
Untersuchung der Speziation und des Transferverhaltens von ^{99}Tc im System Boden – Pflanze

Von der Fakultät für Mathematik und Physik
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von

M.Sc. Marcus Mandel

2022

Betreuer und Referent: Prof. Dr. Clemens Walther
Institut für Radioökologie und Strahlenschutz
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

1. Korreferent: Prof. Dr. Thorsten Schäfer
Institut für Geowissenschaften
Friedrich Schiller Universität Jena

2. Korreferentin: Prof. Dr. Carla Vogt
Institut für Analytische Chemie
Technische Universität Bergakademie Freiberg

Tag der Promotion: 13.05.2022

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet zu haben. Des Weiteren bestätige ich, dass die eingereichte Dissertation nicht bereits Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens war.

Hannover, den 22.02.2022

Marcus Mandel

Zusammenfassung

Um ein sicheres Endlager für radioaktive Abfälle gewährleisten zu können, sind Langzeitsicherheitsanalysen erforderlich. Hierfür ist eine genaue Kenntnis über das Umweltverhalten der relevanten Radionuklide nötig. Eines davon ist Technetium-99 (^{99}Tc), welches als Spaltprodukt aus dem Kernbrennstoff hervorgeht und eine 211.000 Jahre lange Halbwertszeit besitzt. Aus der Literatur ist bekannt, dass ^{99}Tc unter gewissen Bedingungen eine sehr hohe Bioverfügbarkeit besitzt. Daher wurde in dieser Arbeit ein möglichst breites Spektrum des Umweltverhaltens von ^{99}Tc an vier eigens ausgewählten Referenzböden, welche verschiedene klimatische Entwicklungen widerspiegeln, untersucht.

Hierfür wurden zunächst das Sorptions- und Migrationsverhalten von ^{99}Tc durch Batch- und Säulenexperimente untersucht. Es zeigte sich erwartungsgemäß, dass ^{99}Tc äußerst geringe K_d -Werte aufweist, was auf eine sehr geringe Sorption hindeutet. Lediglich für RefeSol 03G, einen tonhaltigen Boden mit hohem Anteil an organischer Substanz, konnten erhöhte K_d -Werte gefunden werden. Dieses Verhalten bestätigte sich durch Säulenexperimente, in denen die größten Sorptionseffekte ebenfalls für RefeSol 03G gefunden wurden. Bei der Langzeituntersuchung des Migrationsverhaltens von ^{99}Tc im RefeSol 01A im Rahmen von Lysimeterexperimenten konnte gezeigt werden, dass es eine starke Migration durch alle Schichten des Lysimeters gab. Jedoch wurde auch deutlich, vor allem durch Modellierungen mittels PhreeqC, dass die Sorptionseigenschaften von der chemischen Spezies abhängig sind, welche wiederum von den vorherrschenden Umgebungseigenschaften dominiert werden.

Neben dem Sorptions- und Migrationsverhalten im Boden wurden ebenfalls die Aufnahme und der Transport innerhalb verschiedener Nutzpflanzen untersucht. In Experimenten zur Bestimmung des Transferfaktors wurde deutlich, dass ^{99}Tc vor allem in die Blätter transportiert wird. Bei der Untersuchung der zeitlichen Aufnahme zeigte sich, dass bereits wenige Stunden nach der Zugabe von ^{99}Tc ein deutlicher Anstieg der ^{99}Tc -Konzentration in den essbaren Anteilen und Blättern messbar war und die Aufnahme somit sehr schnell erfolgen muss. Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, wurden die Pflanzen mittels eines Kryotoms in dünne Querschnitte aufgeteilt und mittels SIMS und rL-SNMS untersucht. Dabei zeigte sich, dass ^{99}Tc vor allem im Bereich der Transportsysteme der Pflanzen wiedergefunden wird. Außerdem konnte ^{99}Tc im Inneren einer einzelnen Epidermiszelle nachgewiesen werden, wodurch bewiesen werden konnte, dass es einen aktiven Transport von ^{99}Tc innerhalb der Pflanze geben muss.

Abstract

For long-term safety analyses required for the authorization and safe operation of a repository for heat-generating high-level radioactive waste, precise knowledge of the environmental behaviour of relevant radionuclides is necessary. One of these radionuclides is technetium-99 (^{99}Tc), a fission product of uranium-235 (^{235}U) with a half-life of 210,000 years. ^{99}Tc has a very high bioavailability under certain conditions. However, it is difficult to transfer conclusions from previous radioecological studies to a specific case, as the environmental behaviour depends on a large number of different factors.

For this purpose, sorption and migration behaviour of ^{99}Tc was first investigated in batch and column experiments. As expected, ^{99}Tc showed extremely low K_d values, which is an indicate of very low sorption. Only for RefeSol 03G, an organic-rich and clayey soil, elevated K_d values could be found. This behaviour was confirmed by column experiments, showing greatest sorption effects for RefeSol 03G. Long-term experiments in lysimeters filled with RefeSol 01A revealed a high migration through all layers of the soil column. However, it also became clear, especially through modelling calculations using PhreeqC, that the sorption properties depend on the chemical species, which in turn is dominated by the prevailing environmental properties.

In addition to the sorption and migration behaviour in soil, uptake by and transport within different crops was investigated. Determination of transfer factors showed that ^{99}Tc is mainly transported into the leaves, while the lowest transfer factors are found for the edible plant parts. Already a few hours after adding ^{99}Tc , a clear increase of the ^{99}Tc concentration in the edible parts and leaves was measurable. The time resolved investigations point a very rapid uptake. To investigate this effect in more detail, the plants were cut into thin cross-sections using a cryotome and examined with spatially resolved mass spectrometric methods (SIMS and rL-SNMS). This experiment demonstrated that ^{99}Tc is mainly found in the transport system of the plants. Furthermore, ^{99}Tc could be detected inside of a single epidermal cell, proving that there must be an active transport of ^{99}Tc within the plant cell system.

Schlagworte: Endlagerung, Technetium-99, Transferverhalten

keywords: repository, technetium-99, transfer behaviour

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund und Messmethoden	6
2.1	Bodeneigenschaften und das RefeSol - System	6
2.1.1	Allgemeines	6
2.1.2	Bodenhorizonte	6
2.1.3	RefeSol - System	7
2.1.4	Sorptionsprozesse im Boden	9
2.2	Pflanzenaufbau und Nährstofftransport	10
2.2.1	Gewebetypen der Pflanzen	10
2.2.2	Botanischer Pflanzenaufbau	12
2.2.3	Wasseraufnahme und Nährstofftransport	14
2.3	Technetium und Rhenium	15
2.3.1	Vorkommen und allgemeine Eigenschaften	16
2.3.2	Umweltverhalten und Geochemie von ⁹⁹ Tc	18
2.3.3	Bioverfügbarkeit und Transferverhalten von ⁹⁹ Tc	20
2.4	Massenspektrometrische Methoden	21
2.4.1	Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie	22
2.4.2	Sekundärionen- und Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie	23
3	Experimentelle Untersuchungen	26
3.1	Sorptionsverhalten von ⁹⁹Tc an Referenzböden	29
3.1.1	Batch - Experimente	30
3.1.2	Säulen - Experimente	32
3.2	Migration und Speziation von ⁹⁹Tc im Lysimeter	36
3.2.1	Langzeituntersuchung der physiko - chemischen Bedingungen	37
3.2.2	Untersuchung der Migration von ⁹⁹ Tc im RefeSol 01A	45
3.2.3	Untersuchungen der Spezies von ⁹⁹ Tc im RefeSol 01A	52
3.3	Transfer- und Transportverhalten von ⁹⁹Tc in Pflanzen	57
3.3.1	Bestimmung der Transferfaktoren	58
3.3.2	Untersuchung der zeitlichen Pflanzenaufnahme	62

3.3.3	Untersuchung der Verteilung in Pflanzenquerschnitten mittels SIMS/rL-SNMS65	
3.3.4	Untersuchung der Spezies nach der Pflanzenaufnahme	77
4	Interpretation	81
4.1	Sorptionsverhalten von ⁹⁹ Tc an Referenzböden	81
4.2	Migration und Speziation von ⁹⁹ Tc im Lysimeter	83
4.3	Transfer- und Transportverhalten von ⁹⁹ Tc in Pflanzen	89
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	98
6	Literaturverzeichnis.....	105
7	Anhang	121
7.1	Daten	121
7.2	Abbildungsverzeichnis	128
7.3	Tabellenverzeichnis	132
7.4	Lebenslauf	134

Abkürzungsverzeichnis

Bq	Bequerel
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
C _{org}	Organischer Kohlenstoff
CI	Chemische Ionisation
DOC	Dissolved Organic Carbon
Eh	Redoxpotential in Bezug auf die Wasserstoffelektrode
ESI	Elektrosprayionisation
et al.	et alii
etc.	et cetera
eV	Elektronenvolt
FS	Fulvosäure
g	Gramm
h	Stunden
HS	Huminsäure
IAEA	International Atomic Energy Agency
ICP - MS	Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie
K	Kelvin
K _d	Verteilungskoeffizient
K _L	Löslichkeitsprodukt
kg	Kilogramm
L	Liter
µm	Mikrometer
min	Minute
ml	Milliliter
mm	Millimeter
mol	Mol (Stoffmenge)
mV	Millivolt
m/z	Masse - zu - Ladung - Verhältnis

OM	organic matter
PE	Polyethylen
pH	pH-Wert
pK _s	Säurekonstante
PP	Polypropylen
ppm	parts per million
ppb	parts per billion
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
SBW	synthetisches Bodenwasser
SEM	Sekundärelektronenvervielfacher
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie
rL - SNMS	resonante Laser Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie
T	Temperatur
TOF	Time-of-Flight Massenspektrometrie
W _{el}	Watt (elektrisch)
z.B.	zum Beispiel

1 Einleitung

Mit der Inbetriebnahme des Versuchskernkraftwerks Kahl im Jahr 1960 startete für die Bundesrepublik Deutschland das Zeitalter der Kernenergie. Bereits im darauffolgenden Jahr konnte der Reaktorblock zum ersten Mal Strom in das öffentliche Netz einspeisen. Dem Siedewasserreaktor in Kahl folgten in den kommenden Jahren weitere Kernkraftwerke, sodass der Anteil der Kernenergie im deutschen Strommix auf etwa ein Drittel bis zu den 2000er Jahren anwuchs.¹ Der Energiegewinn durch Kernkraftwerke beruht dabei auf der Freisetzung von Energie durch Kernspaltung. So wird bei der Spaltung eines Uranatoms in etwa 10^6 mal mehr Energie freigesetzt als bei der Verbrennung eines Kohlenstoffatoms in Kohlekraftwerken.² Durch die Spaltung des Urans kommt es jedoch, neben der Energiefreisetzung, auch zur Bildung von Spaltprodukten, welche wiederum ebenfalls radioaktiv sein können. Da es sich bei den entstandenen Spaltprodukten im Kernbrennstoff um unerwünschte Nebenprodukte der Kernspaltung handelt, haben diese für die Energiewirtschaft keine weitere Bedeutung und werden dem Abfall zugeführt. Dabei werden in Deutschland zwei Arten radioaktiven Abfalls unterschieden. Vor allem die schwach- und mittelradioaktiven Abfälle werden zu den radioaktiven Abfällen mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung gezählt. Abgebrannter Kernbrennstoff wird hingegen zu den wärmeentwickelnden radioaktiven Abfällen gezählt. Für die schwach- und mittelradioaktiven Abfälle wurde mit der Schachanlage Konrad im Jahr 2002 die Errichtung und der Betrieb des Endlagers genehmigt. Für die wärmeentwickelnden radioaktiven Abfälle steht die Erkundung und Genehmigung eines geeigneten Endlagers, in Form eines Standortauswahlverfahrens, jedoch noch aus. Für das Standortauswahlverfahren werden verschiedene Gesichtspunkte betrachtet. Das Ziel dieser Untersuchungen ist die Erstellung einer Langzeitsicherheitsanalyse für das Endlager und die darin befindlichen radioaktiven Abfälle. Zum Schutz von Mensch und Umwelt wird vorausgesetzt, dass die radioaktiven Abfälle für einen Zeitraum von einer Million Jahren verschlossen bleiben und es zu keiner Freisetzung des Inventars in die Biosphäre kommt. Um dieses Ziel zu erreichen, wird in Deutschland die Lagerung in tiefen geologischen Formationen angestrebt. Die Sicherheit soll dabei sowohl über technische als auch natürliche Barrieren erfolgen.²

Das in dieser Arbeit betrachtete Technetium-99 (^{99}Tc) stellt dabei ein wichtiges langlebiges ($T_{1/2} = 2,1 \cdot 10^5 \text{ a}$) Spaltprodukt dar. Pro Tonne angereicherten Urans wird etwa 1 kg ^{99}Tc erzeugt.³⁻⁵ So wurden im Jahr 2010 knapp 305 Tonnen ^{99}Tc durch Kernkraftwerke weltweit erzeugt.^{5,6} Dies muss, zusammen mit weiteren Aktivierungs- und Spaltprodukten, in Zukunft als radioaktiver Abfall langfristig und sicher gelagert werden. Dabei muss jedoch das Risiko einer Freisetzung mit anschließender Migration des eingelagerten ^{99}Tc berücksichtigt werden. In Abbildung 1 ist der schematische Aufbau eines möglichen Endlagers dargestellt. Die Einlagerungskammern befinden sich dabei im Wirtsgestein (z.B. Granit, Ton oder Salz), welches wiederum vom Deckgebirge überlagert wird. Derartige Formationen sind jedoch nicht in sich geschlossen, sondern weisen oftmals Risse und Brüche auf, die durch die jahrtausendelangen Gesteinsverschiebungen entstanden sind. In diese Risse kann wiederum Wasser eindringen, das beispielsweise aus einem über dem Deckgebirge liegenden Grundwasserspeicher stammt. Durch einen möglichen Zutritt von Lösung in das Endlager kann es zur Freisetzung von ^{99}Tc kommen, welches anschließend in Richtung Biosphäre migrieren kann. Durch die Aufnahme von ^{99}Tc in Nutzpflanzen im Bereich des Oberbodens kann es schlussendlich zum Eintrag in die Nahrungskette kommen.

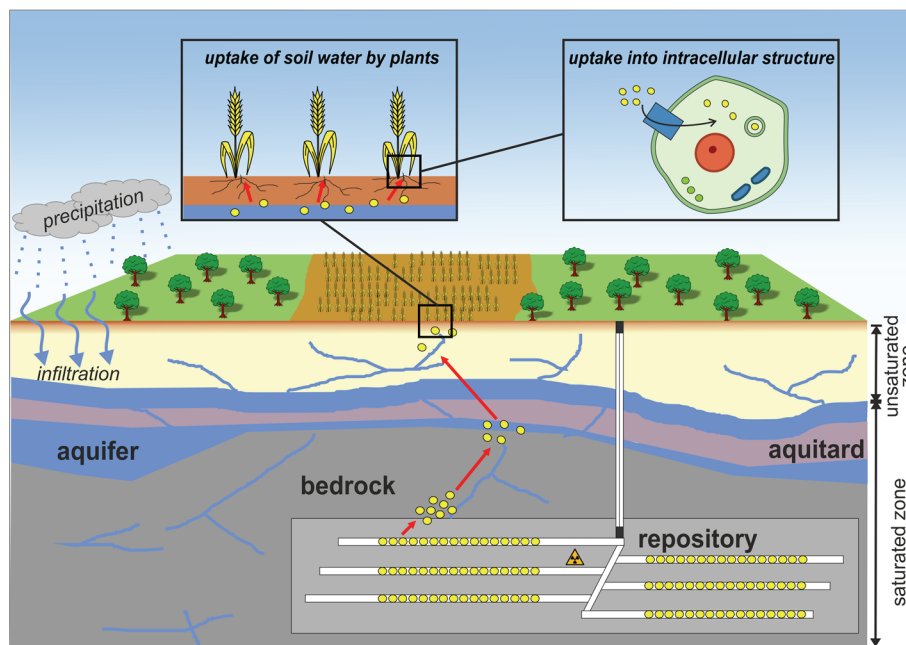


Abbildung 1 Übersicht über einen möglichen Eintragungspfad von Radionukliden aus einem Endlager in die Biosphäre und von dort aus in Pflanzen und zelluläre Strukturen.

Durch die Komplexität der durchwurzelten Zone und der dort stattfindenden chemischen Reaktionen gibt es zu diesem Bereich zwar eine Vielzahl an Forschungsergebnissen, jedoch sind diese aufgrund ihrer unterschiedlichen Durchführungen oftmals nicht miteinander vergleichbar. Das Transport- und Transferverhalten von ^{99}Tc aus dem Boden in Pflanzen ist äußerst komplex und abhängig vom Wasserregime und den physiko-chemischen Eigenschaften des Bodens. Je nach Oxidationszustand des ^{99}Tc können verschiedene Sorptions- oder Fällungsreaktionen auftreten, die sich in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Bodenmatrix ergeben.

