LUFA Speyer und des VDLUFA (Verband der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalten), Fachgruppe XI, Arbeitsgruppe «Radioanalytik» erarbeitet.

erforderlich sein, wenn in der Nähe des maximalen Aufpunktes keine größeren Flächen vorhanden sind.

Grundsätzlich sollten Grenzbereiche zu Straßen, Wegen und Gräben von der Probeentnahme ausgenommen werden. In Abbildung 1 der Vorschrift F- γ -SPEKT-BODEN-01 dieser Meßanleitungen sind diese Bereiche, die in der Regel eine stärker abweichende Bodenbeschaffenheit besitzen, eingezeichnet. Die Entnahmestellen werden gleichmäßig über die Probeentnahmefläche verteilt. Ein Beispiel für eine ideale Gleichverteilung der Entnahmestellen ist ebenfalls in Abbildung 1 der Vorschrift F- γ -SPEKT-BODEN-01 dieser Meßanleitungen dargestellt. Der Probeentnehmer bewegt sich in diesem Fall auf einem Zick-Zack-Kurs auf der Fläche und sollte die Verteilung der Entnahmestellen in möglichst guter Annäherung an den dargestellten Idealzustand realisieren.

Die Probeentnahme bei Grünfütterpflanzen sollte zeitlich so eingerichtet werden, daß das Pflanzenmaterial sofort weiterverarbeitet werden kann, um so Fäulnis oder Schimmelbildung durch unsachgemäße Lagerung zu vermeiden.

2.2 Weide- und Wiesenbewuchs (Klee, Luzerne, Grüngetreide)

Als Probeentnahmeflächen sollen Wiesen oder Weiden ausgewählt werden, die der Gewinnung von Futtermitteln dienen und die regelmäßig gepflegt und gedüngt werden. Gewässer- und Ackerrandstreifen, Wiesenbrachen u. ä. sind als Probeentnahmeflächen nicht geeignet. Die Probeentnahme soll zur ortsüblichen Zeit des 1. Heu- oder Silageschnittes erfolgen. Die ausgewählte Fläche muß Jahr für Jahr beprobt werden. Ein Wechsel der Probeentnahmeflächen muß nach Möglichkeit vermieden werden. Ersatzflächen sollten jedoch von vornherein auch in diesem Fall vorgesehen werden, da nicht auszuschließen ist, daß beispielsweise Weiden oder Wiesen zu einem späteren Zeitpunkt umgebrochen und anderweitig genutzt werden. Zweckmäßigerweise werden an mehreren Stellen Flächen von 70×70 cm (= $0,5$ m²) nach Auflegen eines Rahmens entsprechender Kantenlänge aus V2A-Stahl- oder Kunststoffprofil etwa 2 cm über dem Boden abgeschnitten (Grasschere o. ä.), zu einer Mischprobe von 10 bis 15 kg vereinigt und in einen Plastiksack verpackt. Die Schnittflächen sollten in etwa die für die Gesamtfläche typische Zusammensetzung der Pflanzenarten aufweisen. Die genaue Einhaltung der Schnittflächengröße und eine verlustfreie Probeentnahme auf diesen Flächen sowie die Ermittlung der Probenmenge ist erforderlich, wenn die Meßergebnisse später auf eine Flächeneinheit umgerechnet werden sollen. Verunreinigungen mit Boden und Wurzeln sind zu vermeiden.

2.3 Mais (ganze Pflanzen)

Auf der zu beprobenden Anbaufläche wird zur Zeit der Teigreife an 15 gleichmäßig über die Fläche verteilten Stellen jeweils 1 Pflanze etwa 5 cm über dem Boden abgeschnitten. Die Teilproben werden vereinigt, grob zerkleinert und in Plastiksäcke verpackt transportiert. Bei der Entnahme und der Zerkleinerung müssen auch in diesem Fall Verschmutzungen mit Boden vermieden werden.

2.4 Futtergetreide

Bei oder nach der Getreideernte werden am Mähdrescher, vom Transportfahrzeug oder vom Lager des Landwirtes 10 Teilproben entnommen und zu einer Mischprobe von 2 kg

Gewicht vereinigt. Bei allen Proben ist auf einen geringen Besatz (Fremdgetreide, Unkrautsamen, Strohreste) zu achten.

2.5 Futterkartoffeln, Futterrüben

Für die Probeentnahme werden landwirtschaftliche Betriebe ausgewählt, die Futterkartoffeln bzw. Futterrüben jährlich auf gleichartigen, möglichst nahe beieinanderliegenden Flächen anbauen. Man sollte darauf achten, daß nach Möglichkeit eine Kartoffel- bzw. Rübensorte gezogen wird, die über mehrere Jahre angebaut wird. Bei Kartoffeln werden keine Fröhsorten entnommen, da sie fast ausschließlich der Ernährung des Menschen dienen.

