

13 RINGVERSUCH MILCH 2019

G. Haase, F. Ober, Th. Vagt

Max Rubner-Institut, Institut für Sicherheit und Qualität bei Milch und Fisch

Leitstelle Leitstelle für Boden, Bewuchs, Futtermittel und Nahrungsmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft (Leitstelle E/F)

Einleitung

Am Max Rubner-Institut (MRI), Bundesforschungsinstitut für Ernährung und Lebensmittel in Kiel, ist eine der Leitstellen des Bundes für die Überwachung der Umweltradioaktivität in Umweltproben angesiedelt. Die Leitstelle ist gemäß der Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) [59] für die Umweltbereiche Boden, Bewuchs, Futtermittel und Nahrungsmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft zuständig.

Zur Erfüllung der gesetzlichen Aufgaben gemäß Strahlenschutzgesetz (StrlSchG) [60] und der Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum integrierten Mess- und Informationssystem (AVV-IMIS) [58] führt die Leitstelle am MRI Vergleichsmessungen für die Messstellen der Bundesländer durch. Diese sind ein wichtiges Element zur Sicherstellung eines bundeseinheitlichen Qualitätsstandards. Die Messstellen der Bundesländer sind nach der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI) [61] und der StrlSchV [59] dazu aufgerufen, an entsprechenden Vergleichsmessungen teilzunehmen. Allerdings steht die Teilnahme an den Ringversuchen des MRI seit jeher auch allen Interessierten im In- und Ausland offen, um die eigenen Leistungen zu prüfen, im Vergleich einordnen zu können und um die Einhaltung ihrer eigenen Qualitätsstandards zu dokumentieren.

Seit 1977 wurden von der Leitstelle insgesamt 26 Ringversuche durchgeführt. Historisch bedingt war am Standort Kiel das Umweltmedium Milch schon immer von besonderer Bedeutung. Aus diesem Grund wurden bereits 18 Ringversuche zum Umweltmedium Milch (Rohmilch, Frischmilch, Magermilch, Milchpulver, Milchasche) durchgeführt, wobei sich die jeweils betrachteten Radionuklide über die Zeit leicht verändert haben bzw. an die aktuellen Bedürfnisse (wissenschaftliche Fragestellungen, gesetzliche Vorgaben, Störfallrelevanz etc.) angepasst wurden.

Im Rahmen des diesjährigen Ringversuches sollten die Aktivitätskonzentrationen der Gamma-Strahler ^{40}K , ^{131}I , ^{133}Ba , ^{134}Cs und ^{137}Cs sowie die Aktivitätskonzentrationen der reinen Beta-Strahler ^{89}Sr und ^{90}Sr in Rohmilch bestimmt werden. Dabei war die Auswahl der in Ansatz gebrachten

Mess- bzw. Analyseverfahren den Teilnehmern freigestellt.

Der Ringversuch zum Umweltmedium Milch wird von der Leitstelle Kiel derzeit in einem jährlichen Rhythmus durchgeführt und wurde im Herbst 2020 erneut von der Leitstelle angeboten und durchgeführt.

Organisation und Durchführung

Mit dem Schreiben vom 01.02.2019 war allen Laboratorien, von denen der Leitstelle bekannt war, dass sie γ -spektrometrische Messungen sowie ^{89}Sr und ^{90}Sr -Analysen durchführen bzw. durchzuführen haben, die Ankündigung der Ringanalyse mit einem Formblatt zur Anmeldung der Teilnahme bis zum 01.03.2019 zugeschickt worden.

Die Milchproben wurden (siehe Abschnitt 3) vom 06.05 - 08.05.2019 hergestellt und im Anschluss an die angemeldeten Teilnehmer per Post versendet. Mit den Proben erhielten die Teilnehmer ein Schreiben, in dem die Modalitäten der Ringanalyse mitgeteilt wurden.

Die Laboratorien konnten Messungen mit mehreren Detektoren durchführen, waren jedoch aufgefordert, mit jedem Detektor drei Einzelmessungen vorzunehmen. Die Ergebnisse waren mittels eines der Probe beiliegenden Formblattes der Leitstelle bis zum 30.06.2019 zurückzumelden.