Für diese Arbeit wurden insgesamt vier Böden ausgesucht. Dabei handelt es sich um Referenzböden des Fraunhofer Institutes für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie in Schmallenberg, da bei der Auswahl der Böden auf deren Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit geachtet werden sollte. Um den sicheren Betrieb eines Endlagers für hochradioaktive Abfälle gewährleisten zu können, ist es nötig, bei den entsprechenden Sicherheitsanalysen Zeiträume von mehreren hunderttausend Jahren zu betrachten. In dieser Zeit kann es folglich auch zu klimatischen Veränderungen kommen. Daher wurden die vier Referenzböden so gewählt, dass zwei von ihnen (RefeSol 01A und 03G) aktuellen Böden („Ist - Böden“) entsprechen, die einen typischen Acker- und Grünlandboden in Deutschland widerspiegeln, während die beiden anderen Böden (RefeSol 02A und 04A) zukünftige Bodenentwicklungen („Soll - Böden“) repräsentieren. Die Abschätzung der Entwicklung der Böden erfolgte auf der Grundlage vorheriger Forschungsprojekte zur Langzeituntersuchung radiologischer Einwirkungen auf verschiedene Biosphärenmodelle, wie BIOMOVS, BIOMOVS II und BIOMASS.⁷⁻⁹ Neben den Biosphärenmodellen wurden auch die Ergebnisse des BIOMOSA Projektes herangezogen, in dessen Zusammenhang die aktuellen klimatischen Bedingungen an verschiedenen europäischen Standorten (Schweden, Deutschland, Belgien, Ungarn und Spanien) zur Entwicklung weitreichender Klimamodelle genutzt wurden.^{10,11}

Neben dem Boden selbst bestimmt auch die Bepflanzung das Transferverhalten von ^{99}Tc im System Boden - Pflanze. So sind Pflanzen in der Lage, verschiedene Ionen selektiv aufzunehmen und innerhalb der Pflanze in Speicherorganen einzulagern. Aufgrund dieser Vielzahl an unbekanntem Faktoren ist es äußerst schwierig, die Ergebnisse der Untersuchung eines einzelnen Bodens und/oder Pflanze auf ähnliche Böden und/oder Pflanzen zu übertragen. In zusammenfassenden Berichten der Internationalen Atomenergieaufsichtsbehörde (IAEA) zu verschiedenen Radionukliden, Böden und Pflanzen

wird deutlich wie groß die Abweichungen und Streuungen der Daten sind.^{12,13} Allein für ^{99}Tc werden von der IAEA Transferfaktoren im Bereich von $\text{TF} = 10^{-2} - 10^{-4}$ für Weizen- und Reispflanzen bis hin zu $\text{TF} = 10^3$ für Blattgemüse, wie beispielsweise Spinat, aufgeführt. Doch nicht nur zwischen den Pflanzenarten gibt es solch große Unterschiede, auch innerhalb einer Pflanzenart treten Streuungen über mehrere Größenordnungen auf. So werden im IAEA Bericht Transferfaktoren im Bereich von drei Größenordnungen ($\text{TF} = 4,5 - 3,4 \cdot 10^3$) für Blattgemüse und über zwei Größenordnungen ($\text{TF} = 5,0 \cdot 10^{-1} - 5,2 \cdot 10^1$) für Mais aufgeführt.¹² Da die gesammelten Transferfaktoren als Grundlage zur Abschätzung für Expositions-betrachtungen herangezogen werden, ist eine genauere Datenlage wünschenswert. Daher wurden in dieser Arbeit insgesamt vier Referenzböden (RefeSol 01A-04A) sowie vier Nutzpflanzen (Erbsen, Karotten, Kartoffeln, Weizen) unter gleichen Bedingungen angezogen, um das Migrations- und Transferverhalten von ^{99}Tc zu bestimmen. Hierzu wurden die Untersuchungen zunächst auf die Referenzböden fokussiert, um das Sorptionsverhalten von ^{99}Tc in Abhängigkeit der Bodenbeschaffenheit und -eigenschaften beurteilen zu können. Weiterhin wurden Langzeituntersuchungen in Labor-Lysimetern durchgeführt, aus deren Daten sowohl das Migrationsverhalten von ^{99}Tc über mehrere Monate bestimmt werden konnte als auch die Speziesverteilung durch Modellierungen ermittelt wurde. Lysimeterexperimente wurden bereits in der Literatur vielfach beschrieben, vor allem um ein Langzeitmonitoring der Redox- und pH-Bedingungen in verschiedenen Böden bzw. Bodensättigungen zu erhalten.¹⁴⁻¹⁶ Doch nicht nur für das Messen dieser physikochemischen Bedingungen eignen sich Lysimeterexperimente, sondern auch um einen Überblick über die Migrationsbewegungen von Radionukliden zu bekommen. Der Vorteil von diesen Experimenten liegt darin, dass sie die realen Bedingungen oftmals besser nachbilden können, als beispielsweise Experimente mit kleinen Bodensäulen im Labor. So sind Laufzeiten von mehreren Jahren bis hin zu Jahrzehnten möglich, in denen sich Gleichgewichtsreaktionen und der Transport von Radionukliden den realen Bedingungen angleichen. So wurden beispielsweise in der Savannah River Site Lysimeter verwendet, um die Migration von Plutonium in die vadosen Zone über einen Zeitraum von 11 Jahren zu untersuchen.¹⁷ Durch diese Experimente konnte der Einfluss von Pflanzen auf den Transport von Radionukliden gezeigt werden. Ähnliche Lysimeterexperimente wurden auch für ^{99}Tc durchgeführt, in denen der Radionuklidtransport untersucht wurde.¹⁸⁻²⁰ Besonders hilfreich sind diese Experimente, wenn sie grundlegende Informationen über die Bedingungen im Boden (pH, Redox), die

Transportgeschwindigkeiten und/oder transportierten Spezies liefern, da mit Hilfe dieser Daten numerische Rechenmodelle entwickelt werden können, die die Migration über deutlich längere Zeiträume vorherbestimmen können.²¹ Allerdings muss auch hier beachtet werden, dass ein Übertrag der Ergebnisse für einen bestimmten Boden nicht ohne weiteres auf andere Böden möglich ist. Es ist nötig, für die entsprechenden Bedingungen jeweils eigene Lysimeterexperimente durchzuführen. Daher wurden die Experimente in dieser Arbeit mit dem eigens dafür ausgewählten RefeSol 01A durchgeführt, der auch in den späteren Modellierungen die Grundlage bildete.

Des Weiteren wurde die Aufnahme von ⁹⁹Tc in Pflanzen, insbesondere auf Zellebene, genauer untersucht. Hierzu wurden zunächst Extraktionsversuche durchgeführt, um die in verschiedenen Pflanzenfraktionen gebundenen Spezies zu bestimmen. Im weiteren Verlauf wurde das Transferverhalten in Erbsen und Karotten mittels orts aufgelöster Massenspektrometrie auf Zellebene bestimmt. All diese Ergebnisse tragen in ihrer Gesamtheit zu einem besseren Verständnis der Migrations- und Transferwege im System Boden - Pflanze bei und helfen bei der zukünftigen Beurteilung der Langzeitsicherheit eines möglichen Endlagerstandortes im Fall des Spaltproduktes ⁹⁹Tc.

Um die gestellten Ziele zu erreichen, war diese Arbeit in ein Verbundprojekt mit dem Titel „Transport- und Transferverhalten langlebiger Radionuklide entlang der kausalen Kette Grundwasser-Boden-Oberfläche-Pflanze unter Berücksichtigung langfristiger klimatischer Veränderungen“ (kurz: TRANS-LARA), welches durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert wurde, eingebettet. In diesem Zusammenhang wurden neben ⁹⁹Tc noch weitere endlagerrelevante Radionuklide, wie ¹²⁹I als auch Am und Pu, untersucht. Durch die Zusammenarbeit mit weiteren Projektpartnern vom Institut für Geowissenschaften der Friedrich Schiller Universität Jena wurden die Auswahl der Referenzböden für diese Arbeit sowie der Aufbau und regelgerechte Betrieb der Lysimeter unterstützt. Des Weiteren wurden die in dieser Arbeit vorgestellten Modellierungen zur Speziesverteilung vom Projektpartner des Instituts für Umweltphysik der Universität Bremen auf Grundlage der hier gewonnenen experimentellen Daten durchgeführt. Weitere Projektpartner des TRANS - LARA Verbundprojektes waren das Institut für Ressourcenökologie des Helmholtz - Zentrum Dresden - Rossendorf, das Institut für Biophysik der Leibniz Universität Hannover und das Öko - Institut e.V. aus Darmstadt.

2 Theoretischer Hintergrund und Messmethoden

Im folgenden Kapitel sollen kurz die theoretischen Grundlagen sowie die analytischen Methoden für die nachfolgende Beurteilung und Diskussion der Ergebnisse beschrieben werden. Dazu wird zunächst auf die zwei Kompartimente dieser Arbeit, Boden und Pflanzen, sowie auf das in dieser Arbeit verwendete Radionuklid, Technetium-99, eingegangen.

2.1 Bodeneigenschaften und das RefeSol - System

2.1.1 Allgemeines

Boden, der auch als Pedosphäre bezeichnet wird, beschreibt ein System im Überschneidungsbereich von Lithosphäre, Atmosphäre, Hydrosphäre und Biosphäre. Zwar sind Böden keine lebenden Organismen, doch sie bieten einen Lebensraum Pflanzen, Tiere, Pilze und Mikroorganismen im Allgemeinen. Die Schichtdicke der Pedosphäre variiert dabei sehr stark in ihrer Mächtigkeit. So kann sie von nur wenigen Millimetern bis hin zu über 50 Metern reichen.²² Durch verschiedene bodenbildende Faktoren, wie das umgebende Gestein, Klima, Niederschlag und durch die Pflanzen- und Tierwelt, ist der Boden ständig dynamischen Veränderungen und bodenbildenden Prozessen ausgesetzt. Im Wesentlichen tragen zwei Komponenten zur Bodenbildung bei. So setzt sich der Boden aus der mineralischen Gesteinsphase der Lithosphäre und der abgestorbenen organischen Substanz der Biosphäre, die auch als Humus bezeichnet wird, zusammen. Diese organischen Ausgangsmaterialien werden mit der Zeit zerkleinert, abgebaut und umgewandelt und bestimmen die Eigenschaften des Bodens. Jedoch ist es auch möglich, dass der Boden bzw. die Pedosphäre seine angrenzenden Natursphären, insbesondere die Bio- und Hydrosphäre, beeinflusst. So besitzen Böden beispielsweise unterschiedliche Wasserhaltekapazitäten, wodurch Wasser unterschiedlich schnell abfließen kann.^{22,23}

2.1.2 Bodenhorizonte

Um vergleichbare und reproduzierbare Aussagen über Böden im Allgemeinen sowie deren Eigenschaften treffen zu können, wird jeder Boden in verschiedene Bodenhorizonte unterteilt. Diese verlaufen in aller Regel parallel zur Oberfläche. Die Ausbildung der

verschiedenen Bodenhorizonte ist auf die unterschiedlichen Ausgangsgesteine und Bodenentwicklungen zurückzuführen. In Abbildung 2 ist ein beispielhafter Aufbau des Bodens mit den jeweiligen Bodenhorizonten abgebildet. Die Bodenhorizonte werden dabei mit Großbuchstaben bezeichnet, welche die Tiefe und Eigenschaften widerspiegeln. Dabei entspricht „A“ dem Oberbodenhorizont, „B“ dem Unterbodenhorizont und „C“ dem Ausgangsgestein. Kombinationen aus diesen Buchstaben beschreiben die Übergänge zwischen zwei Horizonten. Innerhalb der Bodenhorizonte kann jedoch auch noch eine weitere Einteilung stattfinden, die durch Kleinbuchstaben, welche die wichtigsten bodenbildenden Prozesse beschreiben, dargestellt wird. So entspricht der Ah - Horizont einem humusreichen Oberbodenhorizont, während der Bv - Horizont einen stark verwitterten Unterboden repräsentiert.^{22,23}

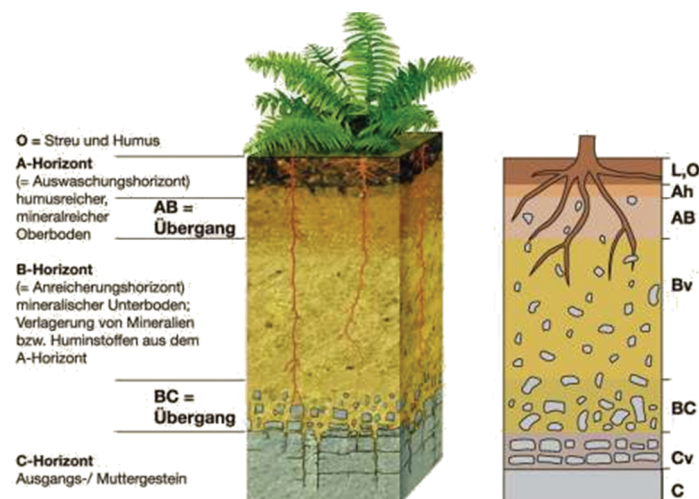


Abbildung 2 Aufbau des Bodens mit den dazugehörigen Bodenhorizonten.²⁴

2.1.3 RefeSol - System

Für eine bessere Vergleichbarkeit von Untersuchungen im Bereich der Bodenkunde wurden vom Fraunhofer - Institut für Molekularbiologie und dem Umweltbundesamt insgesamt zwölf repräsentative Bodentypen, die in Deutschland weit verbreitet sind, ausgewählt, die für Untersuchungen und Tests nach der Bundesbodenschutzverordnung geeignet sind. Im Rahmen eines eigens dafür ausgerichteten Forschungsprojektes „Informationen zur Charakterisierung von Referenzböden - Speziierung und Beschreibung des Verhaltens von Schadstoffen in Referenzböden“ wurden verschiedene Referenzböden beprobt und nach

bestimmten Kriterien in vier Ebenen eingeteilt.²⁵ Der Aufbau dieses Systems ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Bezeichnung als Acker- (A) oder Grünlandboden (G) bezieht sich auf die Vornutzung der Referenzböden und entspricht in etwa der Verteilung der landwirtschaftlich genutzten Flächen in Deutschland. In der Mitte des Systems befindet sich der RefeSol 01-A, da dieser Boden eine besondere Flächenrepräsentanz besitzt und sich für alle gängigen Verfahren im Rahmen der Bundesbodenschutzverordnung eignet. Die zweite Ebene, in der insgesamt drei Referenzböden stehen, wurde so gewählt, damit die Referenzböden ein möglichst breites Spektrum der wichtigsten bodenkundlichen Parameter (pH, Textur, C_{org}) abdecken. Die Ebenen 3 und 4 teilen sich je nach Zusammensetzung der weiteren Bodenbestandteile/-parameter (Kationenaustauschkapazität, Anteil an Sesquioxiden, Schwermetallgehalt) und Kenngrößen (Flächenrepräsentanz, Verbreitung in Deutschland) auf. Grundsätzlich ist es möglich, das RefeSol - System um weitere Ebenen, beispielsweise für Waldböden, zu ergänzen. Des Weiteren ist das RefeSol - System in drei gleichverteilte Gruppen unterteilt, die sich durch alle vier Ebenen hinwegsetzen. So entsprechen alle Referenzböden des oberen rechten Drittels des Kreises (06-A bis 11-G) lehmig-tonigen Böden. Das untere Drittel (05-G bis 09-A) des Systems spiegelt Schluffböden und das obere linke Drittel (08-A bis 04-A) sandige Böden wieder.^{26,27}

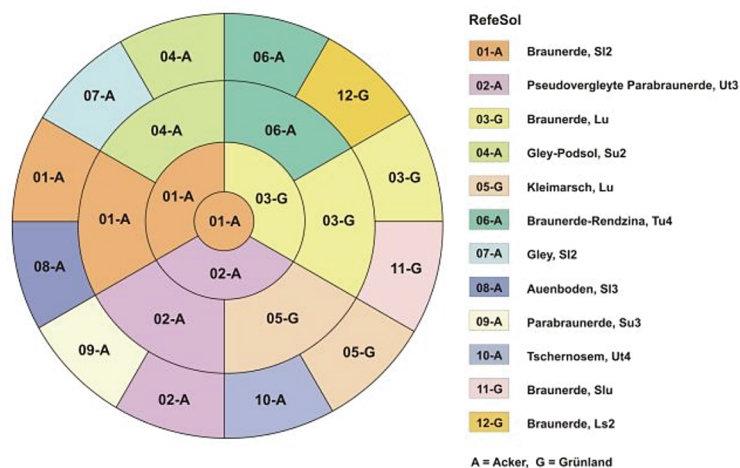


Abbildung 3 Übersicht über das RefeSol - System vom Fraunhofer IME. Die RefeSols sind nach ihren Eigenschaften in insgesamt vier Ebenen eingeteilt. Die Bezeichnungen A bzw. G stehen für Ackerfläche bzw. Grünland und beziehen sich auf die Verwendung der Böden vor ihrer Probenahme.²⁷

2.1.4 Sorptionsprozesse im Boden

Gelangen Schadstoffe, wie beispielsweise Schwermetalle oder Radionuklide, in den Boden, können diese zur Schädigung der Pedo- und somit auch aller anderen Natursphären führen. Insbesondere die Biosphäre, die Nährstoffe und Wasser aus dem Boden aufnimmt, ist direkt vom Schadstoffeintrag betroffen. Um die Auswirkungen abschätzen zu können, wird das Sorptionsverhalten des Bodens betrachtet. Bei der Sorption handelt es sich um einen Grenzflächenprozess, der zwischen gasförmigen bzw. flüssigen Molekülen (Sorptiv) und der Oberfläche der Festphase (Sorbent) im Boden stattfindet. Dabei sind unterschiedliche Bindungsarten und -stärken möglich. In Abbildung 4 sind verschiedene Bindungen zwischen Sorptiv und Sorbent dargestellt sowie die daraus resultierende Bioverfügbarkeit.

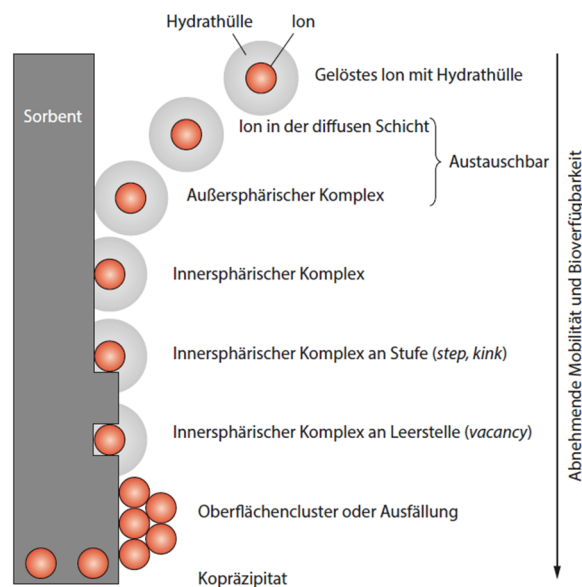


Abbildung 4 Schematische Darstellung der Sorptionsprozesse eines gelösten Ions (Sorptiv) an eine Feststoffoberfläche (Sorbent) und die daraus resultierende Bioverfügbarkeit.²³

Die höchste Mobilität und somit auch Verfügbarkeit für Pflanzen besitzt das gelöste Ion, das sich frei in der Bodenlösung bewegen kann. Aufgrund seiner Ladung kann das Ion jedoch durch elektrostatische Wechselwirkungen an geladenen Oberflächen adsorbiert werden. Allerdings handelt es sich bei diesen Wechselwirkungen um relativ schwache Bindungen, sodass dieser Prozess reversibel und schnell abläuft und als Ionenaustauschprozess beschrieben wird. Deutlich stärkere Bindungen weist hingegen die Chemisorption auf. Dabei kommt es zu chemischen Reaktionen zwischen Sorptiv und Sorbent, sodass es zur Ausbildung

von ionischen oder sogar kovalenten Bindungen kommen kann. Dieser Sorptionsprozess besitzt zwar eine deutlich langsamere Sorptionskinetik, ist jedoch in der Regel irreversibel. Dadurch nimmt auch die Mobilität in der Bodenlösung deutlich ab und die Bioverfügbarkeit ist äußerst gering. Eine noch geringere Bioverfügbarkeit zeigt nur die Sorption mancher Metallionen, die zur Ausbildung von Clustern führt und dadurch weitere Anlagerungen induziert bis hin zu Ausfällungsreaktionen.²³

Um vergleichbare Aussagen über das Sorptionsverhalten unterschiedlicher Schadstoffe im Boden treffen zu können, wurde ein Verteilungskoeffizient, der sogenannte K_d -Wert, eingeführt. Der K_d -Wert ist als Quotient aus der sorbierten Aktivitätskonzentration und der in Lösung befindlichen Aktivitätskonzentration definiert.^{12,28}

$$K_d = \frac{\text{Aktivitätskonzentration im Boden (sorbiert)}}{\text{Aktivitätskonzentration in der Bodenlösung (gelöst)}}$$

Der K_d -Wert betrachtet dabei die Sorption als Modell in einem geschlossenen Raum aus zwei Kompartimenten (Boden und Bodenlösung), die in einem Gleichgewicht stehen. Abhängig ist der Verteilungskoeffizient dabei beispielsweise von der Beschaffenheit des Bodens, dem pH-Wert, Redoxpotential, organischen Kohlenstoffgehalt und der Ionenstärke.^{12,28} Niedrige K_d -Werte ($K_d < 1$) deuten dementsprechend auf eine hohe Mobilität und daraus resultierende hohe Bioverfügbarkeit hin, während hohe K_d -Werte ($K_d \gg 1$) für starke Sorptionseffekte und eine geringe Mobilität sprechen.

2.2 Pflanzenaufbau und Nährstofftransport

Für diese Arbeit wurden insgesamt vier Nutzpflanzen (Erbsen, Karotten, Kartoffeln, Weizen) ausgewählt, die zur Gruppe der Samenpflanzen gehören. Der grundlegende Aufbau sowie der Transport von Nährstoffen soll daher im folgenden Abschnitt erläutert werden.

2.2.1 Gewebetypen der Pflanzen

Um den Aufbau verschiedener Pflanzen zu verstehen, ist es nötig, zunächst die Gewebetypen zu kennen, aus denen sich die Pflanzenanatomie zusammensetzt. Dabei sollen im Folgenden

nur die wichtigsten und im späteren Verlauf dieser Arbeit eingegangenen Gewebetypen beschrieben werden.