Die Proben werden im Spätherbst vom Lager des Landwirtes entnommen. Dazu werden an 10 Stellen Teilproben gezogen und zu einer Mischprobe vereinigt. Es ist darauf zu achten, daß die Mischprobe in etwa die gleiche Größenverteilung der Knollen bzw. Rüben wie das Gesamtlager aufweist. Die Teilproben werden zu einer Mischprobe von mindestens 10 kg bei Kartoffeln und von mindestens 25 kg bei Rüben vereinigt.

2.6 Futtermittelrohstoffe (Importe)

Importierte Rohstoffe für die Futtermittelherstellung werden bei den Herstellern von Mischfuttermitteln gemäß der Verordnung für die amtliche Futtermittelüberwachung (1) von amtlichen Probenehmern entnommen, die in der Regel den Wirtschafts- oder Landwirtschaftsoberbehörden der Länder zugeordnet sind oder von diesen Oberbehörden beauftragt werden.

Die Beschaffenheit der Probeentnahmegерäte, die Entnahme und Bildung von Proben, die Anzahl der zu entnehmenden Einzel- und Sammelproben in Abhängigkeit von Art und Umfang der zu beprobenden Partie, sowie die Herstellung der Endproben für die Untersuchungen werden in dieser Verordnung in allen Details beschrieben. Abweichend von der Verordnung muß die Mindestmenge der Endprobe für die Radioaktivitätsüberwachung 1,5 kg betragen.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Das Probenmaterial wird in der Regel grob zerkleinert, bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gemahlen und in dieser Form gamma-spektrometrisch gemessen. Für den Fall, daß nur ein Gamma-Spektrometer mit geringer Ansprechwahrscheinlichkeit und/oder relativ hohem Untergrund zur Verfügung steht, kann es erforderlich sein, die Proben bei Temperaturen unterhalb von 400 °C zu veraschen und die Aschen zu messen, um die geforderten Nachweisgrenzen zu erreichen. Allerdings können beim Trocknungs-, insbesondere aber beim Veraschungsprozeß bedeutende Mengen an Iodradioisotopen verloren gehen, so daß diese nach der Aufarbeitung der Proben nicht mehr quantitativ zu bestimmen sind.

3.2 Probenvorbereitung

3.2.1 Weide- und Wiesenbewuchs (Klee, Luzerne, Grüngetreide)

Liegt sehr grobes Pflanzenmaterial vor, so müssen die Proben vor dem Trocknen gehäckselt werden. Im allgemeinen wird die Probe bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in einer Schlagkreuzmühle mit 1 mm-Sieb oder vergleichbarem Gerät zerkleinert und danach durch Mischen gut homogenisiert.

3.2.2 Mais (ganze Pflanzen)

Die Gesamtmenge der entnommenen Probe wird möglichst kurz gehäckselt und gründlich gemischt. Eine Teilprobe von 10kg wird, wie unter Punkt 3.2.1 beschrieben weiterverarbeitet. Der Rest wird verworfen.

3.2.3 Futtergetreide

Die Proben werden, wie unter Punkt 3.2.1 beschrieben, getrocknet und gemahlen. Wird die gamma-spektrometrische Messung in Meßgefäßen von 1 l Volumen oder darüber durchgeführt, kann das Mahlen entfallen.

3.2.4 Futterkartoffeln, Futterrüben

Bei Kartoffeln werden Reste von Stolonen und Kraut sowie anderer Schmutz ausgelesen. Rüben müssen sauber geköpft sein. Die Wurzelansätze mit Erdresten werden mit einem Messer abgeschabt. Anschließend werden Kartoffeln bzw. Rüben zweimal gründlich mit Wasser gewaschen. Geschält wird nicht. Die Proben werden nicht zu fein geschnitzelt, bei 105°C getrocknet und mit einer Schlagkreuzmühle mit 1 mm-Sieb gemahlen.

3.2.5 Futtermittelrohstoffe (Importe)

Die Proben werden, wie unter Punkt 3.2.1 beschrieben, getrocknet und zerkleinert.

3.2.6 Veraschung

In Laboratorien, die nur über einen Halbleiterdetektor mit geringer Ansprechwahrscheinlichkeit und/oder eine Bleiabschirmung mit hohem Untergrund verfügen, so daß die geforderten Nachweisgrenzen nur mit einem unverhältnismäßigem Zeitaufwand bei der Messung erreicht werden können, kann eine Veraschung der nach 3.2.1 bis 3.2.5 vorbereiteten Proben vorgenommen werden und eine Messung der Aschen erfolgen.