Um einen Überblick über die Ausrüstung der einzelnen Laboratorien zu erhalten, wurden mit diesem Formblatt Angaben zu den Messgefäßen, den Detektoren und der für die Auswertung der Spektren eingesetzte Software erbeten. Für die Beta-Strahler ^{89}Sr und ^{90}Sr wurde zudem eine Kurzdarstellung der verwendeten radiochemischen Analyse erbeten. Es zeigte sich, dass eine Vielzahl von Analyseverfahren von den Teilnehmern zur Anwendung gebracht wurden.

Der Rücklauf der Ergebnisse war bis zum offiziellen Abgabezeitpunkt am 30.06.2019 erfreulich hoch. Schlussendlich ergaben sich Ergebnismeldungen von insgesamt 81 Laboratorien mit bis zu 120 Datensätzen für die γ -Spektrometrie. 34 bzw. 48 Laboratorien teilten Ergebnisse der β -Strahler ^{89}Sr bzw. ^{90}Sr mit insgesamt 44 bzw. 62 Datensätzen mit. Zusätzlich sei angemerkt, dass von einigen Laboratorien bis zu drei Datensätze für

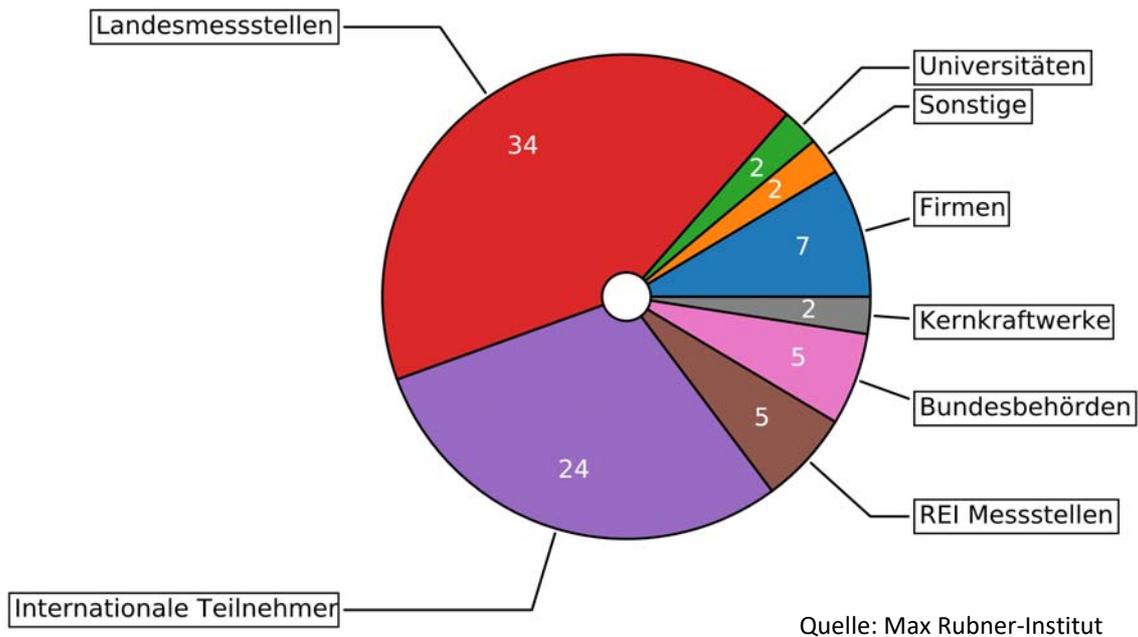


Abbildung 13.1
Herkunft der Teilnehmer am Ringversuch

verschiedene Detektoren bzw. Geometrien übermittlelt wurden.

Jedem Teilnehmer mit Ergebnismeldungen wurde ein anonymer Laborcode zugeordnet. In diesem Jahr haben insgesamt 57 nationale sowie 24 internationale Teilnehmer an dem Ringversuch teilgenommen. Unter den nationalen Teilnehmern waren 34 amtliche Landesmessstellen. In Abbildung 13.1 ist die Herkunft der einzelnen Teilnehmer graphisch aufbereitet dargestellt.