Das Grundgewebe eines Pflanzenkörpers stellt das Parenchym dar. Dabei handelt es sich um ein pflanzliches Gewebe, welches aus lebenden Zellen gebildet wird und den größten Teil einer jeden Pflanze darstellt. Eine spezialisierte Funktion erfüllt das Parenchym nicht, es kann jedoch als Speicherort für Polysaccharide, Polypeptide oder Lipide dienen.²⁹

Damit die Pflanze über eine ausreichende Stabilität verfügt, ist diese auf Gewebearten mit äußerst starren und festen Zellwänden angewiesen. Zu diesem Zweck verfügt die Pflanze über Collenchym- und Sklerenchym - Gewebe. Beim Collenchym handelt es sich um lebende Zellen, die teilungsfähig sind und sich zu Wandverdickungen zusammenschließen. Diese Verdickungen bestehen aus Cellulose und Pektin. Das Sklerenchym wird hingegen aus totem Gewebe gebildet, welches äußerst dickwandig ist und nur in ausgewachsenen Teilen der Pflanze auftritt.²⁹

Ein weiterer Gewebetyp, der teilweise zur Stabilität, hauptsächlich jedoch als Abschlussgewebe dient, ist die Epidermis. Diese überzieht die Außenseite der verschiedenen Pflanzenteile und schützt diese vor äußeren Einwirkungen sowie vor der unkontrollierten Abgabe von Wasser und Nährstoffen. Ein besonderes Merkmal der Epidermis liegt in der lückenlosen Aneinanderreihung der Zellen zu einer durchgängigen Schicht. Diese wird nur durch Spaltöffnungen unterbrochen, die zum Gas- und Wasseraustausch dienen.²⁹

Mit zu den wichtigsten Gewebetypen der Pflanze zählen die Leitgewebe. Sie transportieren gelöste Stoffe zwischen den verschiedenen Pflanzenteilen. Dazu bilden Pflanzen eigene Zelltypen aus, die sich wiederum zu Leitbündeln zusammenschließen. Dabei sind vor allem zwei Gewebearten im Leitbündel vorhanden. Das Phloem besteht aus lebenden Zellen mit dünnen Wänden, welches vor allem zum Transport organischer Verbindungen dient. Das Xylem setzt sich aus abgestorbenen Zellen bzw. Zellröhren mit dickeren und verholzten Zellwänden zusammen. Im Xylem werden vorrangig Wasser und darin enthaltene mineralische Nährstoffe transportiert. Sowohl das Phloem als auch das Xylem sind längs im Leitbündel orientiert, sodass der Stofftransport stets entlang der vertikalen Sprossachse stattfindet.^{29,30}

2.2.2 Botanischer Pflanzenaufbau

Alle Samenpflanzen und Farne werden zu der Gruppe der Sprosspflanzen gezählt. Als Spross wird dabei der oberirdisch liegende Teil der Pflanzen bezeichnet (Sprossachse bzw. Stängel und Blätter). Die Sprossachse, Blätter und Wurzeln unterschieden sich nicht nur in ihrem Aufbau, sondern auch in ihrer Funktion.

Die Aufgabe der Wurzeln liegt vor allem in der Verankerung und dem Transport von Nährstoffen aus dem Boden. Zum kontrollierten Transport von der Wurzel in das Leitgewebe der Sprossachse sitzt ein Abschlussgewebe (Endodermis) zwischen den Kompartimenten. Neben der Aufnahme von Nährstoffen können die Wurzeln auch verschiedene Metabolite vor Ort synthetisieren und Produkte der Photosynthese, wie Saccharose oder Stärke, speichern.³⁰

In Abbildung 5 ist der schematische Querschnitt einer Wurzel gezeigt. Dabei bildet die sogenannte Exodermis das Abschlussgewebe der Wurzel. Dieses schützt die Pflanze vor einer unerwünschten Wasserabgabe nach außen. Danach folgt eine dicke Wurzelrinde, die zwischen der Exodermis und der Endodermis, welche den Zentralzylinder abschirmt, liegt. Bei der Rinde handelt es sich um parenchymatisches Gewebe. Der Zentralzylinder enthält die für den Stofftransport nötigen Leitungsbahnen (Xylem, Phloem).^{29,30}

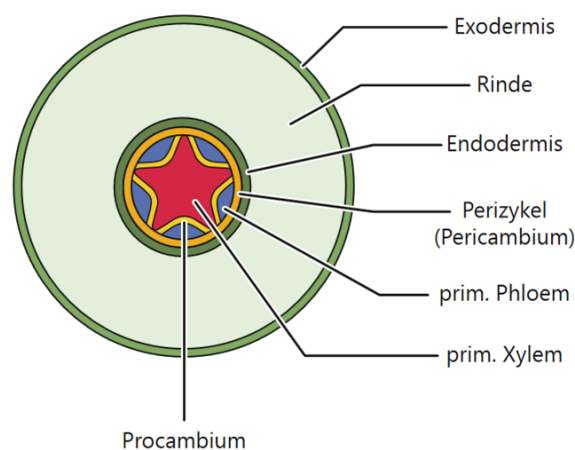


Abbildung 5 Schematischer Querschnitt einer Wurzel im Bereich der Wurzelhaarzone.³⁰

Die Sprossachse stellt das Bindeglied zwischen Wurzeln und Blättern dar. Sie sorgt für eine ausreichende Stabilität der Pflanze und dient als Leitung für den Wasser- und Nährstofftransport. Dieser Transport ist jedoch nicht nur in eine Richtung möglich. Die Sprossachse dient auch als Transportleitung zu den Wurzeln und zur Einlagerung der Produkte

der Photosynthese. Dementsprechend muss die Sprossachse neben Gewebe zur Festigung auch Leit- und Speichergewebe enthalten. In Abbildung 6 sind die entsprechenden Gewebestrukturen anhand einer schematischen Darstellung erkennbar. Der Transport von Wasser und Mineralien findet über das Xylem statt, welches sich mittig in der Sprossachse befindet, während über das Phloem hauptsächlich organische Verbindungen transportiert werden. Das Phloem und Xylem werden vom Cambium, welches für das sekundäre Dickenwachstum verantwortlich ist, getrennt. Den Abschluss nach außen bildet bei der Sprossachse die Epidermis, die ein Austrocknen der Pflanze verhindern soll.^{29,30}

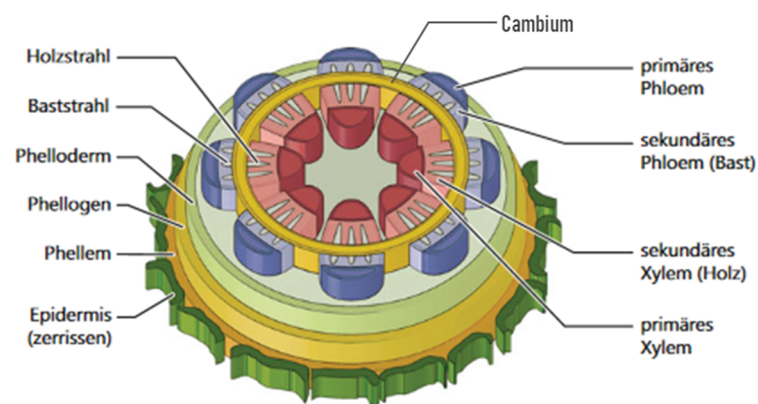


Abbildung 6 Schematischer Querschnitt einer Sprossachse.³⁰

An der Sprossachse anhängend befinden sich die Blätter. In Abbildung 7 ist ein Querschnitt einer schematischen Darstellung eines Laubblattes gezeigt. Die wichtigste Funktion der Blätter stellt die Photosynthese dar. Durch die Aufnahme von Kohlenstoffdioxid, die Umwandlung zu Sauerstoff und anschließende Abgabe des Sauerstoffs müssen die Blätter in der Lage sein, einen regulierbaren Gasaustausch durchzuführen. Des Weiteren müssen sie den bei diesem Prozess gebildeten Wasserdampf an die Umgebung abführen können. Dieser Austausch findet über Spaltöffnungen (Stomata) in der Epidermis statt. Durch diese Transpiration entsteht ein osmotischer Druck innerhalb der Leitkanäle der Pflanze. Neben dem osmotischen Druck wirken im Leitbündel, aufgrund der sehr kleinen Durchmesser ($d \approx 20 - 1000 \mu\text{m}$) der Gefäßzellen, auch noch Kapillarkräfte. Durch dieses Zusammenwirken von Kapillarkräften und Transpiration ist es der Pflanze überhaupt erst möglich, einen Volumenstrom zu erzeugen, mit dem Wasser und Nährstoffe entgegen der Schwerkraft transportiert werden können.^{30,31}

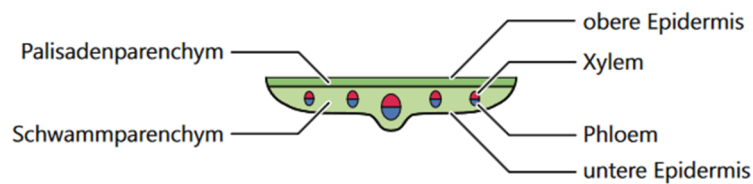


Abbildung 7 Schematische Darstellung eines Flachblattes vom Laubblatt - Typ.³⁰

2.2.3 Wasseraufnahme und Nährstofftransport

Die verschiedenen Pflanzenteile (Wurzel, Sprossachse, Blatt) sind über die Leitbündel miteinander verbunden. Das oberste Ende der Leitbündel bilden die Blätter. Durch die Spaltöffnungen der Blätter findet, wie bereits in Abschnitt 2.2.2 erklärt, der Gas- und Wasseraustausch mit der Umgebung statt. Die Pflanze kann diese Spaltöffnungen je nach Bedarf öffnen und schließen. Sind die Spaltöffnungen geöffnet, so kann Kohlenstoffdioxid in die Blätter einströmen und Wasser in Form von Wasserdampf entweichen. Dadurch kommt es zu einem Wassermangel im umliegenden Bereich und zur Ausbildung einer Sogwirkung. Dieser Wassersog zieht sich durch die Leitbündel bis hin zur Wurzel, wodurch sich dort ein Unterdruck entwickelt. So wird das Wasser sowohl in Richtung des Blattes transportiert als auch aus dem Boden in die Wurzel. Dieser Prozess wird auch als Transpirationssog bezeichnet. Eine weitere Möglichkeit der Pflanze zur Wasseraufnahme besteht im sogenannten Wurzeldruck. Dabei reichert die Pflanze beispielsweise Polysaccharide in den Zellen der Wurzel an, wodurch sich ein Konzentrationsgradient zwischen Wurzel und umliegender Bodenschicht ausbildet. Durch die erhöhte Konzentration kommt es letztlich zur Osmose, wodurch Wasser von außen in die Wurzeln aufgenommen wird, um das Diffusionsgleichgewicht wiederherzustellen. Mit der Aufnahme von Wasser in die Wurzeln gelangen auch verschiedene Nährstoffe in gelöster Form in die Pflanze. Zusätzlich können die feinen Wurzeln Protonen an den Boden abgeben, wodurch es zu Austauschreaktionen der Nährstoffe (wie Nitrat, Phosphat, Ammonium oder Kalium) mit Bodenbestandteilen kommen kann. Die dadurch in Lösung gebrachten Nährstoffe können anschließend mit dem Wasserstrom in die Pflanze aufgenommen und transportiert werden. Beim Transport unterscheidet man zwischen dem apoplastischen und symplastischen Transport. Der apoplastische Raum bezeichnet dabei die Gesamtheit der Zellwände und die Zellzwischenräume, während der Symplast den zellinneren Bereich widerspiegelt. Konkret

bedeutet dies, dass beim apoplastischen Transportweg die Nährstoffe innerhalb der Zellwände passiv im Wasserstrom transportiert werden. Für den symplastischen Transportweg ist hingegen eine aktive Aufnahme in die Zelle nötig. Der Nährstoffaustausch zwischen Symplast und Apoplast wird durch die Zellmembran und spezielle Transporterproteine reguliert. Diese Proteine dienen dazu, Nährstoffe mit einer definierten Ladung als auch Größe durch die Zellmembran zu transportieren. Auf diese Weise ist ebenfalls der Eintrag von unerwünschten Elementen, wie Schwermetalle und Radionuklide, in die Pflanzen möglich. Insbesondere Homologe zu Pflanzennährstoffen werden durch den aktiven Transport innerhalb der Pflanze begünstigt aufgenommen.^{29,32–34}

2.3 Technetium und Rhenium

Im folgenden Abschnitt soll kurz auf die in dieser Arbeit verwendeten Elemente, Technetium und Rhenium, eingegangen werden. Technetium zählt zu den Übergangsmetallen mit der Ordnungszahl 43 und steht in der 7. Gruppe („Mangan - Gruppe“) im d - Block des Periodensystems. Natürlicherweise kommt Technetium in der Natur praktisch kaum vor. Höchstens Spurenanteile lassen sich in der Erdkruste finden, die vom Spontanzerfall des Urans stammen. Rhenium steht ebenfalls in der 7. Gruppe des Periodensystems, jedoch eine Periode tiefer als Technetium und besitzt somit die Ordnungszahl 75. Der Anteil von Rhenium in der gesamten Erdkruste liegt im Bereich von 10^{-9} g g^{-1} . Besonders rheniumreich sind Erze wie Molybdänglanz (MoS_2) oder Mineralien wie Columbit ($(\text{Fe,Mn})[\text{NbO}_3]$) und Alvit (ZrSiO_4). Die Entdeckung der beiden Elemente begann im Jahr 1925, in dem Ida Tacke und Walther Noddack veröffentlichten, dass sie in Anreicherungsfraktionen von Columbit nachweisbare Mengen der Elemente mit der Ordnungszahl 43 und 75 im Röntgenspektrum vorfanden. Zunächst sollten die entdeckten Elemente, in Anlehnung an die Heimatländer der beiden Wissenschaftler, in „Masurium“ und „Rhenium“ benannt werden. Allerdings konnten die Ergebnisse der Experimente zum „Masurium“ von Tacke und Noddack weder durch andere Arbeiten repräsentativ wiederholt werden, noch konnte „Masurium“ präparativ hergestellt werden.³⁵ Erst im Jahr 1937 gelang es den italienischen Wissenschaftlern Carlo Perrier und Emilio Segré, Technetium als Bestrahlungsprodukt von Molybdän mit Deuteronen zu erhalten. Zehn Jahre später wurde das Element als *Technetium* (griech. *technetos* = künstlich) bezeichnet, da es nur mit technischen Hilfsmitteln herstellbar ist.^{36,37}

2.3.1 Vorkommen und allgemeine Eigenschaften

Unter den Isotopen des Technetiums existiert kein stabiles Isotop. Insbesondere ^{99}Tc ($T_{1/2} = 2,1 \cdot 10^5 \text{ a}$), als Spaltprodukt aus Kernreaktoren und Zerfallsprodukt aus der Medizin, und $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($T_{1/2} = 6 \text{ h}$), als Tracer für radiologische Untersuchungen in der Medizin, spielen unter den Isotopen eine besondere Rolle. In Abbildung 8 ist das Zerfallsschema von ^{99}Tc dargestellt. Bei ^{99}Tc handelt es sich um einen reinen Beta-Strahler, der mit einer Endpunktenergie von $E = 0,293 \text{ MeV}$ zum stabilen ^{99}Ru zerfällt. Insgesamt sind bis heute 21 Isotope des Technetiums bekannt, deren Massenzahlen im Bereich von 90 bis 110 liegen. Die Halbwertszeit variiert dabei von weniger als einer Sekunde bis hin zu mehreren Millionen Jahren. Elementares Technetium kann nur in Form des langlebigen ^{99}Tc industriell aus den Spaltprodukten eines Kernreaktors gewonnen werden. So erzeugt ein mit ^{235}U betriebener Kernreaktor mit einer Leistung von $1200 \text{ MW}_{\text{el}}$ täglich etwa $95 \text{ g } ^{99}\text{Tc}$ (Spaltausbeute von 6 %). Bei der Wiederaufbereitung des Kernbrennstoffs lässt sich ^{99}Tc durch Ionenaustausch- sowie Lösungsmittelextraktionsverfahren abtrennen.^{38,39}

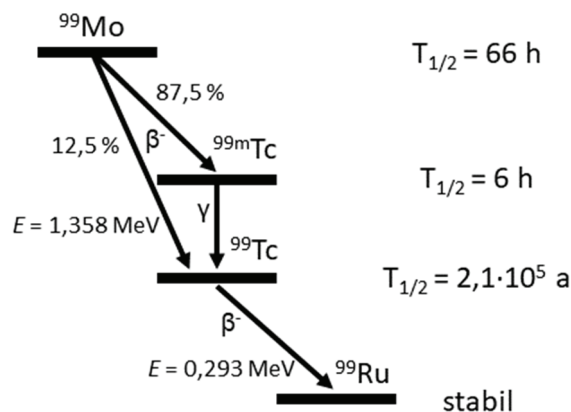


Abbildung 8 Zerfallsschema von ^{99}Tc mit Mutter- (^{99}Mo) und Tochternuklid (^{99}Ru).

Im Fall von Rhenium gibt es mit ^{185}Re (37,4 %) und ^{187}Re (62,6 %) zwei natürlicherweise vorkommende stabile Isotope. Rhenium wird beispielsweise in Glühkathoden von Massenspektrometern verwendet oder als Legierung bei der Herstellung von Thermoelementen genutzt.³⁹ Rhenium kann durch das Rösten von Erzen gewonnen werden. Dabei reichert sich Re_2O_7 in der Asche an, die in NH_4ReO_4 überführt und anschließend mit

Wasserstoff bei starker Hitze reduziert wird. Elementares Technetium und Rhenium bilden hexagonal dichteste Kugelpackungen und besitzen eine glänzende weiß-graue Farbe, die dem Aussehen von Palladium und Platin ähnelt.³⁹

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Technetium und Rhenium sind äußerst ähnlich. So besitzen Technetium und Rhenium, aufgrund der Lanthanidenkontraktion, nahezu identische Ionenradien. Daher wird das stabile Rhenium oftmals als Homolog für das radioaktive Technetium in Laborversuchen eingesetzt. Technetium und Rhenium sind reaktionsträger als das in derselben Gruppe stehende Mangan. Gegenüber Sauerstoff zeigen beide Elemente eine hohe Stabilität. Da Technetium in der 7. Gruppe des Periodensystems steht, mit einer Elektronenkonfiguration von $[\text{Kr}]4d^5 5s^2$, sind Oxidationsstufen im Bereich -I bis +VII möglich. Die stabilsten Zustände bilden die Oxidationsstufen +VII und +IV. Oxidationsstufen, die niedriger liegen, werden unter atmosphärischen Bedingungen schnell zum Tc(IV) oder weiter zum Tc(VII) oxidiert. Die Oxidationsstufen +V und +VI disproportionieren leicht zum Tc(IV) und Tc(VII).^{38,39} In Abbildung 9 ist ein Pourbaix - Diagramm von Technetium in Wasser dargestellt. Es wird deutlich, dass im Wesentlichen zwei Oxidationsstufen vorherrschend sind. Zum einen dominiert unter oxidierenden Bedingungen Tc(VII) in der Form des Perotechnetat - Anions (TcO_4^-) und unter reduzierenden Bedingungen Tc(IV) als Technetiumdioxid (TcO_2 bzw. $\text{TcO}(\text{OH})_2$). Aufgrund der geringen Löslichkeit von $\text{TcO}(\text{OH})_2$ ($K_L \approx 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$) fällt dieses als weißer Feststoff in der Lösung aus.^{3,40}

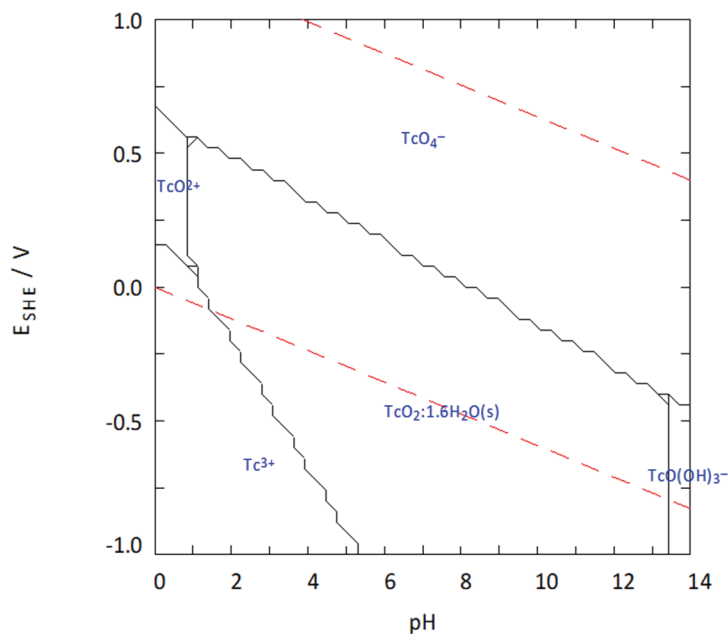


Abbildung 9 Pourbaix - Diagramm von Technetium ($c = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) in Wasser bei 25 °C. Der rot gestrichelte Bereich stellt den thermodynamisch stabilen Bereich von Wasser dar, in Abhängigkeit des pH-Wertes und des Redoxpotentials der Standard-Wasserstoffelektrode. Das Diagramm wurde mittels Hydra und Medusa erstellt.