Dazu wird das getrocknete und zerkleinerte Probenmaterial in Quarzgutschalen oder ähnlichen Gefäßen bei einer Ofentemperatur unterhalb von 400°C verascht. Die Quarzgutschalen mit dem Probengut werden in den noch kalten Ofen gestellt. Zunächst wird die Luftzufuhr zum Ofen so stark wie möglich gedrosselt, um eine Verschwelung der Proben zu erreichen und eine Entzündung zu vermeiden. Erst am Ende des Schwelprozesses werden die Luftschieber des Ofens geöffnet, um so eine möglichst helle Asche zu erhalten. Die Asche wird nach dem Abkühlen unter Zugabe von Porzellan- oder Achatkugeln in einem Taumel- oder 3D-Mischer zerkleinert und homogenisiert.

Um Ablagerungen von Schwelprodukten in Schornsteinen und dadurch mögliche Schornsteinbrände einerseits und Umweltbelastungen durch die Schwelprodukte andererseits zu vermeiden, ist es zu empfehlen, bei der Veraschung größerer Mengen biologischen Materials einen Veraschungsofen mit katalytischer Nachverbrennung einzusetzen.

Besonders bewährt haben sich solche Ofenkonstruktionen, bei denen der Veraschungsraum direkt durch einen großen Durchgangsquerschnitt mit der katalytischen Nachverbrennungseinheit mit zusätzlicher Beheizung verbunden ist.

Die Ascheausbeute ist zu ermitteln, damit die Meßergebnisse auf die Trockenmasse (TM) umgerechnet werden können.

3.3 Radiochemische Trennung

Eine radiochemische Trennung ist für die gamma-spektrometrische Messung nicht erforderlich.

4 Messung der Aktivität

Zur Gamma-Spektrometrie finden sich grundlegende Ausführungen und Hilfen in den Kapiteln IV.1.1 bis IV.1.3 dieser Meßanleitungen.

Die Messung der Gamma-Spektren erfolgt mit einem Ge-Spektrometer (> 15 % relative Ansprechwahrscheinlichkeit verglichen mit einem 3" \times 3" NaI(Tl)-Detektor für die 1,33 MeV-Linie des Co-60) in 11-Ringschalen oder im Fall der Aschemessungen in Schraubdosen mit einem Inhalt von 50 cm³.

Die Vorgehensweise bei der quantitativen Kalibrierung der Gamma-Spektrometer ist bei Verfahren F- γ -SPEKT-MILCH-01 ausführlich beschrieben. An dieser Stelle finden sich auch Hinweise zur Korrektur von Summations- und Selbstabsorptionsverlusten, die unter Umständen auch bei der Messung von Futtermittelproben zu beachten sind.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

Für Personal-Computer stehen zur Auswertung von Gamma-Spektren leistungsfähige Programme verschiedener Software-Anbieter zur Verfügung. Es sollten solche Programme bevorzugt werden, die für alle wichtigen Radionuklide neben der Berechnung der spezifischen Aktivität auch die Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen entsprechend Kapitel IV.5 dieser Meßanleitungen vorsehen (siehe auch Punkt 6) und die Erkennungsgrenze in den Suchalgorithmen als Kriterium für die Entscheidung benutzen, ob eine Linie vom Untergrund verschieden ist oder nicht.

Ergebnisse der spezifischen Aktivität oder deren Nachweisgrenzen sind stets, also auch im Fall von Aschemessungen, in Bq \cdot kg⁻¹ TM (Trockenmasse) anzugeben.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die Nachweisgrenzen der Gamma-Spektrometrie von Futtermittelproben werden nicht nur von der Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors und den kernphysikalischen Daten der zu messenden Radionuklide, sondern insbesondere vom Radionuklidspektrum der zu messenden Probe bestimmt. Das Untergrundspektrum der Meßanordnung hat in diesem Fall eine geringere Bedeutung, da Futtermittel insbesondere beträchtliche Mengen an Kalium (K-40) enthalten. In Abhängigkeit von der Art des Futtermittels unterliegt die K-40-Konzentration beträchtlichen Schwankungen. Dementsprechende

Tabelle 1: Durchschnittliche spezifische K-40-Aktivität zu überwachender Futtermittel in Bq · kg⁻¹ TM