Um den Teilnehmern möglichst zeitnah eine erste Einschätzung und nützliche Hinweise für Ihre weitere analytische Arbeit zu geben, wurden die Ergebnisse in stark verkürzter Form und Darstellung im Rahmen einer Vorauswertung an die Teilnehmer per E-Mail versendet.

Probenaufbereitung und Messwerte der Leitstelle

Am 06.05.2019 hat das Versuchsgut des MRI in Schädtkbek ca. 240 Liter Rohmilch zur Verfügung gestellt. Die Milch wurde nicht entfettet. Um die Aufrahmung des Milchfettes während des Transports und der Analysen zu reduzieren, wurde die Milch am 07.05.2019 im Milch-Technikum des MRI bei 36°C und 250/50 bar in zwei Stufen homogenisiert (siehe Abbildung 13.2 und Abbildung 13.3), wobei der durchschnittliche Fettkugeldurchmesser von 3,77 µm auf 0,48 µm reduziert wurde. Um einen mikrobiologischen Verderb der

Milch zu unterdrücken, wurde der Milch Natriumazid (ca. 0,18 g/l) beigelegt.

Am 08.05.2019 wurden ca. 200 Liter homogenisierte Milch mit den γ -Strahlern ^{131}I , ^{133}Ba , ^{134}Cs und ^{137}Cs sowie den reinen β -Strahlern ^{89}Sr und ^{90}Sr kontaminiert und in einem Tank mit Rührwerk vermischt. Nach einer Mischzeit von ca. 1,5 Stunden wurden acht Milchproben aus dem Tank genommen und γ -spektrometrisch vermessen, um die homogene Verteilung der Nuklide zu prüfen und sicherzustellen. Anschließend wurde die Milch in 140 Probenbehälter abgefüllt, in die vorbereiteten Postpäckchen verpackt, zur Post gefahren und an die angemeldeten Teilnehmer verschickt.

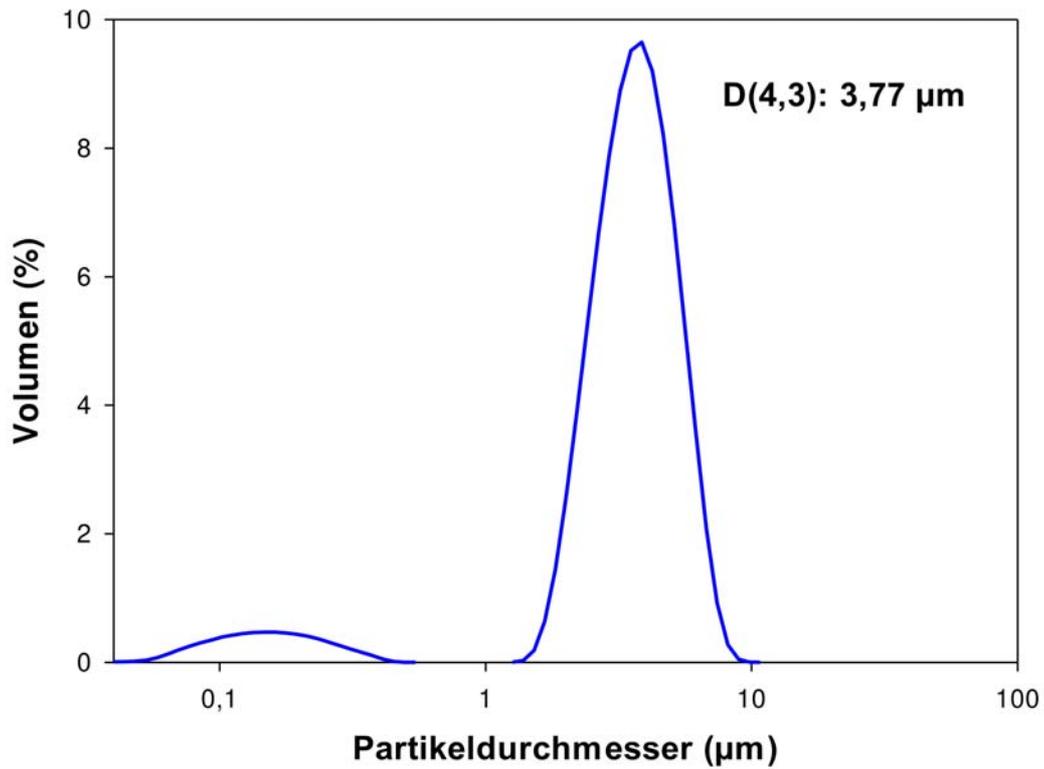
Für keine der genannten Radionuklide war im Vorfeld ein Sollwert für die Aktivität definiert worden. Die Aktivitäten waren der Leitstelle jedoch gut bekannt, da nach Aufbereitung und Kontaminierung des Probenmaterials nochmals sorgfältige Analysen durchgeführt wurden. Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig konnte in diesem Jahr auf Grund von umfangreichen Umbaumaßnahmen leider keine Referenzwerte zur Qualitätssicherung gemäß AVV-IMIS [58] bereitstellen.