2.3.2 Umweltverhalten und Geochemie von ^{99}Tc

Mit über 90 % des weltweiten Technetiuminventars stellt ^{99}Tc das wichtigste Isotop dar.⁴¹ Dabei stammt das ^{99}Tc hauptsächlich aus Kernkraftwerken, Wiederaufbereitungsanlagen, medizinischen Einrichtungen sowie aus Kernwaffentests. Die größten direkten ^{99}Tc -Emissionen stammen aus den Wiederaufbereitungsanlagen, in denen abgebrannter Kernbrennstoff wiederaufgearbeitet wird. Dabei spielen insbesondere die Wiederaufbereitungsanlagen in La Hague und Sellafield mit einem jährlichen Ausstoß von 1874 TBq eine deutlich größere Rolle als der Ausstoß durch medizinische Anlagen mit 0,02 TBq.⁵ Die durch Kernwaffentests gesamt in die Umwelt abgegebene ^{99}Tc -Aktivität wird auf etwa 140 TBq geschätzt.⁴² Insbesondere die atmosphärischen Tests, die 1963 verboten wurden, trugen den größten Teil dazu bei. Eine weitere Emissionsquelle für ^{99}Tc stellen Kernkraftwerke dar. Dabei spielt die direkte Emission mit 0,01 TBq nur eine geringe Rolle.⁵ Durch nukleare Unfälle, wie in Tschernobyl und Fukushima, wurde mit etwa 1 TBq bereits deutlich mehr ^{99}Tc freigesetzt.^{5,6} Der größte ^{99}Tc -Anteil findet sich jedoch in den abgebrannten Brennelementen mit etwa 1 kg ^{99}Tc pro Tonne angereichertem Uran.

Vor allem das Pertechnetat - Anion, welches im Abschnitt zuvor unter oxidierenden Bedingungen im wässrigen Medium beschrieben wurde, spielt dabei eine große Rolle in aeroben Böden. Da $^{99}\text{TcO}_4^-$ als negativ geladenes Ion nicht an die ebenfalls negativ geladenen Kationenaustauscher sorbiert, wird es im Allgemeinen als äußerst mobil und leicht verfügbar für bodenkundliche und biologische Prozesse beschrieben.⁴³⁻⁴⁵ Vor allem im Bodenwasser zeigt $^{99}\text{TcO}_4^-$ eine sehr starke Mobilität und so gut wie keine Sorptionseffekte.^{46,47} Komplexierungsreaktionen mit Huminsäure und anderen gelösten organischen Verbindungen treten erst bei reduzierenden Bedingungen auf.⁴⁸ Da die aerobe Bodenmikroflora nicht in der Lage ist, $^{99}\text{TcO}_4^-$ zu reduzieren oder zu akkumulieren, zeigt sich in Literaturdaten, dass weder geochemische noch biologische Faktoren einen großen Einfluss auf die hohe Mobilität und Verfügbarkeit von $^{99}\text{TcO}_4^-$ in aeroben Böden ausüben.³⁴

In anaeroben Böden, vor allem in Böden mit einem hohen Gehalt organischer Substanz, ist die Mobilität von ^{99}Tc hingegen deutlich beschränkt. Die Aufnahme von ^{99}Tc aus anaeroben Böden in Pflanzen ist stark limitiert, wodurch die Bioverfügbarkeit deutlich geringer als bei aeroben Böden ist.^{43,49,50} In anaeroben Böden kommt es zur Reduktion von Tc(VII) zu Tc(IV), welches als Technetiumdioxid in der Form TcO_2 bzw. $\text{TcO}(\text{OH})_2$ vorliegt. Dieses kann, durch Komplexierung mit organischen Bestandteilen des Bodenwassers, unter reduzierenden Bedingungen an die Festphase des Bodens sorbieren. Ein hoher pH-Wert und hoher Tongehalt begünstigen diese Reaktion.^{43,48} Die so gebildeten Tc(IV) - Komplexe sind sehr stabil und reoxidieren nur äußerst langsam, sodass die Bioverfügbarkeit von ^{99}Tc im Bodenwasser deutlich absinkt.^{44,51} In anaeroben Böden kann es auch, bei Vorliegen von Schwefelwasserstoff, zur Bildung von Tc_2S_7 kommen, welches ebenfalls eine sehr geringe Bioverfügbarkeit aufweist.^{50,52} Weiterhin ist auch eine Reduktion durch Bakterien möglich, die Eisen(III) zu Eisen(II) reduzieren, welches wiederum Tc(VII) reduzieren kann.³⁴

Wurde ^{99}Tc zur Oxidationsstufe +IV reduziert und somit immobilisiert, gibt es dennoch mehrere Möglichkeiten, wie es zur Remobilisierung kommen kann. Eine Möglichkeit stellen dabei Komplexierungsreaktionen dar, bei denen sich Tc - Komplexe mit verschiedenen Komplexbildnern, wie Ethylendiamintetraacetat (EDTA), bilden können. Allerdings wurde in Studien gezeigt, dass die Remobilisierung des Tc(IV) nur in einem geringen Maß stattfindet.⁵³⁻⁵⁵ Neben Komplexierungsreaktionen und damit einhergehender Erhöhung der Löslichkeit besteht auch in der Reoxidation von Tc(IV) zum Tc(VII) eine mögliche Remobilisierung. Verschiedene Untersuchungen konnten zeigen, dass es teilweise zu einem erneuten Anstieg

der Mobilität von Tc(IV) kam, nachdem aerobe Bedingungen vorlagen. Dabei unterscheidet sich die Oxidationsrate je nach Bodenart und vor allem Eisen(II) - Konzentration. Je höher die Eisen(II) - Konzentration liegt, desto geringer ist die Oxidationsrate.⁵⁶⁻⁵⁹

Zusammenfassend zeigt sich, dass ⁹⁹Tc in aeroben Böden eine äußerst hohe Mobilität und Bioverfügbarkeit in Form des Perchnetat - Anions aufweist, während es in anaeroben Böden zum Technetiumdioxid reduziert wird und starke Sorptionseffekte zeigt, wodurch die Bioverfügbarkeit absinkt. Werden verschiedene Bodentypen miteinander verglichen, zeigt ⁹⁹Tc vor allem in sandigen Böden eine höhere Mobilität als in tonhaltigen Böden.⁶⁰ Aufgrund der Vielzahl an Untersuchungen und den teilweise unterschiedlichen Ergebnissen wird deutlich, dass für jeden Boden eine eigene detaillierte Untersuchung nötig ist und keine pauschalen Aussagen aus anderen Versuchen eindeutig übernommen werden können.

2.3.3 Bioverfügbarkeit und Transferverhalten von ⁹⁹Tc

Um in die Nahrungskette zu gelangen und somit für eine relevante Dosis beim Menschen zu sorgen, muss ⁹⁹Tc zunächst vom Boden in die Pflanze aufgenommen werden. Bei starker Sorption am Boden und einer geringen Bioverfügbarkeit wird die aufgenommene ⁹⁹Tc - Aktivität nicht durch die Pflanze allein bestimmt, sondern auch durch die Eigenschaften des Bodens. Ist die Sorption am Boden gering und die Bioverfügbarkeit somit hoch, wie im Fall des ⁹⁹TcO₄⁻ - Anions, so hängt die Konzentration in der Pflanze hauptsächlich vom Transferverhalten ab. Die Mechanismen, welche die Radionuklidaufnahme und Transport innerhalb der Pflanze kontrollieren, werden somit entscheidend. Einige Arbeiten konnten zeigen, dass die Pflanzenaufnahme von ⁹⁹TcO₄⁻ einer Kinetik folgt, die der Aufnahme von Nährstoffen sehr ähnlich ist.^{61,62} In den 1990er Jahren konnte durch neue Analysetechniken eine Vielzahl verschiedener Transporterproteine identifiziert werden, die am Nährstofftransport beteiligt sind.³⁴ In diesen Studien konnten mehr als 20 Transporterproteine aus verschiedenen Pflanzen isoliert werden, die für den Transport von Sulfat (SO₄²⁻) verantwortlich sind.⁶³ Da SO₄²⁻ jedoch ein zweiwertiges Anion ist und in deutlich höheren Konzentrationen im Boden vorkommt, wird ⁹⁹TcO₄⁻ vermutlich vom Sulfat verdrängt bei der Pflanzenaufnahme. Des Weiteren enthalten Pflanzen eine Vielzahl an Transportern für Phosphat (PO₄³⁻). Dabei handelt es sich um H⁺/H₂PO₄⁻ Co - Transporter.⁶⁴ In typischen pH - Bereichen des Bodens wird Phosphat in der Regel als H₂PO₄⁻ durch die Plasmamembran

transportiert. Da die Phosphatkonzentration im Boden oftmals deutlich geringer ist und es sich bei H_2PO_4^- ebenfalls um ein monovalentes Anion handelt, ist die Konkurrenz von $^{99}\text{TcO}_4^-$ und H_2PO_4^- deutlich ausgeglichener.³⁴ Ein weiterer anionischer Nährstoff für Pflanzen ist Nitrat (NO_3^-). Bei den isolierten Transportern handelt es sich um $2\text{H}^+/\text{NO}_3^-$ Co - Transporter.^{65,66} In Gefäßversuchen mit Gräsern konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von NO_3^- die Aufnahme von $^{99}\text{TcO}_4^-$ um fast 70 % verringert.⁶⁷ Außerdem konnten in Pflanzen, die in anaeroben Böden wuchsen und eine geringere Aufnahme von $^{99}\text{TcO}_4^-$ aufwiesen, keine Transporterproteine mit einer solch hohen Affinität zu NO_3^- isoliert werden. Eine eindeutige Zuordnung bestimmter Transporterproteine ist somit nicht abschließend möglich.^{34,65}

2.4 Massenspektrometrische Methoden

Da die durchgeführten Experimente mittels massenspektrometrischer Methoden analysiert wurden, sollen diese Techniken im Folgenden kurz erläutert werden. Prinzipiell besteht jedes Massenspektrometer aus vier Hauptkomponenten. Die erste Komponente eines jeden Massenspektrometers ist der Probeneinlass. Für den Probeneinlass gibt es eine Vielzahl technischer Möglichkeiten und Kopplungen an andere Geräte. Die nächste wesentliche Komponente ist die Ionenquelle. Diese übt einen entscheidenden Einfluss auf die Nachweisempfindlichkeit eines Massenspektrometers aus, da die Erzeugung der Ionen die Grundlage für die spätere Unterscheidung im Massenseparator darstellt. Des Weiteren ist es wichtig, dass die Erzeugung der Ionen möglichst gleich und reproduzierbar verläuft, um eine möglichst große Vergleichbarkeit und Kalibrationsfähigkeit sicherzustellen. Generell wird bei den Ionisationstechniken zwischen weichen und harten Ionisierungsmöglichkeiten unterschieden. Während bei den weichen Ionisationstechniken ganze Analytmoleküle ionisiert werden können und es kaum zu Fragmentierungsreaktionen kommt, wird bei den harten Ionisationstechniken die analysierte Verbindung atomisiert und ionisiert. Ein Beispiel für die harte Ionisationstechnik ist das induktiv gekoppelte Plasma (engl. *inductively coupled plasma*, kurz: ICP), welches auch in dieser Arbeit verwendet wird. Chemische Ionisation (CI) oder Elektrospray Ionisation (ESI) sind hingegen Beispiele für weiche Ionisationstechniken. Das Herzstück eines jeden Massenspektrometers ist der Massenanalysator, die dritte der vier Hauptkomponenten, bevor mit dem Detektor (oftmals ein Sekundärelektronenvervielfacher, SEM) die vierte Hauptkomponente folgt.⁶⁸⁻⁷¹ Da in dieser Arbeit zwei verschiedene

Massenspektrometer mit unterschiedlicher Separation der Ionen verwendet wurden, sollen diese in eigenen Kapiteln im Folgenden kurz behandelt werden.

2.4.1 Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie

Bei der ICP - Massenspektrometrie handelt es sich um eine Ionisationstechnik, die zur vollständigen Atomisierung der untersuchten Probe führt. Daher eignet sich diese Technik zur Bestimmung der Analyten sowie der Analytkonzentration in einem unbekanntem Probengemisch. Das Probengemisch gelangt zunächst in den Zerstäuber, in dem es durch den zugeführten Argon - Gasstrom zu einem Aerosol vernebelt und anschließend zur Plasmafackel geleitet wird. Das Plasma, mit Temperaturen von bis zu 8000 K, entsteht durch die Induktionsspule, die sich um die Plasmafackel herum befindet, an die ein Hochfrequenzgenerator angeschlossen ist und dadurch ein Argon - Plasma erzeugt. Um die erzeugten Ionen gebündelt zum Massenanalysator zu leiten, befindet sich eine Ionenoptik hinter der Plasmafackel. Die Auftrennung der Ionen nach ihrem Masse - zu - Ladung - Verhältnis erfolgt über ein Quadrupolfeld. Bei einem Quadrupol handelt es sich um vier fein gearbeitete Metallstäbe, die als Elektroden dienen und ringförmig angeordnet sind. In Abbildung 10 ist der Aufbau eines Quadrupols schematisch dargestellt.

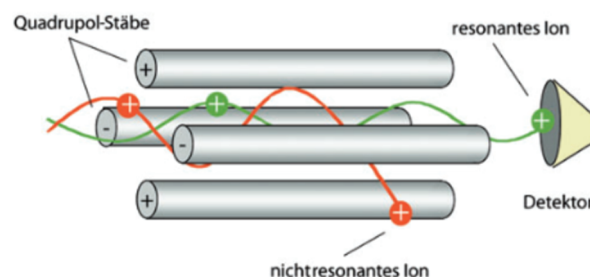


Abbildung 10 Schematischer Aufbau eines Quadrupols. Dieser besteht aus vier Metallstäben, an die jeweils unterschiedliche Spannungen angelegt werden.⁷²

Zwischen zwei gegenüberliegenden Elektroden wird jeweils eine Gleich- und eine Wechselfspannung angelegt. Die extrahierten Ionen bewegen sich auf spiralförmigen Bahnen durch den Quadrupol, wobei nur Ionen mit stabilen Bahnen durch den Massenanalysator kommen. Ionen mit instabilen Bahnen prallen auf die Elektroden und können vom Detektor nicht registriert werden. Die Stabilität der Bahnen ergibt sich aus den Stabilitätsbereichen der

Mathieu'schen Gleichungen, die zeigen, dass die Bahnen maßgeblich von der Gleichspannung U und der Radiofrequenzspannung V abhängig sind.⁷¹

$$a = \frac{4zeU}{m\omega^2r^2}$$

$$q = \frac{2zeV}{m\omega^2r^2}$$

Die Parameter a und q sind dabei proportional zueinander und beschreiben das Verhältnis zwischen den Ionen (mit der Masse m und der ganzzahligen Anzahl z an Elementarladungen e) und den Einstellungen des Quadrupols (mit dem Radius r , der Gleichspannung U und der Radiofrequenz V). Über diese Parameter ist somit eine Auftrennung nach dem Masse-zu-Ladung - Verhältnis möglich. Das Auflösungsvermögen bei ICP - MS - Geräten mit Quadrupol - Massenanalysator liegt im Bereich von $m/\Delta m < 300$ bei Nachweisgrenzen im Bereich von $10^{-12} \text{ g g}^{-1}$. Nachteilig beeinflusst wird die Nachweisgrenze durch isobare Interferenzen, also Ionen die ein gleiches Masse - zu - Ladung - Verhältnis aufweisen wie der untersuchte Analyt und dadurch ebenfalls stabile Flugbahnen besitzen. Im Fall von ^{99}Tc sind typische isobare Interferenzen ^{99}Ru oder auch $^{98}\text{Mo}^{1}\text{H}$.^{71,73,74}

2.4.2 Sekundärionen- und Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie

Die zweite massenspektrometrische Methode, die in dieser Arbeit verwendet wurde, ist die orts aufgelöste Sekundärionenflugzeitmassenspektrometrie (engl. *time of flight secondary ion mass spectrometry*, kurz: TOF - SIMS) und resonante - Laser - Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (engl. *resonant laser secondary neutral mass spectrometry*, kurz: rL - SNMS). Beide Techniken dienen zur orts aufgelösten Untersuchung von Probenoberflächen.

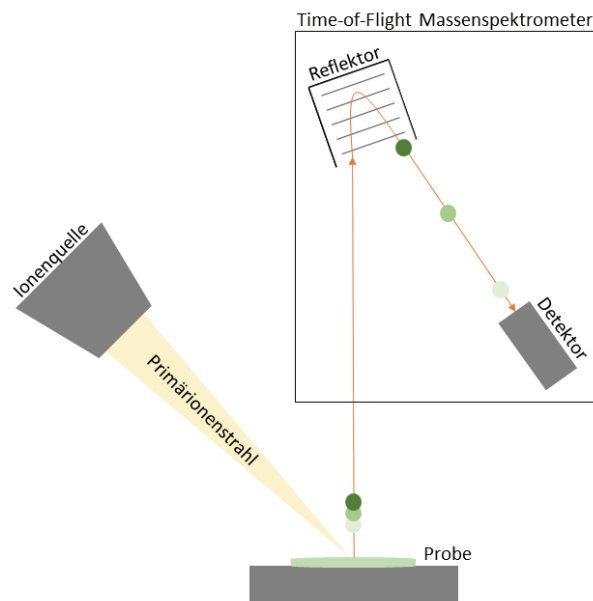


Abbildung 11 Schematische Darstellung der SIMS. Über eine Ionenquelle werden primäre Ionen (z.B. Edelgas-, Gallium- oder Bismutionen) auf die Probenoberfläche beschleunigt und anschließend in ein TOF - MS extrahiert, in dem die Massen aufgetrennt und einzeln analysiert werden.