Futtermittel	spez. K-40-Aktivität
<i>Grünfütter</i>	
Weidebewuchs	1130
Wiesenbewuchs	880
Rotklee	730
Weißklee	1000
Luzerne	620
Grünhafer	1080
Grünmais	880
Grünroggen	840
<i>Mais, ganze Pflanze</i>	
Mais, teigreif	710
<i>Futtergetreide</i>	
Gerste	170
Hafer	150
Mais	140
Roggen	190
Weizen	160
<i>Knollen und Wurzeln</i>	
Kartoffeln, roh	700
Gehaltsrüben	970
Massenrüben	1040
<i>Importierte Futtermittel</i>	
<i>Maisprodukte</i>	
Maiskeimschrot	30
Maisfuttermehl	70
Maiskleberfutter	420
Maiskleie	120
<i>Tapiokamehl</i>	250
<i>Ölkuchen und- schrote</i>	
Baumwollsaatkuchen (8% Fett)	480
Baumwollsaatschrot, extrahiert	490
Erdnußkuchen (bis 8% Fett)	400
Erdnußschrot, extrahiert	430
Kokoskuchen (8-12% Fett)	620
Kokoschrot, extrahiert	710
Leinkuchen (8-12% Fett)	340
Leinschrot, extrahiert	470
Palmkernkuchen (bis 8% Fett)	230
Palmkernschrot, extrahiert	240
Rapskuchen (bis 8% Fett)	400
Rapsschrot, extrahiert	610
Sesamkuchen (bis 8% Fett)	220
Sesamschrot, extrahiert	340
Sojaschrot, extrahiert	640
Sonnenblumenkuchen (8% Fett)	370
Sonnenblumenschrot, extrahiert	410

Schwankungen sind auch bei der Nachweisgrenze von Co-60 und anderer Radionuklide zu erwarten, die Gammalinien unterhalb der K-40-Linie aufweisen. In der Tabelle 1 sind einige Durchschnittswerte der spezifischen K-40-Aktivität zu überwachender Futtermittel zusammengestellt. Einzelwerte können bis zu 50% nach oben bzw. unten von diesen Durchschnittswerten abweichen.

Die Nachweisgrenzen werden nach Kapitel IV.5, Unterkapitel 4.5, Gleichung 4.32a dieser Meßanleitungen berechnet. Für den Fall, daß die Algorithmen für die Berechnung der Nachweisgrenzen des benutzten Auswerteprogramms nicht der Gleichung in Kapitel IV.5 entsprechen, sind Korrekturen erforderlich, die evtl. nachträglich vorgenommen werden müssen. Beispiele für die Berechnung der Nachweisgrenzen bei der Gammaspektrometrie finden sich ebenfalls in Kapitel IV.5, Unterkapitel 6.4 und 6.5. Im vorliegenden Fall kann diesen Beispielen analog verfahren werden.

Als Anhaltspunkt für die erreichbaren Nachweisgrenzen mögen die nachfolgenden Werte für die Messung einer getrockneten und gemahlten Weidebewuchsprobe (300 g in einer Ringschale) auf dem Detektor (25 % relativer Ansprechwahrscheinlichkeit, Abschirmung und Detektor als Low-level-Ausführung, Meßzeit: 12 Stunden) gelten. Die Weidebewuchsprobe, die für die Nachweisgrenzenbestimmungen eingesetzt wurde, enthielt außer dem natürlichen K-40-Gehalt von $910 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$ keine weiteren Gammastrahler in nennenswerten Mengen. Die in der Tabelle aufgeführten Werte für die Nachweisgrenzen des Referenzradionuklids Co-60 und von künstlichen Radionukliden, die in Bewuchsproben vorkommen können, sind in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$ angegeben.

Tabelle 2: Nachweisgrenzen in Weidebewuchs

Radionuklid	Nachweisgrenze in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$
Be-7	0,24
Mn-54	0,04
Co-57	0,02
Co-58	0,04
Co-60	0,07
Zn-65	0,12
Zr-95	0,07
Nb-95	0,04
Ru-103	0,03
Ru-106	0,29
Ag-110 m	0,03
Te-132	0,03
Cs-134	0,03
Cs-136	0,04
Cs-137	0 04
Ba-140	0,11
La-140	0,02

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Chemikalien werden nicht benötigt, da keine radiochemischen Trennungen durchzuführen sind.

7.2 Geräte

Die erforderlichen Geräte sind bei Verfahren F- γ -SPEKT-MILCH-01 aufgelistet. Zur Probenvorbereitung werden zusätzlich ein Häcksler, ein Großtrockenschrank (Umluft-trockenschrank) und eine Schlagkreuzmühle benötigt.

Literatur

- (1) Verordnung für die amtliche Futtermittelüberwachung vom 21.03.1978, Bundesgesetzblatt (BGBl.) Teil I, 1978, S.414,
geändert am 28.10.1980, BGBl. Teil I, 1980, S.2035,
geändert am 05.05.1982, BGBl. Teil I, 1982, S.604,
geändert am 18.10.1984, BGBl. Teil I, 1984, S.1290