Die Leitstelle Kiel hat auch selbst an dem Ringversuch teilgenommen. Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle 13.1 zusammengefasst. Bei der angegebenen Unsicherheit der Leitstelle handelt es sich um die einfache ($k = 1$) Unsicherheit

gemäß DIN 11929:2011 [62]. Die Ergebnisse der γ -Nuklide sind, sofern notwendig, hinsichtlich der Summationseffekte mit GenieTM 2000 [63] korri-

giert. Alle obenstehenden Messwerte sind auf den 01.05.2019 12:00 Uhr MEZ bezogen.

Rohmilch v. 07.05.2019



Quelle: Max Rubner-Institut

Abbildung 13.2
Fettkugeldurchmesser der Ursprungsmilch

Rohmilch v. 07.05.2019 - 1. HOMO

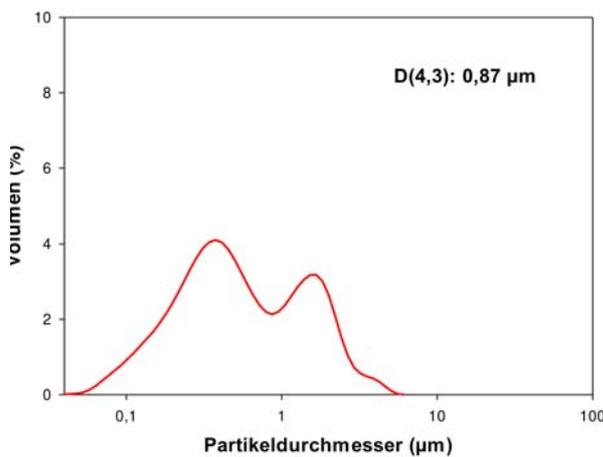


Abbildung 13.3
1. (links) und 2. (rechts) Stufe der Homogenisierung

Tabelle 13.1
Messwerte der Leitstelle (MRI Kiel)

Radionuklid	Messwert
^{40}K	$50,3 \pm 1,2$
^{131}I	$86,8 \pm 2,1$
^{133}Ba	$13,7 \pm 0,4$
^{134}Cs	$10,7 \pm 0,2$
^{137}Cs	$8,3 \pm 0,1$
^{89}Sr	$18,0 \pm 0,6$
^{90}Sr	$6,0 \pm 0,4$

Auswertung

Die Messergebnisse der Teilnehmer wurden in der Form für die Auswertung übernommen, wie sie mitgeteilt wurden, d. h. ohne Berücksichtigung der Tatsache, dass im Falle der γ -spektrometrischen Messungen zum Teil Korrekturen für die Summation vorgenommen wurden, zum Teil aber auch keine Korrekturen erfolgten. Auch wurde nicht nach verwendeter Methode bzw. Analyse differenziert, um den Teilnehmern zum einen größtmögliche Freiheiten zu gewähren, indem sie die Methode/Analyse verwenden können, die sie am besten beherrschen. Zum anderen sind auch möglichst vielfältige Analyseverfahren erwünscht, um ggf. systematische Unterschiede zwischen den Verfahren erkennen zu können.