Bei der TOF - SIMS, die in Abbildung 11 schematisch dargestellt ist, werden primäre Ionen (oftmals Edelgas-, Gallium- oder Bismut - Ionen) auf die Probenoberfläche beschleunigt und ablatieren dort Probenmaterial aus den obersten Atomlagen, indem sie ihre kinetische Energie an die Oberfläche abgeben und somit eine Reihenfolge von Stößen initiieren. Dabei kommt es zur Freisetzung von positiven, negativen und auch ungeladenen Atomen, Clustern und Molekülfragmenten. Je nach Betriebsmodus werden anschließend die positiv oder negativ geladenen Ionen extrahiert und mittels Flugzeitmassenspektrometrie nach ihrem Masse - zu - Ladung - Verhältnis aufgetrennt. Das Prinzip dieses Massenanalysators beruht darauf, dass die extrahierten Ionen unterschiedlicher Massen bei gleicher Beschleunigungsspannung unterschiedliche Geschwindigkeiten aufweisen. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die Flugzeit der Ionen durch den Analysator unterschiedlich lang ist und somit die Massen nach ihrer Flugzeit unterschieden werden können. Die Geschwindigkeit v ist bei gleicher Beschleunigungsspannung U umgekehrt proportional zur Wurzel der Masse m . Kleine Massen sind somit schneller als große Massen.

$$v = \sqrt{\frac{2zeU}{m}}$$

Die Nachweisgrenzen der TOF - SIMS liegen im Bereich von 10^{-9} g g^{-1} mit einer Auflösung von $m/\Delta m > 16000$.^{71,75} Dadurch, dass bei der TOF - SIMS eine Vielzahl verschiedener Fragmente, Cluster und Ionen aus der Probenoberfläche herausgelöst wird, erhöht sich dadurch auch der Untergrund der massenspektrometrischen Messung. Um diesen Untergrund zu unterdrücken, kann auf eine Erweiterung der TOF - SIMS zurückgegriffen werden, die resonante - Laser - Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (rL - SNMS), eine im Institut für Radioökologie und Strahlenschutz eigens angepasste Methode mit speziell entwickeltem Laseranregungsschema. Dabei wird ebenfalls mit einem primären Ionenstrahl, der im Vergleich zur SIMS unverändert bleibt, die Probenoberfläche abgerastert. Jedoch werden die erzeugten Sekundärionen nicht direkt ins Flugzeitmassenspektrometer extrahiert. Es wird zunächst eine Gegenspannung von 500 V am Extraktor angelegt, um die erzeugten Ionen zu unterdrücken, sodass lediglich abgesputterte Atome aus der Probe übrigbleiben. Daraus resultiert eine Wolke aus ungeladenen Probenatomen. Auf diese Wolke werden nun mit einer Verzögerung von 600 ns die Strahlen eines Lasersystems fokussiert, welche resonant nur ein spezifisches Element anregen und ionisieren. Die Ionen werden anschließend über den Extraktor ins Flugzeitmassenspektrometer extrahiert und analog zur TOF - SIMS gemessen. Das Anregungsschema des Lasersystems muss bei dieser Technik für jedes Element angepasst werden. Im Fall von ^{99}Tc besteht dieses System aus drei Titan - Saphir - Lasern, die ^{99}Tc über drei Anregungszustände ionisieren. Dieses Schema wurde von Wendt *et al.*⁷⁶ entwickelt und von Franzmann *et al.*^{77,78} im Institut für Radioökologie und Strahlenschutz weitergeführt und angepasst (vgl. Tabelle 5). Anders als bei der TOF - SIMS können bei Messungen mit der rL - SNMS keine Rückschlüsse auf chemische Verbindungen bzw. Spezies im Probenmaterial gezogen werden, da die Atome eines Elements, und somit keine Moleküle bzw. Fragmente, selektiv angeregt werden.

3 Experimentelle Untersuchungen

Im folgenden Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente vorgestellt. Dabei wird zunächst auf die Durchführung eingegangen, gefolgt von der Vorstellung der Ergebnisse. Die Diskussion und übergreifende Interpretation der Ergebnisse untereinander erfolgt im Kapitel 4.

Zur Bestimmung der ^{99}Tc - Aktivität in flüssigen und festen Proben der nachfolgenden Kapitel wurde, sofern nicht anders angegeben, stets die gleiche Probenvorbereitung durchgeführt. Daher wird diese hier beispielhaft beschrieben und in den nachfolgenden Kapiteln lediglich auf diesen Abschnitt verwiesen.

Die Probenvorbereitung stellt für alle Messungen einen entscheidenden Schritt dar. Zunächst muss sichergestellt werden, dass die gesamte Analytmenge aus der Probenmatrix herausgelöst wird. Dies ist vor allem bei festen Proben oftmals eine Herausforderung. Des Weiteren ist es bei massenspektrometrischen Untersuchungen notwendig, dass mögliche isobare Interferenzen vom Analyten abgetrennt werden. Im Fall von ^{99}Tc sind dies vor allem Ruthenium und Molybdän bzw. Cobalt, die dieselbe Massenzahl (^{99}Ru) besitzen oder diese durch Clusterbildung ($^{98}\text{Mo} + ^1\text{H}$ bzw. $^{59}\text{Co} + ^{40}\text{Ar}$) erreichen können. Daher wurde für die Vorbereitung der festen Boden- und Pflanzenproben eine mehrstufige Aufbereitung gewählt. Zunächst wurden die Proben in Abdampfschalen aus Keramik bei 105 °C für 24 h im Trockenschrank getrocknet. Das daraus erhaltene Trockengewicht diente als Bezug zur späteren Bestimmung der Aktivitätskonzentration von ^{99}Tc . Nach dem Trocknen wurden die Proben im Muffelofen in einem dreistufigen Temperaturprogramm mit einer maximalen Temperatur von $T_{\text{max}} = 550\text{ °C}$ verascht (Abbildung 12). In Literaturdaten konnte gezeigt werden, dass bei Temperaturen unterhalb von 700 °C keine signifikanten Verluste von ^{99}Tc während der Veraschung auftreten.^{6,79,80}

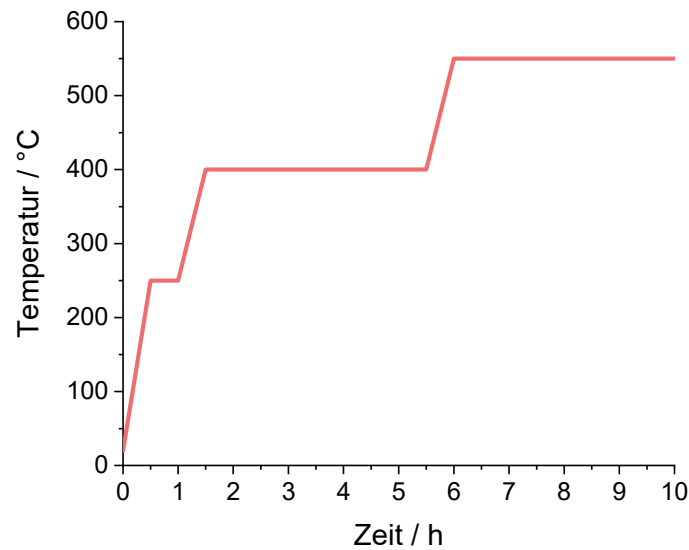


Abbildung 12 Temperaturverlauf des Programms im Muffelofen zur Probenveraschung.

Im folgenden Schritt wurde die Probenasche in Aufschlussgefäße aus Teflon überführt, in denen $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ und 1 ppm Rhenium (^{185}Re und ^{187}Re), zur Bestimmung der Wiederfindungsrate, vorgelegt waren. Zum Lösen von ^{99}Tc aus der veraschten Probenmatrix wurde ein Mikrowellenaufschluss (Mars 6, CEM) bei 160 °C für 30 Minuten durchgeführt. Die Lösung wurde anschließend in Bechergläser überführt und unter Heizlampen ($T < 90 \text{ °C}$) bis fast zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ aufgenommen, und durch einen Büchnertrichter wurde der Überstand abgetrennt.

Um die isobaren Interferenzen abzutrennen, wurde das Filtrat auf TEVA - Säulen ($50\text{-}100 \mu\text{m}$, TRISKEM INTERNATIONAL) gegeben, die zuvor mit $10 \text{ mL } 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ vorkonditioniert wurden. Anschließend wurden die Säulen zweimal mit je $20 \text{ mL } 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ gespült, um die Matrixelemente abzutrennen.^{6,81} Das auf der Säule retardierte ^{99}Tc wurde in einem dritten Schritt mittels $20 \text{ mL } 8 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ eluiert. Die Abtrennung erfolgte mit Hilfe einer eigens angefertigten Vakuumbox. Der Aufbau der TEVA - Säulen wurde hierfür von oben in die vorgefertigten Bohrungen gesteckt, die über jeweils einem Sammelgefäß platziert waren. Anschließend wurde mittels einer Vakuumpumpe ein leichter Unterdruck erzeugt, um eine konstante Tropfgeschwindigkeit von etwa 1 ml min^{-1} zu erreichen. Der für die TEVA - Trennung verwendete Aufbau ist in Abbildung 13 gezeigt.

Die zuletzt eluierte Lösung wurde unter Heizlampen ($T < 90\text{ °C}$) eingedampft, in $0,5\text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 aufgenommen und für die Messungen entsprechend verdünnt. Da der Anteil an Matrixelementen in den flüssigen Proben der Sorptionsexperimente deutlich geringer war, wurden diese lediglich über einen Spritzenvorsatzfilter ($0,45\text{ }\mu\text{m}$) filtriert und mit $0,5\text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 für die Messungen verdünnt und vorbereitet.

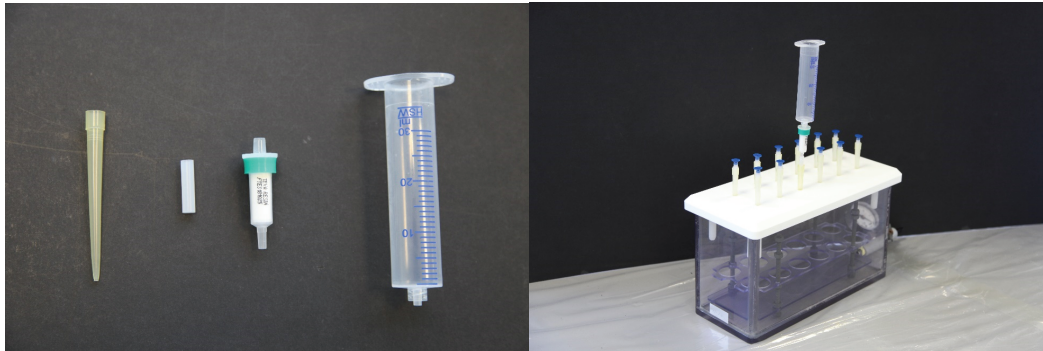


Abbildung 13 Verwendete Materialien (links) und der Aufbau der Vakuumbbox (rechts) für die TEVA-Trennung.

Die Messungen wurden an einer iCapQ ICP - MS (THERMOFISHER SCIENTIFIC), also einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma, durchgeführt. An das Massenspektrometer ist ein Autosampler (CETAC ASX-530) angeschlossen, über den mittels einer peristaltischen Pumpe die zu untersuchende Probe in die Zerstäuberkammer geleitet und dort in einem Argon-Gasstrom vernebelt wird. Feine Tröpfchen dieses Analyt-Argon-Aerosols werden zur Plasmafackel, die sich im 90° Winkel zum Zerstäuber befindet, geleitet und dort atomisiert und zum Teil ionisiert. Die Massentrennung erfolgt über einen Single-Quadrupol.

Neben der qualitativen Bestimmung der untersuchten Probe ist auch eine quantitative Bestimmung möglich. Zu diesem Zweck muss eine Kalibrationsreihe verwendet werden, die die erwartete Analytkonzentration einschließt. In Abbildung 14 ist beispielhaft eine ^{99}Tc Kalibrationsgerade gezeigt. Das Bestimmtheitsmaß von 0,9999 zeigt die eindeutige Korrelation der Konzentrationspunkte mit dem linearen Fit. Bei den Messungen der Proben mit unbekannter Analytkonzentration ist darauf zu achten, dass diese im Bereich der Kalibration liegen, da eine ausreichende Linearität außerhalb dieses Bereiches nicht eindeutig bestätigt werden kann. Die Bestimmung der unbekanntes Analytkonzentration erfolgt über die ermittelte lineare Funktion. Dieses Vorgehen wurde für alle mit der ICP - MS bestimmten

Proben durchgeführt und wird daher in den folgenden Kapiteln nicht noch einmal explizit erläutert.

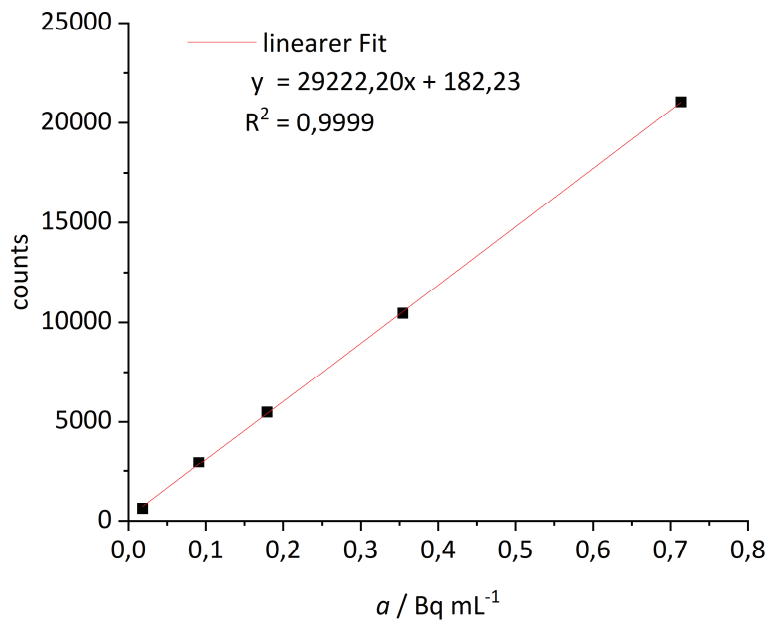


Abbildung 14 Lineare Regression der Kalibrierreihe zur quantitativen Bestimmung von ^{99}Tc mittels ICP - MS.

3.1 Sorptionsverhalten von ^{99}Tc an Referenzböden

Im folgenden Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zum Sorptionsverhalten der vier Referenzböden für ^{99}Tc vorgestellt. Dabei werden zunächst die Batch - Versuche vorgestellt, die als Grundlage für die späteren Säulen- und Lysimeter - Experimente dienen. Die hier gezeigten Untersuchungen wurden zum Teil in von mir betreuten Bachelorarbeiten experimentell bearbeitet.^{82,83}

Für alle beschriebenen Experimente wurde ausschließlich Bodenmaterial vom Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie in Schmallenberg verwendet. Bei den vier Böden handelt es sich um vier Referenzböden aus Deutschland. Das Material stammt dabei in allen Fällen aus dem A-Horizont (0-30 cm) des Bodens. Das Material wurde luftgetrocknet und anschließend auf 2 mm gesiebt und homogenisiert. In Tabelle 1 sind die physikochemischen Eigenschaften von RefeSol 01A-04A dargestellt, die bereits im IRS vor Beginn dieser Arbeit bestimmt wurden. Die Korngrößenverteilung wurde dabei nach DIN ISO

11277 bestimmt.⁸⁴ Die Bestimmung des pH - Wertes erfolgte in Anlehnung an DIN EN 15933 mit einer 0,01 mol L⁻¹ CaCl₂ - Lösung.⁸⁵ Der Gehalt der Bodenproben an organischem Kohlenstoff wurde mittels eines CNS - Analysators (Vario EL Cube, Elementar) bestimmt. Dabei wird durch Verbrennen der Probe der gesamte Kohlenstoff gemessen. Zur Bestimmung der oxalatlöslichen Eisen-, Aluminium- und Manganfraktion im Boden wurden diese nach DIN EN ISO 12782-2 und DIN EN ISO 12782-3 extrahiert und mittels ICP - OES gemessen.^{86,87}

Tabelle 1 Physikochemische Eigenschaften der verwendeten RefeSols.

RefeSol	Körnung			pH	OM ¹	Fe _o	Al _o	Mn _o
	Ton / %	Schluff / %	Sand / %	CaCl ₂	%	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹
01A	4,5	20,7	74,8	5,8	1,7	1,7	1,2	0,4
02A	14,6	79,3	6,2	6,3	1,8	3,3	0,8	0,4
03G	20,5	52,6	26,8	5,9	7,3	4,3	2,2	0,5
04A	5,6	10,6	83,8	5,3	1,6	0,8	1,7	1,4

3.1.1 Batch - Experimente

Einen ersten groben Überblick über das Sorptionsverhalten von ⁹⁹Tc an verschiedene Referenzböden können sogenannte Batch- oder auch Schüttel - Experimente liefern. Dabei wird eine definierte Menge an ⁹⁹Tc - Tracer und Bodenmaterial für längere Zeit unter wassergesättigten Bedingungen in Kontakt gebracht. Da es sich hierbei jedoch nicht um reale Bedingungen handelt und die Kontaktzeit zwischen Tracer und Boden auch relativ kurz ist, können die gewonnenen Daten nur zum Vergleich der Referenzböden untereinander und als erste grobe Abschätzung dienen.

3.1.1.1 Durchführung

Zur Bestimmung des Sorptionsverhaltens von ⁹⁹Tc in den vier Referenzböden wurden zunächst 2 g RefeSol und 20 mL synthetisches Bodenwasser (chemische Zusammensetzung ist

¹ OM (organic matter) = C_{org} · 1,72 ²³

Tabelle 2 zu entnehmen) in 25 mL Zentrifugenröhrchen aus Polyethylen (PE) abgefüllt, sodass sich ein Masse - zu - Volumen - Verhältnis von 1:10 ergab. Es wurden insgesamt sieben Konzentrationsstufen an $^{99}\text{TcO}_4^-$ in die verschiedenen Gefäße hinzugefügt, sodass eine aufsteigende Konzentrationsreihe im Bereich von 1,5 bis 613,5 nmol L⁻¹ (\triangleq 0,25 - 100 ppb) erhalten wurde. Pro Konzentrationsstufe wurden drei Parallelen angesetzt, aus denen der Mittelwert bestimmt wurde. Die Zentrifugenröhrchen wurden mittels Horizontalschüttler für 14 Tage geschüttelt und anschließend bei 3000 U min⁻¹ für 15 Minuten zentrifugiert, und die im Überstand befindliche ^{99}Tc Konzentration wurde mittels ICP - MS nach der in Abschnitt 3 beschriebenen Methode bestimmt. Der K_d - Wert wurde aus der Differenz zur anfangs eingesetzten ^{99}Tc -Konzentration berechnet.

Tabelle 2 Chemische Zusammensetzung des synthetischen Bodenwassers (SBW) nach Bors et al.⁸⁸

Verbindung	Konzentration / mmol L ⁻¹
CaCl ₂ · 2 H ₂ O	6,86
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	1,81
KNO ₃	2,46
NaNO ₃	6,48

3.1.1.2 Ergebnisse

Der K_d - Wert ist als Quotient aus der Aktivitätskonzentration im Boden und in der Bodenlösung definiert. Die in dieser Untersuchung erhaltenen konzentrationsabhängigen K_d - Werte sind in Abbildung 15 dargestellt. Es wurde der Mittelwert der drei Parallelmessungen logarithmisch gegen die eingesetzte Konzentration aufgetragen. RefeSol 01A zeigt dabei Werte im Bereich $K_d = 0,22 \pm 0,15 - 1,69 \pm 0,06 \text{ L kg}^{-1}$ ohne eindeutig erkennbaren Trend. RefeSol 02A zeigt leicht ansteigende K_d - Werte von anfänglich $K_d = 0,38 \pm 0,18 \text{ L kg}^{-1}$ auf $K_d = 1,92 \pm 0,09 \text{ L kg}^{-1}$ bei der letzten Konzentrationsstufe. Die höchsten K_d - Werte sind für RefeSol 03G zu beobachten, die bei $K_d = 23,6 \pm 12,3 \text{ L kg}^{-1}$ starten und mit steigender Konzentration abnehmen auf Werte im Bereich $K_d \approx 1 \text{ L kg}^{-1}$. Im Fall von RefeSol 04A ist auffällig, dass die K_d - Werte, die zu Beginn im Bereich des RefeSol 01A und 02A liegen, zunächst mit steigender Konzentration abfallen und ab Konzentrationen von

$c(^{99}\text{TcO}_4^-) \geq 61,3 \text{ nmol L}^{-1}$ wieder auf das anfängliche Niveau ansteigen und etwas überschreiten, sodass eine Art „U-förmiger“ Verlauf entsteht. Hier muss jedoch die z.T. sehr große Unsicherheit im Bereich der mittleren Konzentration betrachtet werden. Gleiches gilt für RefeSol 01A, der ebenfalls sehr große Unsicherheiten aufweist. Zusammenfassend lässt sich beobachten, dass RefeSol 03G vor allem bei niedrigen Konzentrationen, im Vergleich mit den anderen RefeSols, die höchsten K_d -Werte zeigt. Bei höheren Konzentrationen verschiebt sich die Tendenz ein wenig zu RefeSol 02A, der in diesem Bereich die größte Sorption zeigt. RefeSol 01A zeigt im Rahmen der Unsicherheit keine wesentliche Änderung der K_d -Werte bei steigenden Konzentrationen. Die niedrigsten K_d -Werte werden für RefeSol 04A erhalten.

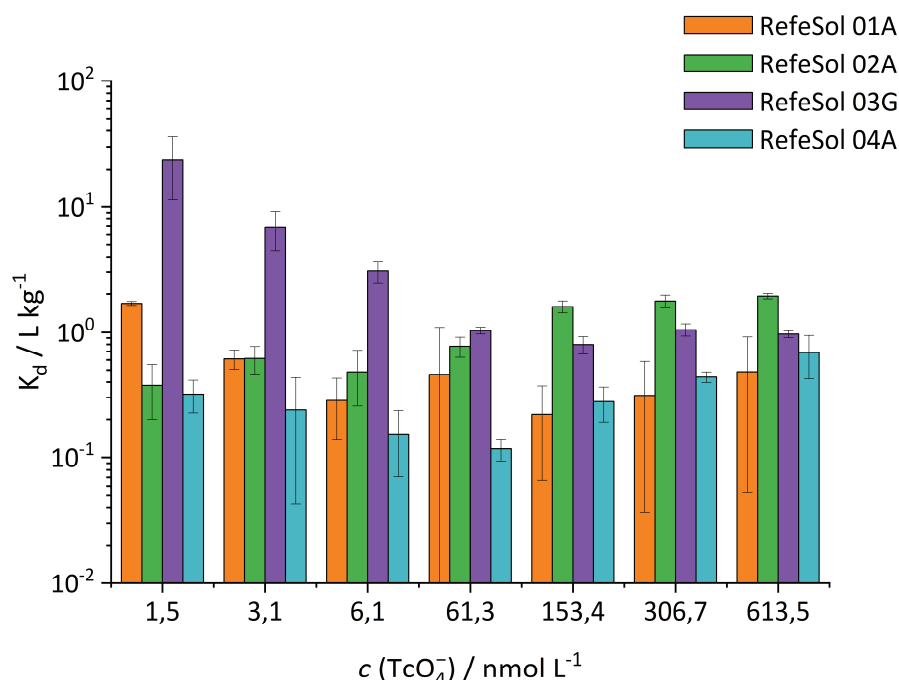


Abbildung 15 Experimentell ermittelte K_d Werte in Abhängigkeit der Konzentration für vier RefeSols nach Schüttelexperimenten mit SBW.

3.1.2 Säulen - Experimente

Um das Sorptionsverhalten von ^{99}Tc in einem natürlichen Bodensystem zu beurteilen, ist eine reine Betrachtung der Batchversuche mit RefeSol nicht ausreichend. Die wesentlichen Unterschiede zwischen Batch- und Säulen - Versuchen liegen im unterschiedlichen Masse - zu - Volumen - Verhältnis und der Zugänglichkeit von Sorptionsplätzen. Diese sind bei Batch - Versuchen durch das konstante Durchmischen der Probe deutlich leichter zugänglich.

Außerdem wird durch das Schütteln der Batch - Versuche ständig neuer Sauerstoff aus dem über der Lösung liegenden Raum in die Lösung eingebracht. Bei Säulen - Versuchen wird zwar auch von unten durch die zugeführte Lösung Sauerstoff ins System gebracht, jedoch ist dieser Anteil, verglichen mit dem Batch - Versuch, deutlich geringer. Des Weiteren sind neben dem Redoxpotential und dem pH - Wert weitere Faktoren wie das Vorhandensein von Eisen(II) - oxiden bzw. in der Bodenlösung gelöstem Fe(II) oder anderen Reduktionsmitteln entscheidend für die Reduktion des mobilen Tc(VII) hin zum nur schwer löslichen und stärker sorbierenden Tc(IV).⁸⁹ Für ein besseres Verständnis der Sorption von ⁹⁹Tc wurden Säulen - Experimente mit den vier ausgewählten RefeSols durchgeführt. Diese dienten dazu, das Migrationsverhalten in einem von unten durchströmten System zu beschreiben. Dies erfolgte durch die Untersuchung der Bodenschichten der Säulen auf ihre Konzentrationsverteilung von ⁹⁹Tc.

3.1.2.1 Durchführung

Für die Säulen - Experimente wurden 30 cm lange Säulen aus Polymethylmethacrylat (PMMA) mit einem Durchmesser von 5 cm verwendet. An beiden Enden wurden diese mit einer Deckelkonstruktion verschlossen, die aus mehreren Dichtringen sowie einer Verschraubung am oberen und unteren Ende bestand. Im oberen und unteren Verschlusssystem befindet sich jeweils ein Gewinde, in welches ein Schlauch mit passendem Verbindungsstück geschraubt werden konnte. Das Aufbauprinzip der Säulen-Experimente ist in Abbildung 16 zu sehen.

Von einem Vorratsgefäß wurde das synthetische Bodenwasser über eine peristaltische Schlauchpumpe mit einem Volumenstrom von $34 \mu\text{L min}^{-1}$ von unten in die Säulen befördert. Das eluierte Porenwasser wurde in einem separaten Gefäß aufgefangen und nicht erneut in die Säule eingeleitet, sodass es sich bei diesem Aufbau um einen offenen Kreislauf handelte. Vor Versuchsbeginn wurden die untersten 2 cm der Säulenkonstruktion mit Quarzsand aufgefüllt, gefolgt von 14 weiteren Schichten á 2 cm RefeSol. Das eingefüllte Bodenmaterial wurde nach jeder Schicht mit einem Metallstempel verdichtet.

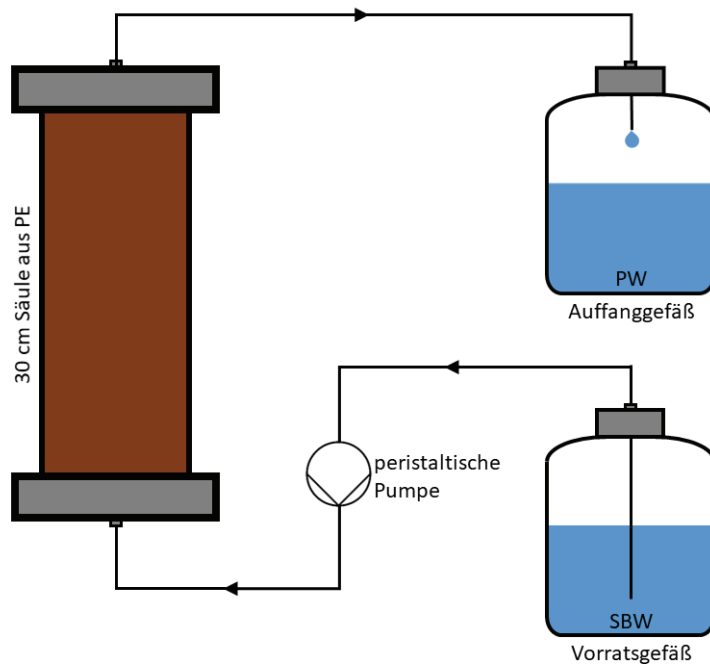


Abbildung 16 Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der Säulen-Experimente, bestehend aus einem Vorratsgefäß, in dem synthetisches Bodenwasser (SBW) vorgelegt wird, einer peristaltischen Pumpe, der 30 cm Säule aus Polyethylen, die mit RefeSol gefüllt ist, und einem Auffanggefäß, in dem das eluierte Porenwasser (PW) aufgefangen wird.

In diesem Experiment sollte die Konzentrationsverteilung von ^{99}Tc innerhalb der Säule bestimmt werden. Zum Aufsättigen und Konditionieren der Säulen wurden diese für sieben Tage, was einem Durchfluss von etwas mehr als einem Porenvolumen entspricht, mit synthetischem Bodenwasser ohne die Zugabe von Tracer betrieben. Danach wurde das Vorratsgefäß gegen eine Tracerlösung, in Form von $25 \text{ Bq mL}^{-1} \text{ }^{99}\text{TcO}_4^-$, gelöst in synthetischem Bodenwasser, getauscht. Die Tracerlösung wurde ebenfalls über einen Zeitraum von sieben Tagen appliziert. Anschließend wurde für weitere sieben Tage wiederum inaktives synthetisches Bodenwasser in die Säule gepumpt, sodass sich eine Gesamtlaufzeit von 21 Tagen für die Säulen ergab. Nach Beendigung der Versuche wurden die Säulen abgebaut und bei $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. Für die weitere Aufarbeitung wurde jede Säule in insgesamt zehn Abschnitte unterteilt und entsprechend zersägt. Jede Schicht wurde anschließend homogenisiert und in Petrischalen aus Keramik überführt, bevor die in Kapitel 3 beschriebene Probenvorbereitung und Abtrennung störender Matrixelemente durchgeführt wurde. Die Bestimmung der Konzentrationsverteilung erfolgte mittels ICP - MS.

3.1.2.2 Ergebnisse

In Abbildung 17 sind die Ergebnisse der Säulen - Experimente für RefeSol 01A bis 04A grafisch dargestellt. Die dazugehörigen Werte und Fehler sind in Tabelle 8 im Anhang aufgelistet. Die Aktivitätskonzentration von ^{99}Tc für die vier Referenzböden wurde in Abhängigkeit von der Tiefe (im Profil) linear aufgetragen. Analog zu den Batch - Experimenten zeigt sich auch hier, dass RefeSol 03G die höchste Aktivitätskonzentration im Boden und somit auch die stärkste Sorption aufweist. Bereits in der untersten Schicht (26-28 cm) liegt die Aktivitätskonzentration von ^{99}Tc mit $a = 8,28 \pm 0,38 \text{ Bq g}^{-1}$ ungefähr viermal so hoch wie in RefeSol 02A und um eine Größenordnung höher als in RefeSol 01A und 04A. Mit abnehmender Tiefe nimmt die Aktivitätskonzentration zunächst bis zu einer Tiefe von 20-22 cm leicht ab auf $a = 2,41 \pm 0,17 \text{ Bq g}^{-1}$ und steigt schließlich bis zur maximalen Aktivitätskonzentration von $a = 23,49 \pm 0,48 \text{ Bq g}^{-1}$ in einer Tiefe von 8-12 cm an. In der obersten Schicht (0-4 cm) ist lediglich eine Aktivität von $a = 0,09 \pm 0,004 \text{ Bq g}^{-1}$ messbar, da zuvor fast der gesamte Tracer sorbiert ist. Im Fall von RefeSol 02A ist kaum eine tiefenabhängige Zu- oder Abnahme der Aktivitätskonzentration zu beobachten. Die gemessenen Aktivitäten der einzelnen Schichten liegen alle im Bereich von $a = 1,66 \pm 0,03 \text{ Bq g}^{-1}$ bis hin zu $a = 3,04 \pm 0,06 \text{ Bq g}^{-1}$ der maximalen Aktivitätskonzentration, gemessen in der obersten Schicht (0-4 cm). Auf die eingesetzte Traceraktivität bezogen, sind im Fall des RefeSol 02A $18,54 \pm 0,21 \%$ der eingesetzten ^{99}Tc -Aktivität in der Säule verblieben. Der restliche Anteil wurde mit dem Porenwasser eluiert. Im Vergleich dazu sind im RefeSol 03G $96,19 \pm 1,22 \%$ des eingesetzten $^{99}\text{TcO}_4^-$ -Tracers sorbiert. RefeSol 01A und 04A liegen mit einem Anteil von $12,21 \pm 0,26 \%$ bzw. $16,93 \pm 0,31 \%$ an Tracer, der sorbiert wurde, leicht unterhalb des Wertes für RefeSol 02A. Anders als der RefeSol 02A ist bei RefeSol 01A und 04A jedoch eine Zunahme der Aktivitätskonzentration zu beobachten, ähnlich dem Verlauf des RefeSol 03G. Somit zeigt sich auch in den Säulenversuchen, dass der RefeSol 03G die stärkste Sorption aufweist. Analog zu den K_d - Werten liegt auch für RefeSol 02A in den Säulen - Experimenten eine höhere Sorption als für RefeSol 01A und 04A vor.

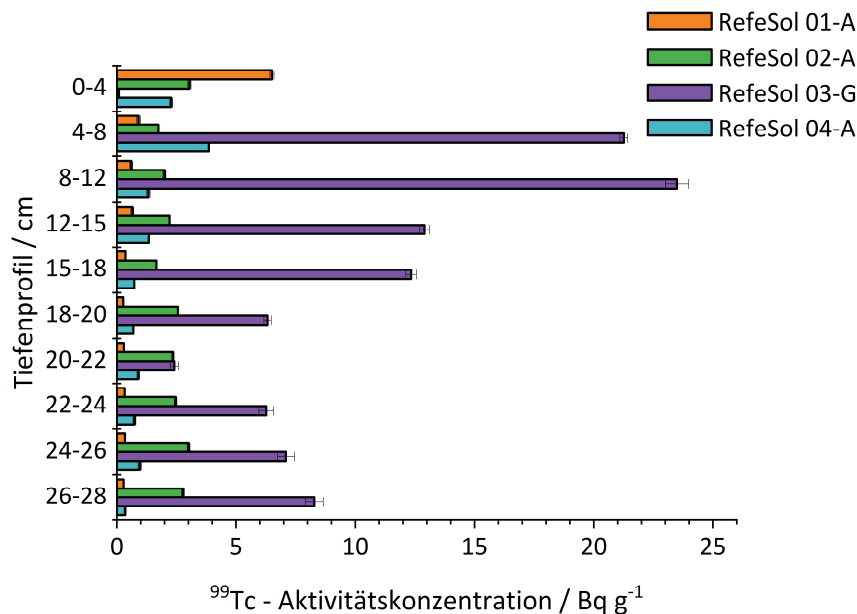


Abbildung 17 Experimentell ermittelte Tiefenverteilung der Aktivitätskonzentration von ^{99}Tc für RefeSol 01A bis 04A in Säulenexperimenten.

3.2 Migration und Speziation von ^{99}Tc im Lysimeter

Die zuvor beschriebenen Experimente zur Bestimmung der K_d -Werte und der Migration in Säulen lieferten bereits einen ersten Überblick über das Sorptionsverhalten von ^{99}Tc . Zum besseren Verständnis der Sorptions- und Migrationsprozesse von ^{99}Tc im Referenzboden RefeSol 01A sind jedoch Studien mit deutlich längeren Laufzeiten und realistischeren Umweltbedingungen nötig. So ist die Laufzeit der Batch- und Säulen-Experimente mit 14 bzw. 21 Tagen recht kurz. Des Weiteren wurden diese Versuche unter wassergesättigten Bedingungen in geschlossenen Systemen durchgeführt. Aus diesen Gründen wurden im Anschluss an die vorangegangenen Untersuchungen Lysimeter-Experimente gestartet. Mit Hilfe der Labor-Lysimeter ist es möglich, die realen Bedingungen im Oberboden deutlich besser nachzustellen. So kann der Wasserspiegel im Lysimeter konstant auf einer Höhe gehalten oder auch variiert werden. In jedem Fall aber wird nicht das gesamte Lysimeter unter wassergesättigten Bedingungen betrieben. Des Weiteren haben die Lysimeter den Vorteil, dass gewisse Randbedingungen, wie pH-Wert und Eh-Wert, dauerhaft in-situ gemessen werden können, ohne in das System eingreifen zu müssen.

3.2.1 Langzeituntersuchung der physiko - chemischen Bedingungen

Zur Beurteilung des Langzeitverhaltens sowie als Datengrundlage für spätere Modellierungsrechnungen wurden die physiko - chemischen Bedingungen im Lysimeter über die gesamte Versuchsdauer aufgezeichnet.

3.2.1.1 Durchführung

Für die Langzeituntersuchungen wurden Lysimeter (ECO_{TECH}) aus Polyvinylchlorid (PVC) mit einem Durchmesser von 30 cm und einer Höhe von insgesamt 50 cm eingesetzt. Am Boden befand sich eine Polyamidmembran als Filtermedium mit einer Porengröße von 0,45 µm auf einer porösen Platte (Porengröße 250 µm). In Abbildung 18 ist der Aufbau des Lysimeters schematisch in der Seitenansicht dargestellt.

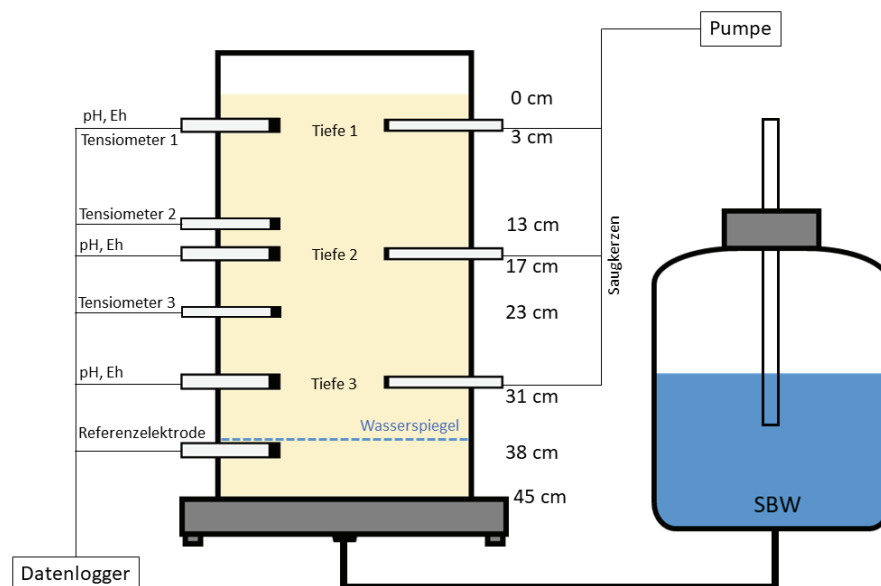


Abbildung 18 Schematische Darstellung der Seitenansicht eines Lysimeters mit den dazugehörigen Angaben über Einbautiefen der verschiedenen Sonden und Saugkerzen und einer angeschlossenen Mariotteschen Flasche.