Die Auswertung und Bewertung erfolgt analog zu dem Verfahren zum Ringversuch Boden 2019. Es wird an dieser Stelle daher auf das dortige Kapitel verwiesen.

Ergebnisse

In Tabelle 13.2 sind alle ermittelten Kenndaten des Ringversuchs in Anlehnung an die ISO 13528 [64] sowie der DIN ISO 5725 [65] übersichtlich für jedes betrachtete Radionuklid zusammengestellt. Eine vollständige tabellarische Auflistung aller Messwerte und deren Bewertung sowie die graphische Aufbereitung der Auswertung (z. B. S-Plots, Histogramme usw.) sind in dem vollständigen Abschlussbericht dargestellt, welcher den Teilnehmern am 14.05.2020 per E-Mail zugestellt worden ist. Die Ergebnisse sind dabei anonymisiert über dem jeweiligen Laborcode dargestellt.

In den Tabellen 13.3 und 13.4 sind die Ergebnisse in Klassen gemäß den empfohlenen Bewertungen der DIN 17043:2010 [66] zusammengefasst. Gemäß dem gesetzlichen Auftrag zur Durchführung von Ringversuchen zum Nachweis von Radioaktivität in Umweltproben zur Qualitätssicherung

(siehe StrlSchV [59]) sind in diesen Tabellen auch die Ergebnisse der Landesmessstellen alleine dargestellt. Betrachtet man nur die Ergebnisse der Gamma-Messungen, so ist sowohl bei dem z-score als auch bei dem ζ -score (Betrachtung der angegebenen Unsicherheit des Messergebnisses) tendenziell festzustellen, dass die Landesmessstellen geringfügig besser abschneiden. Dieses Ergebnis ist allerdings bedingt durch die geringen Teilnehmerzahlen mit Vorsicht zu genießen. Bei den Ergebnissen der β -Analysen für ^{89}Sr und ^{90}Sr lässt sich weder beim z-score noch beim ζ -score ein statistisch relevanter Unterschied zwischen den Leistungen der Landesmessstellen und den restlichen Teilnehmern ableiten.

Von 76 Laboratorien wurden insgesamt 119 ^{40}K -Aktivitäten mit insgesamt 351 Messwerten bestimmt. Von diesen 119 Datensatzmittelwerten liegen acht Werte von fünf verschiedenen Laboratorien außerhalb des Intervalls von $\pm 3 s^*$. Eine Erklärung für diese hohen Werte könnte darin bestehen, dass der Untergrund nicht korrekt subtrahiert wurde. Dieses Phänomen ist aus vorangegangenen Ringversuchen bei ^{40}K bekannt. Die Messung von ^{131}I ist ähnlich wie das Ergebnis von ^{40}K ausgefallen. 78 Laboratorien haben 122 Datensätze mit insgesamt 360 Messwerten übermittelt. In diesem Fall liegen sechs Datensatzmittelwerte von fünf Laboratorien außerhalb von $\pm 3 s^*$ und sind daher als nicht zufriedenstellend einzustufen. Bestätigt wird dies analog durch die ermittelten z-score Werte.

^{133}Ba ist von 74 Laboratorien gemessen worden. Das Ergebnis ist als gut zu bezeichnen. Von den insgesamt 117 Datensatzmittelwerten lagen nur drei Werte von drei Laboratorien außerhalb von $\pm 3 s^*$. Diese Messwerte werden zusätzlich auch durch die entsprechenden z-score Werte bestätigt. ^{134}Cs und ^{137}Cs sind von 78 Laboratorien gemessen worden, wobei jeweils 121 Datensätze

mit 357 Messwerten zur Auswertung gekommen sind. Das Ergebnis für beide Isotope ist als sehr gut zu bezeichnen. Die Anzahl der eingereichten Messwerte sowie die Ergebnisse lassen darauf

schließen, dass für diese Nuklide viele Erfahrungswerte vorliegen. Es wurden lediglich jeweils zwei Datensatzmittelwerte außerhalb von $\pm 3 s^*$ gefunden.