Vor den eigentlichen Experimenten musste das Lysimeter mit dem Referenzboden RefeSol 01A befüllt werden. Dazu wurden ca. 51 kg angefeuchteter RefeSol 01A (mittlerer Wassergehalt 5,3 % Gew.) in Schichten à 2 cm in das Lysimeter gefüllt. Nach jeder Schicht wurde der Boden mit einem Kunststoffstempel auf die gewünschte Dichte gebracht und an der Oberfläche leicht aufgeraut, um Verdichtungen an den Grenzflächen zweier

aufeinanderfolgender Bodenschichten zu vermeiden. In Tabelle 3 sind die Daten zur Einwaage und Dichte und dem daraus resultierenden Porenvolumen des Lysimeters dargestellt. In insgesamt drei verschiedenen Tiefen wurden außerdem jeweils vier verschiedene Sonden eingebaut. Tiefe 1 (3 cm) bezeichnet in allen nachfolgenden Beschreibungen stets die oberste Einbautiefe, gefolgt von Tiefe 2 (17 cm) in der Mitte und Tiefe 3 (31 cm), die der untersten Einbautiefe entspricht. Pro Tiefe wurden je zwei Redoxelektroden nach Mansfeldt (ECO TECH), die aus einem Platin - Element bestehen und in Bezug auf eine Ag/AgCl - Elektrode messen, eingebaut. In Studien konnte gezeigt werden, dass diese Redoxelektroden für den langjährigen Einsatz in Böden, selbst unter gesättigten Bedingungen, geeignet sind.^{15,16,90,91} Bei den folgenden Untersuchungen muss jedoch beachtet werden, dass zwar der Eh - Wert an der Stelle der Elektrode sehr zuverlässig ermittelt werden kann, jedoch bedeutet dies im Umkehrschluss nicht, dass exakt dieser Wert in der gesamten Einbauschicht des Lysimeters vorliegt. Das Redoxpotential in Böden kann im sehr kleinräumigen Bereich sehr stark schwanken. Idealerweise würde man demnach mehr als zwei Redoxelektroden einbauen. Aufgrund des begrenzten Durchmessers des Lysimeters ist dies jedoch nicht möglich, da sich die Elektroden ansonsten untereinander beeinflussen und es keine ungestörten Bodenbereiche mehr geben würde. Neben den Redoxelektroden wurde eine pH-Elektrode (ECO TECH) und eine Saugkerze zur Porenwassergewinnung je Tiefe eingebaut. Des Weiteren wurden insgesamt drei Tensiometer (UMWELT GERÄTE TECHNIK) eingebaut, die zur Aufzeichnung der Saugspannung dienten. Allerdings unterschieden sich die Einbauhöhen, technisch bedingt, von den anderen Sonden. Die Einbauhöhen der Tensiometer lagen bei 3 cm, 13 cm und 23 cm (vgl. Abbildung 18). Die Saugkerzen bestanden aus Borosilikatglas mit einer Porengröße von 1 µm. In Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Saugkerzen aus Borosilikatglas eine deutlich geringere Sorption von verschiedenen Analyten im Vergleich zu Saugkerzen aus Keramik zeigten.⁹² Nachdem alle Bodenschichten in das Lysimeter eingefüllt und verdichtet und alle Mess- und Beprobungssonden eingebaut waren, wurde eine Mariottesche Flasche über einen PE - Schlauch mit dem unteren Einlass des Lysimeters verbunden. Das Prinzip der Mariotteschen Flasche besteht darin, dass über die Höhe eines Glasstabes in der Öffnung der Flasche der Druck konstant gehalten wird und dadurch das Flüssigkeitsniveau im damit verbundenen Lysimeter kontrolliert werden kann. Es ist also nicht nötig, den Füllstand der Mariotteschen Flasche konstant zu halten, um den Wasserspiegel des Lysimeters ebenfalls auf einer konstanten Höhe zu halten. Als Hintergrundlösung wurde ein

synthetisches Bodenwasser verwendet, dessen Zusammensetzung bereits in Tabelle 2 in Kapitel 3.1.1.1 beschrieben wurde. Die Aufsättigung der Lysimeter mit dem synthetischen Bodenwasser erfolgte schrittweise. Der Wasserspiegel wurde letztendlich auf eine Tiefe von etwa 37 cm eingestellt, kurz oberhalb der Referenzelektrode.

Tabelle 3 Gesamtgewicht des eingefüllten RefeSol 01A und das aus der Dichte resultierende Porenvolumen für das ⁹⁹Tc - Lysimeter.

Bodenparameter	⁹⁹Tc - Lysimeter
Trockengewicht / g	48947,92
Volumen / L	31,81
Dichte / g cm⁻³	1,54
Porenvolumen / L	13,34

3.2.1.2 Ergebnisse

In Abbildung 19 bis Abbildung 24 sind die in-situ gemessenen Langzeitdaten für Temperatur, Luftfeuchtigkeit, pH-Wert und Redoxpotential aufgetragen. Die Daten wurden dabei halbstündlich über 554 Tage aufgezeichnet. In Abbildung 19 ist der Verlauf der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit aufgetragen. Beide Parameter wurden im Abstand von etwa 20 cm oberhalb des Lysimeters gemessen. Es ist eindeutig zu erkennen, dass es zwischen den Jahreszeiten deutliche Schwankungen gibt. Der Start der Aufzeichnungen mit Tag 0 lag am 15.07.2019 und somit mitten im Sommer. Dies drückt sich in hohen Temperaturen und der vergleichsweise hohen Luftfeuchtigkeit im Bereich von 40-45 % aus. Da an dem Standort der Lysimeter keine Regulierung der Umgebungsbedingungen möglich war, sinken die Temperatur und die relative Luftfeuchtigkeit im Verlauf des Jahres deutlich ab. Weiterhin hat auch der Luftdruck im Kontrollbereich einen Einfluss auf den Wasserspiegel des Lysimeters. Der Luftdruck wurde zwar nicht kontinuierlich aufgezeichnet, jedoch verändert er sich im Vergleich von Tag zu Nacht, da in dieser Zeit die Lüftung des Kontrollbereiches leicht abgesenkt wurde. Durch diese Umgebungsbedingungen schwankte der Wasserspiegel im Lysimeter um einige Zentimeter.

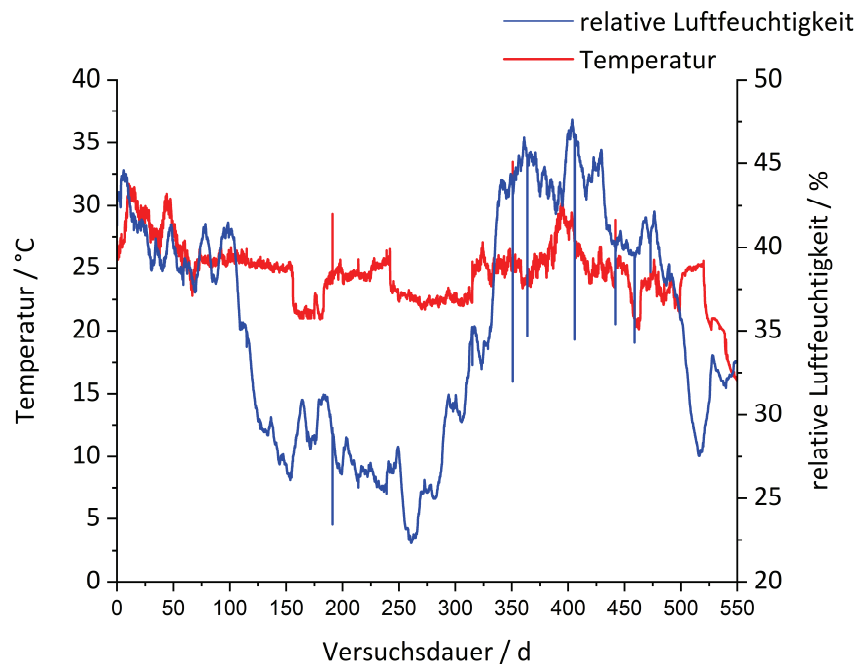


Abbildung 19 Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit über den gesamten Versuchszeitraum, gemessen kurz oberhalb des Lysimeters.

Dies wird besonders deutlich, wenn die gemessene Saugspannung der drei Tiefen im Lysimeter betrachtet wird. In Abbildung 20 ist die Tension im Verlauf der Zeit dargestellt. Dabei wird deutlich, dass es über die gesamte Versuchsdauer kurzzeitige Ausschläge der Tension in allen drei Tiefen zu niedrigeren Werten gibt. Das Muster ähnelt dabei einer Art Sägezahnverteilung. Ein niedriger Wert in der Tension bedeutet, dass der Bereich um das Tensiometer herum eine geringere Wasserspannung und damit einen höheren Wassergehalt aufweist, während eine hohe Wasserspannung eine geringere Porensättigung anzeigt, also einen geringeren Bodenwassergehalt. Die Ausschläge nach unten sprechen also dafür, dass der Wasserspiegel im Lysimeter kurzzeitig etwas ansteigt und somit der Bereich um die Tensiometer feuchter wird. Dieser Effekt erstreckt sich über alle drei Tiefen, da der Wassergehalt in den oberen Schichten natürlich mit dem Stand des Wasserspiegels im Zusammenhang steht. Etwa 100 Tage nach Versuchsbeginn wurden relativ stabile Zustände für die Tension erreicht. Die späteren Abweichungen der Tension im Zeitraum von 350-400 Tagen sind auf die Zugabe der Tracerlösung (vgl. Kapitel 3.2.2) zurückzuführen, in deren Zuge die Versorgung durch die Mariotteschen Flaschen für einen Tag unterbrochen war. Diese kurze Unterbrechung hatte jedoch so starke Auswirkungen auf den Wasserspiegel, dass dieser

sich erst nach etwa einem Monat wieder auf das ursprüngliche Niveau angepasst hatte. Werden die Saugspannungen der Tiefen untereinander verglichen, so zeigt sich, dass die Tension in äquidistanten Abständen mit der Tiefe zunimmt. Dies entspricht den Erwartungen, da das Tensiometer 3 dem Wasserspiegel am nächsten liegt und somit die feuchtesten Bedingungen vorliegen sollten, während im Bereich des Tensiometer 1 trockenere Bedingungen herrschen. Alles in allem kann dennoch festgehalten werden, dass 100 Tage nach Versuchsbeginn der Wasserspiegel auf einer relativ konstanten Höhe gehalten werden konnte und somit konstante Wassersättigungsbedingungen vorlagen.

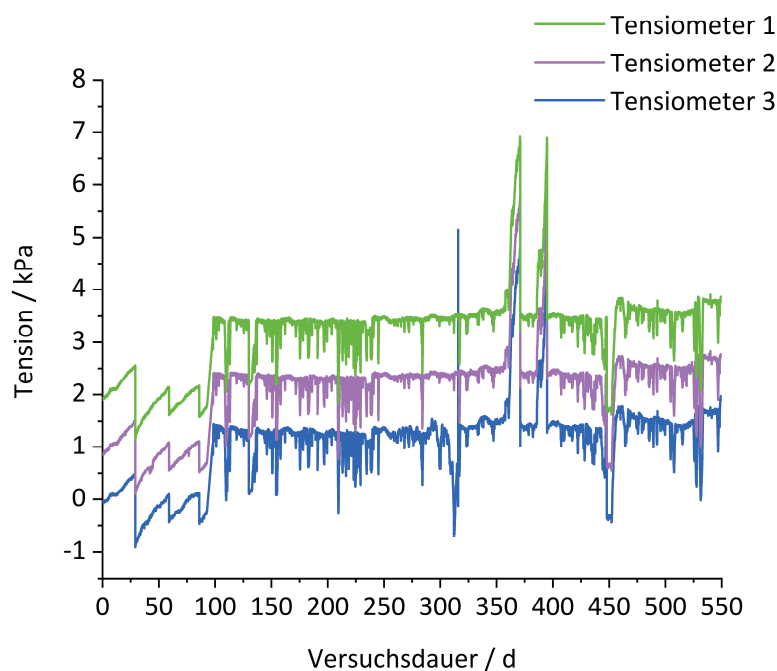


Abbildung 20 Tension in drei verschiedenen Tiefen des Lysimeters in Abhängigkeit der Versuchsdauer.

Neben der Tension wurde auch der pH - Wert in den drei Tiefen aufgezeichnet. Die Ergebnisse in Abbildung 21 zeigen, dass der pH - Wert sich im Verlauf der Versuchsdauer deutlich verändert hat. Zu Beginn liegen Tiefe 2 und Tiefe 3, mit einem Wert von pH = 6,3 auf gleichem Niveau, während der pH - Wert oben, in Tiefe 1, mit pH = 5,8 deutlich niedriger liegt. In den darauffolgenden knapp 50 Tagen sinkt der pH - Wert der Tiefe 1 auch noch weiter ab auf ein Minimum von pH = 5,0. Nach 50 Tagen Versuchsdauer steigt der pH - Wert jedoch immer weiter an und liegt ab ca. 225 Tagen im Bereich der Werte für Tiefe 2 und Tiefe 3 bei pH \approx 6,3. Etwa ein Jahr nach Versuchsbeginn pendeln sich die pH - Verhältnisse aller drei Tiefen auf

einem ähnlichen Niveau im Bereich von $\text{pH} = 7,1-7,3$ ein. Somit liegen zwischen den anfänglichen pH - Werten und denen zu Versuchsende ein bis zwei Größenordnungen.

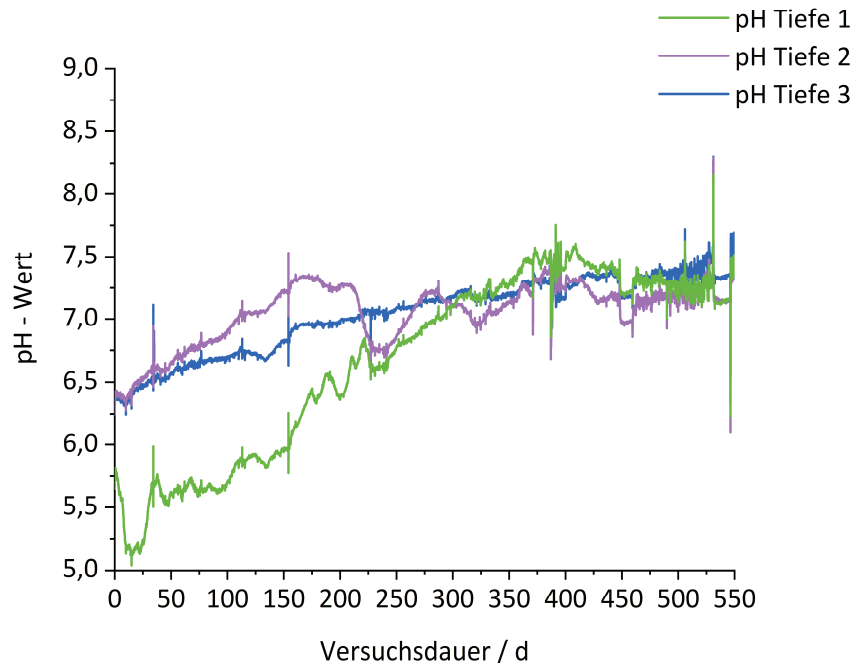


Abbildung 21 pH -Wert in drei verschiedenen Tiefen des Lysimeters in Abhängigkeit der Versuchsdauer.

Für eine vollständige Betrachtung der Bedingungen im Lysimeter wurde in jeder Tiefe das Redoxpotential über zwei einzelne Redoxelektroden bestimmt. Die Daten jeder Elektrode sind in Abbildung 22 bis Abbildung 24 für die einzelnen Tiefen aufgetragen. Wird zunächst Tiefe 1 (Abbildung 22), also die Position nahe der Oberfläche betrachtet, so liegt das Redoxpotential im erwarteten Bereich von $\text{Eh} > 300 \text{ mV}$. In diesem Bereich herrschen aerobe Bedingungen, d.h. es liegt ausreichend Sauerstoff vor und/oder es kommt zur Veratmung von Nitrat, wodurch in diesem Bereich meist ausschließlich oxidative Prozesse ablaufen. Dieser Zustand bleibt auch für die ersten knapp 250 Tage recht stabil zwischen $\text{Eh} = 600-700 \text{ mV}$. Danach sinkt der Wert einer Redoxelektrode (1.2) immer weiter ab und nähert sich nach mehr als 400 Tagen Laufzeit einem Redoxbereich von $\text{Eh} \approx 400 \text{ mV}$. Am Ende unterscheiden sich die Redoxpotentiale in Höhe 1 mit $\text{Eh}_{1,1} = 627 \text{ mV}$ und $\text{Eh}_{1,2} = 402 \text{ mV}$ um $\Delta\text{Eh} = 225 \text{ mV}$. Insgesamt betrachtet lässt sich festhalten, dass in Tiefe 1 oxidative Bedingungen vorherrschen.

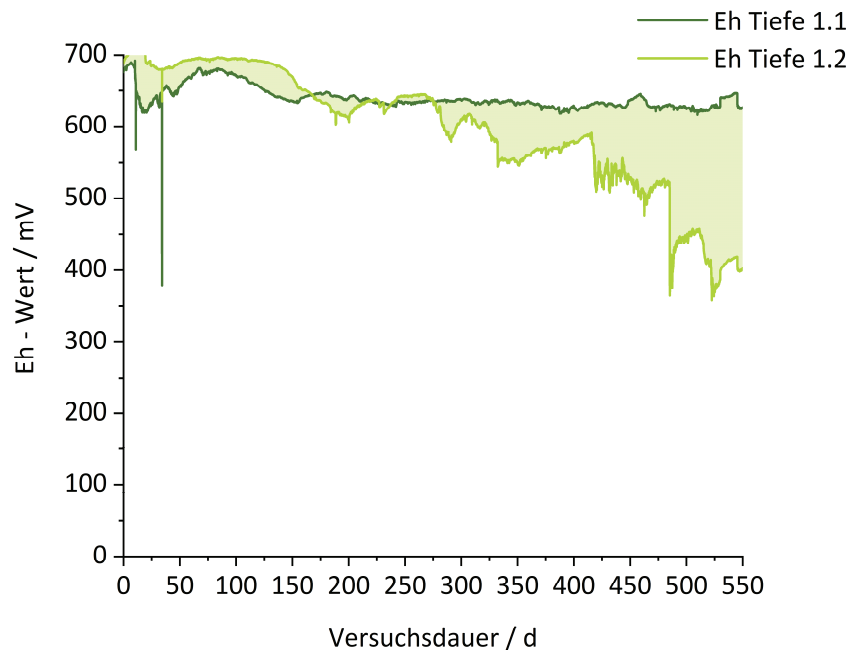


Abbildung 22 Eh-Werte der beiden Redoxelektroden in Tiefe 1 des Lysimeters in Abhängigkeit der Versuchsdauer.