Tabelle 13.2
Kenngrößen Ringversuch Milch 2019

Radionuklid	⁴⁰ K	¹³¹ I	¹³³ Ba	¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs	⁸⁹ Sr	⁹⁰ Sr
Anzahl an Laboratorien p:	76	78	74	78	78	34	48
Anzahl an Datensätzen i:	119	122	117	121	121	44	62
Anzahl an Messwerten N:	351	360	345	357	357	108	159
Robuster Mittelwert \bar{x}^* [Bq/l]:	50,3	90,4	14,0	10,8	8,6	17,9	5,4
Robuste Standardabweichung s^* [Bq/l]:	2,7	4,2	0,7	0,5	0,3	2,7	0,8
Standardfehler des Mittelwertes $u(\bar{x}^*)$ [Bq/l]:	0,3	0,5	0,1	0,1	0,03	0,5	0,1
Median [Bq/l]:	50,3	90,6	14,0	10,8	8,5	17,9	5,5
Minimum [Bq/l]:	29,6	65,4	11,2	7,8	7,5	11,1	1,8
Maximum [Bq/l]:	71,1	114,0	16,4	12,3	10,2	28,4	9,4
Spannweite [Bq/l]:	41,5	48,6	5,2	4,5	2,7	17,3	7,6
Wiederhol-Standardabweichung S_r [Bq/l]:	2,0	2,7	0,3	0,3	0,2	1,4	0,4
Wiederhol-Grenze $r_{95\%}$ [Bq/l]:	5,6	7,6	0,8	0,7	0,6	3,8	1,1
Wiederhol-Variationskoeffizient VK_r in %:	4,0	3,0	2,1	2,5	2,6	7,7	7,5
Vergleich-Standardabweichung S_R [Bq/l]:	4,8	6,0	0,8	0,6	0,4	3,0	1,1
Vergleich-Grenze $R_{95\%}$ [Bq/l]:	13,5	16,7	2,2	1,7	1,0	8,3	3,2
Vergleich-Variationskoeffizient VK_R in %:	9,6	6,6	5,5	5,6	4,3	16,5	20,9
Streuung $T (2 \times S_R)$ [Bq/l]:	9,6	12,0	1,6	1,2	0,7	5,9	2,3

Während bis zu 78 Laboratorien Gammaspektren gemessen und ausgewertet haben, liegen nur von 34 Laboratorien ⁸⁹Sr bzw. von 48 Laboratorien ⁹⁰Sr-Ergebnisse vor. Offensichtlich sind viele der Teilnehmer nicht für die Strontium-Analytik eingerichtet oder scheuen den notwendigen hohen radiochemischen Aufwand für die Abtrennung. Für ⁸⁹Sr konnte nur ein Datensatzmittelwert außerhalb von $\pm 3 s^*$ ermittelt werden und nur vier Ergebnisse sind als fragwürdig einzustufen. Die Analyse von ⁹⁰Sr bereitete mehr Probleme. Hier wurden vier Datensatzmittelwerte außerhalb des Intervalls von $\pm 3 s^*$ sowie drei weitere Ergebnisse mit einem z-score $2 < |z| < 3$ gefunden. Dies ist wahrscheinlich auf die Anwesenheit des zusätzlichen β -Strahlers ⁸⁹Sr zurückzuführen, welcher im Routinefall i. d. R. nicht nachweisbar ist.

Im Gegensatz zu den γ -Strahlern fällt auf, dass sich die Teilnehmer mit der Fehlerabschätzung bei den reinen β -Strahlern ⁸⁹Sr und ⁹⁰Sr deutlich schwerer taten. Dies liegt i. d. R. in der notwendigen aufwendigen radiochemischen Analyse begründet und ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass auf eine vollständige Fehleranalyse z. B. nach GUM [67–69] oder nach DIN 11929 [62] verzichtet wird und nur der zählstatistische Fehler der Messung als Gesamt-Unsicherheit des Messergebnisses angegeben wird. Damit werden z. B. Unsicherheiten bei den einzelnen Analyse-Phasen (inkl. Typ B-Unsicherheiten) vernachlässigt. Auch wird im Fall von γ -Strahlern die Berechnung der charakteristischen Grenzen inkl. Fehlerrechnung nach DIN ISO 11929 [62] oftmals direkt vom verwendeten Analysetool (z. B. GenieTM 2000 [63]) erledigt. Dieser direkte Zugang ist zwar auf Grund

der Komplexität der notwendigen vollständigen Eingaben entsprechend aufwändig und auch fehleranfällig. Sind die Einstellungen allerdings einmal vorgenommen, so ist die Berechnung der charakteristischen Grenzen für den Anwender i. d. R. ohne weitere Schwierigkeiten und zusätzlichen Aufwand korrekt durchführbar.

Dies steht im Gegensatz zu der Unsicherheitsbetrachtung im Fall von analytischen Aufbereitungsverfahren, wie sie z. B. in diesem Fall für die ^{89}Sr - und ^{90}Sr -Analyse notwendig sind. Da diese Ver-

fahren oftmals laborspezifisch sind, ist auch die notwendige Unsicherheitsberechnung sowie die Berechnung der charakteristischen Grenzen i. d. R. nicht generalisierbar und daher individuell z. B. mit UncertRadio [70] durchzuführen. Die Erfahrung zeigt jedoch, dass dieser erhöhte Aufwand leider oftmals nicht betrieben wird und die Unsicherheiten der Messergebnisse entweder geschätzt oder nur die zählstatistischen Fehler angegeben werden.

Tabelle 13.3

Verteilungen der z-score-Werte. In Klammern sind nur die Landesmessstellen dargestellt

Nuklid	$ z \leq 2$	$2 < z < 3$	$ z \geq 3$	$\emptyset z $
^{40}K	90,8 % (92,9 %)	2,5% (5,4 %)	6,7% (1,8 %)	1,0 (0,8)
^{131}I	94,3% (96,4 %)	0,8% (0,0 %)	4,9% (3,6 %)	0,9 (0,7)
^{133}Ba	96,6% (98,2 %)	0,9% (0,0 %)	2,6% (1,8 %)	0,8 (0,7)
^{134}Cs	94,2% (100,0 %)	4,1% (0,0 %)	1,7% (0,0 %)	0,8 (0,6)
^{137}Cs	92,6% (94,6 %)	5,8% (3,6 %)	1,7% (1,8 %)	0,8 (0,6)
^{89}Sr	88,6% (84,8 %)	9,1% (12,1 %)	2,3% (3,0 %)	0,9 (0,9)
^{90}Sr	88,7% (90,2 %)	4,8% (4,9 %)	6,5% (4,9 %)	0,9 (0,9)

Tabelle 13.4

Verteilungen der ζ -score-Werte. In Klammern sind nur die Landesmessstellen dargestellt

Nuklid	$ \zeta \leq 2$	$2 < \zeta < 3$	$ \zeta \geq 3$	$\emptyset \zeta $
^{40}K	95,8% (96,4 %)	4,2% (3,6 %)	0,0% (0,0 %)	0,6 (0,6)
^{131}I	93,4% (91,1 %)	0,8% (1,8 %)	5,7% (7,1 %)	0,8 (0,8)
^{133}Ba	90,6% (96,4 %)	4,3% (1,8 %)	5,1% (1,8 %)	1,0 (1,0)
^{134}Cs	92,6% (98,2 %)	1,7% (0,0 %)	5,1% (1,8 %)	1,3 (0,7)
^{137}Cs	94,2% (96,4 %)	2,5% (3,6 %)	3,3% (0,0 %)	0,8 (0,4)
^{89}Sr	72,7% (69,7 %)	13,6% (15,2 %)	13,6% (15,2 %)	1,5 (1,5)
^{90}Sr	75,8% (78,0 %)	8,1% (4,9 %)	16,1% (17,1 %)	1,9 (1,7)