In Tiefe 2, deren Daten in Abbildung 23 gezeigt sind, unterscheidet sich das Redoxpotential signifikant von Tiefe 1. Zwar liegen die Redoxwerte ganz zu Beginn des Versuchs bei Werten von $Eh > 300$ mV und somit ebenfalls im aeroben Bereich, jedoch sinkt das Potential im Verlauf der Befeuchtung des Lysimeters deutlich ab. Für die Redoxelektrode 2.1 sinkt der Wert nach etwa drei Wochen von anfänglich $Eh = 405$ mV auf bis zu $Eh = -242$ mV nach etwas mehr als 150 Tagen ab. Auf diesem Niveau bleibt der Eh-Wert für die restliche Laufzeit konstant, mit einzelnen Ausnahmen, die jedoch nur auf Schwankungen durch die Tracerzugabe oder Entnahme von Porenwasserproben zurückzuführen sind und sich anschließend auch schnell wieder auf dem vorherigen Niveau einpendeln. Der gemessene Eh - Wert der Elektrode 2.2 sinkt erst nach mehr als 100 Tagen auf das gleiche Redoxpotential wie das der Elektrode 2.1 ab und erreicht dieses Niveau nach etwa zwei Monaten. Bis 300 Tage nach Versuchsstart bleibt dieser Wert auch relativ konstant bei einem Redoxpotential von $Eh \approx -200$ mV. Danach steigt der Wert innerhalb von etwa zwei Monaten stark an, um $\Delta Eh = 503$ mV. In einem Bereich von $Eh > 300$ mV pendelt sich das Redoxpotential der Elektrode 2.2 für die restliche Versuchsdauer ein. Somit liegt zwischen der Elektrode 2.1 und 2.2 am Versuchsende eine Differenz von $\Delta Eh = 568$ mV. Im Bereich der Elektrode 2.1 mit einem Redoxpotential von $Eh < -200$ mV herrschen stark reduzierende Bedingungen. So kann

es im Bereich um die Elektrode zur sogenannten Sulfatatmung und im weiteren Verlauf auch zur Veratmung der organischen Substanz kommen. Diese Änderung der Redoxverhältnisse von Tiefe 1 zu Tiefe 2 ist auf die Höhe des Wasserpegels zurückzuführen. Unter wassergesättigten Bedingungen ist kein Sauerstoffeintrag von außen möglich. Sobald der im Wasser enthaltene bzw. mit dem Wasser transportierte Sauerstoff verbraucht ist, beispielsweise durch die mikrobielle Aktivität im Boden, herrschen anaerobe und somit reduzierende Bedingungen vor. Anhand des Verlaufs des Redoxpotentials in Tiefe 2 wird dieser Effekt sehr deutlich. Zu Beginn des Versuchs, als der Wasserspiegel sich noch nicht konstant eingestellt hatte und in Tiefe 2 wenig Wasser durch die Kapillaren aufgestiegen war, lagen die Redoxwerte im Bereich von $E_h > 300$ mV. Mit weiter ansteigendem Wassergehalt, im Bereich von 50 bis 150 Tagen, sanken die Werte deutlich ab auf ein Niveau von $E_h < -200$ mV. Dennoch scheint es im Bereich der Tiefe 2 deutliche Inhomogenitäten zu geben, da sich um den Bereich der Redoxelektrode 2.2 mit einem $E_h > 300$ mV nahezu aerobe Bedingungen zum Versuchsende ausgebildet haben.

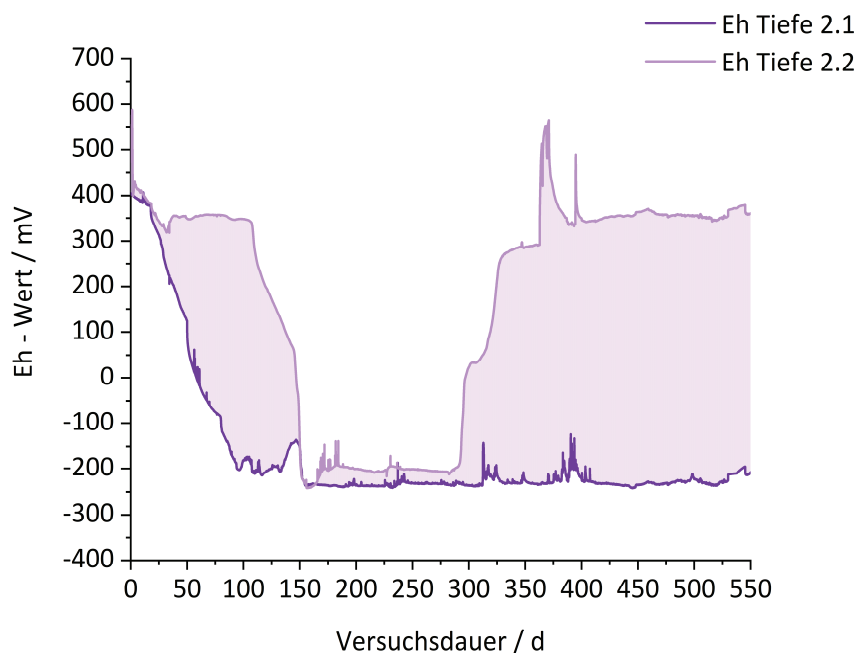


Abbildung 23 Eh-Werte der beiden Redoxelektroden in Tiefe 2 des Lysimeters in Abhängigkeit der Versuchsdauer.

In Abbildung 24 sind die entsprechenden Daten der Tiefe 3 aufgetragen. Es zeigt sich, dass das Redoxpotential einen Bereich von $E_h = 318-445$ mV umschließt und dieses Niveau die

gesamte Versuchsdauer über relativ konstant bleibt. Die Redoxbedingungen liegen somit leicht über dem Grenzbereich zwischen oxidierenden und reduzierenden Bedingungen. Dass in der Tiefe mit dem höchsten Wassergehalt keine deutlich anaeroben und somit stark reduzierenden Bedingungen vorliegen, ist damit zu erklären, dass das von unten zugeführte synthetische Bodenwasser in der Mariotteschen Flasche Luftkontakt hat und auch beim Befüllvorgang der Mariotteschen Flasche Sauerstoffeintrag möglich ist. Wird dieser nun mit dem synthetischen Bodenwasser in das Lysimeter geleitet, führt dies zu positiveren Redoxwerten. Wie zuvor erwähnt, kann dieser eingetragene Sauerstoff jedoch anschließend beim Durchströmen des Lysimeters in Richtung der Tiefe 2 durch die mikrobielle Aktivität im Boden verstoffwechselt und somit verbraucht werden.

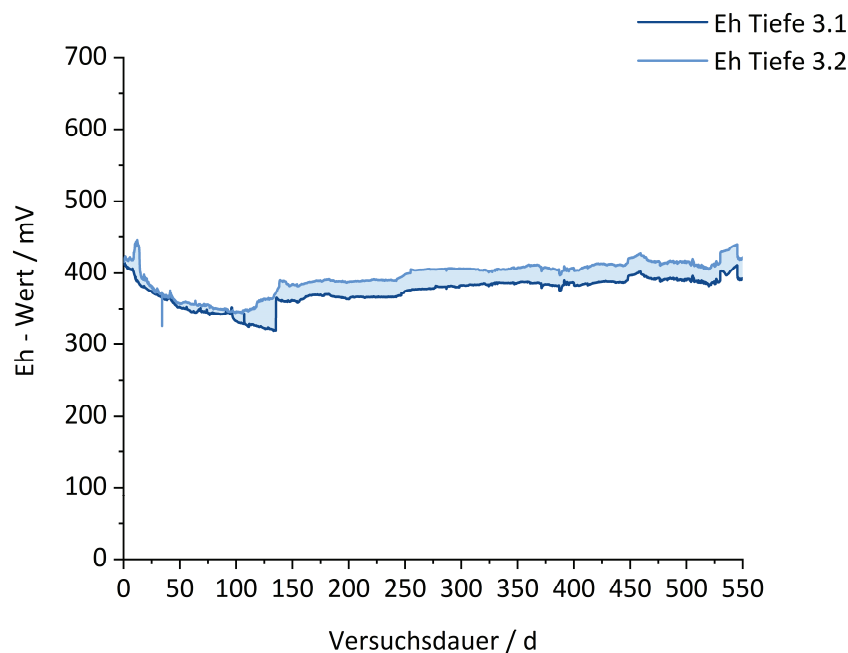


Abbildung 24 Eh-Werte der beiden Redoxelektroden in Tiefe 3 des Lysimeters in Abhängigkeit der Versuchsdauer.

3.2.2 Untersuchung der Migration von ^{99}Tc im RefeSol 01A

Von den bisherigen Daten der Lysimeterexperimente ausgehend ist zwar eine Abschätzung über das Migrationsverhalten und somit die Verteilung der ^{99}Tc -Konzentration im Lysimeter theoretisch möglich. Um dies jedoch genauer zu untersuchen, wurden im Folgenden Experimente unter Zugabe eines $^{99}\text{TcO}_4^-$ -Tracers zum Lysimeter durchgeführt. Von der Verteilung der Konzentration im Porenwasser der drei Tiefen sowie durch die Entnahme eines

Bohrkerns am Versuchsende können Rückschlüsse auf die Migration von ^{99}Tc im RefeSol 01A gezogen werden.

3.2.2.1 Durchführung

Um die Migration von ^{99}Tc im Lysimeter zu untersuchen, wurde 388 Tage nach dem Start des Versuchs eine $^{99}\text{TcO}_4^-$ -Tracerlösung zugegeben. Hierfür wurden 100 mL der $^{99}\text{TcO}_4^-$ -Tracerlösung ($a = 4,77 \text{ kBq mL}^{-1}$) über ein T-Stück an der Zuleitung der Mariotteschen Flasche in das Lysimeter eingeleitet. Die Mariottesche Flasche blieb während der Tracerzugabe geschlossen, sodass der $^{99}\text{TcO}_4^-$ -Tracer als Puls und nicht kontinuierlich zugegeben wurde. Nachdem 100 mL der Tracerlösung vollständig in das Lysimeter gelaufen waren, wurde das T-Stück abgeklemmt und die Mariottesche Flasche geöffnet, um einen konstanten Wasserzufluss wieder zu gewährleisten.

Zwei Arten der Beprobung des Lysimeters waren möglich. Zum einen konnte während der gesamten Laufzeit Porenwasser aus den drei Tiefen über die eingebauten Saugkerzen entnommen werden und zum anderen wurde am Ende der Laufzeit des Lysimeters mit einem Bohrer ein Bohrkern entnommen. Für die Entnahme der Porenwasserproben wurde ein eigens dafür entwickeltes Probenahmesystem verwendet, das schematisch in Abbildung 25 dargestellt ist.

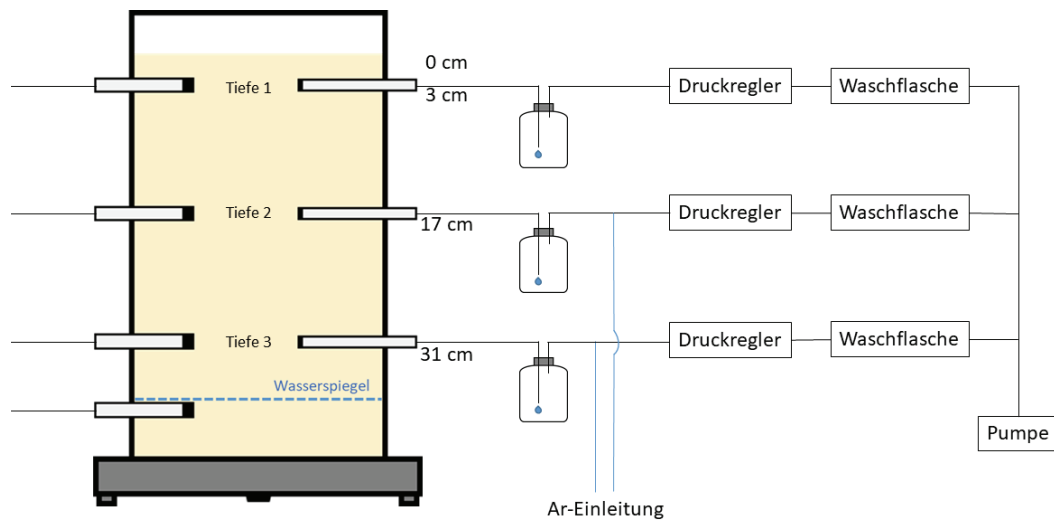


Abbildung 25 Schematische Darstellung des Probenahmesystems für die Entnahme von Porenwasserproben über die Saugkerzen im Lysimeter.

Dabei wurde das Porenwasser einer Tiefe über die entsprechende Borosilikat - Saugkerze durch den angelegten Unterdruck entnommen. Der Druck ließ sich über ein Regelventil, das vor dem Probensammelgefäß installiert war, einstellen. Die verwendeten Drücke waren während der Probenahme nicht konstant, da die Saugkerze zum Teil etwas verstopfte und daher der Unterdruck im späteren Verlauf der Probenahme in der Regel erhöht werden musste. Die Drücke lagen dabei für alle drei Tiefen in einem Bereich von -75 mbar bis -200 mbar. An die Saugkerze war ein Schlauch aus Polytetrafluorethylen (PTFE) mit einem Durchmesser von 4 mm angeschlossen, damit es zu möglichst wenig Sorptionseffekten der Probe mit dem Material kommen konnte. Die weiteren Schläuche hinter dem Probensammelgefäß, mit denen die Probe keinen direkten Kontakt hatte, waren aus Polyethylen (PE) mit einem Durchmesser von 6 mm. Die gesammelten Porenwasserproben wurden anschließend durch Spritzenvorsatzfilter mit einer Porengröße von 0,45 µm abfiltriert und entsprechend der in Kapitel 3 beschriebenen Methode zur TEVA-Trennung für die ICP-MS Messung vorbereitet.

Nach insgesamt 554 Versuchstagen wurde aus dem Lysimeter ein Bohrkern entnommen. Da das Lysimeter im Anschluss an die Beprobung in einem möglichst ungestörten System weiterlaufen sollte, wurde zunächst ein Rohr aus Polyethylen (PE) mit einer Länge von 50 cm

und einem Durchmesser von 3,2 cm in das Lysimeter gebohrt. Aus diesem äußeren Rohr wurde anschließend der eigentliche Bohrkern entnommen. Dazu wurde ein weiteres Rohr aus PE mit einer Länge von 56 cm und einem Durchmesser von 2,1 cm in das äußere Rohr mit einem rückschlagfreien Hammer getrieben. Das innere Rohr wurde dabei bis zu einer Tiefe von 40 cm in das Lysimeter gebohrt, was 5 cm oberhalb der Filtermembran entspricht. Anschließend konnte das innere Rohr herausgedreht und der Bohrkern entnommen werden. Um das offene Lysimeter an der Stelle der Bohrkernentnahme abzudichten, wurde ein eigens gefertigter Verschluss eingesetzt der am oberen und unteren Ende je einen Dichtungsring besaß, welcher sich beim Verschrauben auseinander drückte und dadurch einen Formschluss zwischen dem äußeren Rohr und dem Verschluss sicherstellte. Eine schematische Darstellung der verschlossenen Bohrung des Lysimeters und des Verschlusses ist in Abbildung 26 zu sehen. Der Bohrkern wurde nach der Entnahme in zehn Abschnitte à 4 cm zersägt und anschließend bei 105 °C für 24 h getrocknet. Die weitere Probenaufbereitung und Matrixabtrennung ist in Kapitel 3 beschrieben.

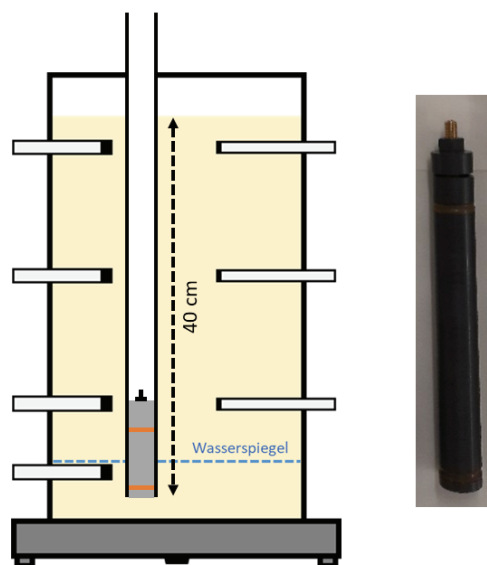


Abbildung 26 Schematische Darstellung der Bohrung, die mit einem Verschluss über einen integrierten Dichtungsring verschlossen ist (links), und ein Foto des verwendeten Stempels (rechts).

3.2.2.2 Ergebnisse

Um die Migration und die Verteilung der ^{99}Tc -Aktivität im Lysimeter zu beschreiben, wurden Porenwasserproben an fünf Tagen im Zeitraum eines halben Jahres genommen. Eine

häufigere Beprobung des Porenwassers hätte zwar mehr Datenpunkte und somit einen präziseren Verlauf der Konzentration gezeigt, da mit jeder Probenahme jedoch in das System eingegriffen wurde und sich dies z.T. in den Langzeitdaten (insbesondere der Saugspannung) widerspiegelte, wurde auf eine häufigere Probenahme verzichtet. Die gemessenen ^{99}Tc - Aktivitätskonzentrationen der drei Tiefen im Versuchsverlauf sind grafisch in Abbildung 27 und tabellarisch im Anhang in Tabelle 9 dargestellt. Bei den Messwerten ist zu beachten, dass die angegebenen Werte und Abweichungen sich auf die chemische Aufbereitung und massenspektrometrische Messung beziehen. Die realen Abweichungen innerhalb einer Tiefe werden deutlich höher sein, jedoch sind diese nicht zu beziffern. Hierfür wäre die Verwendung mehrerer Saugkerzen pro Tiefe nötig und/oder eine häufigere Beprobung. Da dies jedoch jedes Mal mit einem Eingriff in das System verbunden ist, wurde dies nicht durchgeführt. Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass die dargestellten Messwerte nur die Aktivitätskonzentration in einem kleinen Bereich um die Saugkerze herum abbilden. Würde die Saugspannung erhöht werden, um Lösung aus entfernteren Teilen des Lysimeters zu generieren, würde man so stark in das System eingreifen, dass man möglicherweise die natürlichen Aufstiegswege stören und den Lösungsaufstieg künstlich erhöhen würde. Die Konzentrationsverteilung in Abbildung 27 zeigt dabei nach der Tracerzugabe zunächst, wie zu erwarten, den größten Anteil in Tiefe 3. Die Aktivitätskonzentration steigt 40 Tage nach der Tracerzugabe auf etwa $a = 20,16 \pm 0,99 \text{ Bq mL}^{-1}$ und nach weiteren 44 Tagen auf $a = 33,72 \pm 0,34 \text{ Bq mL}^{-1}$. Vier Tage später sinkt die Konzentration bereits wieder auf $a = 25,89 \pm 1,01 \text{ Bq mL}^{-1}$ und folgt an den weiteren Messpunkten diesem Trend bis zur zuletzt gemessenen ^{99}Tc - Aktivitätskonzentration am Versuchstag 554, also 166 Tage nach der Tracerzugabe, von $a = 3,08 \pm 0,10 \text{ Bq mL}^{-1}$. Das Maximum der ^{99}Tc - Konzentration, 84 Tage nach der Tracerzugabe, wurde also genau zwischen dem Zeitpunkt der Tracerzugabe und dem Ende des Versuches bestimmt.

In Tiefe 2 hingegen kann ^{99}Tc weder an Versuchstag 428, noch an Tag 472 nachgewiesen werden. Nur vier Tage später beträgt die gemessene ^{99}Tc - Aktivitätskonzentration in dieser Tiefe jedoch bereits $a = 10,37 \pm 0,19 \text{ Bq mL}^{-1}$. Im weiteren Verlauf steigt die Konzentration weiter an auf $a = 16,15 \pm 0,55 \text{ Bq mL}^{-1}$ nach 540 Tagen, ehe sie nach weiteren 14 Tagen auf $a = 9,45 \pm 0,32 \text{ Bq mL}^{-1}$ absinkt. Das Maximum der Aktivitätsverteilung in Tiefe 2 liegt dementsprechend bei 152 Tagen nach der Tracerzugabe und somit 68 Tage später als in Tiefe 3.

In Tiefe 1, nahe der Oberfläche, ist an Versuchstag 428 auch kein Tracer nachzuweisen, analog zu Tiefe 2. Nach 472 Tagen ist jedoch, im Gegensatz zu Tiefe 2, eine Aktivitätskonzentration von $a = 2,43 \pm 0,03 \text{ Bq mL}^{-1}$ im Porenwasser messbar. Diese steigt im weiteren Verlauf immer weiter an und liegt am Versuchsende beim Maximum von $a = 11,10 \pm 0,62 \text{ Bq mL}^{-1}$. In Tiefe 2 liegt die Aktivitätskonzentration am Versuchsende mit $a = 9,45 \pm 0,32 \text{ Bq mL}^{-1}$ etwas unter der von Tiefe 1. Die Konzentration in Tiefe 3 liegt am Versuchsende mit $a = 3,08 \pm 0,10 \text{ Bq mL}^{-1}$ deutlich unter dem Aktivitätsverhältnis der beiden anderen Tiefen.

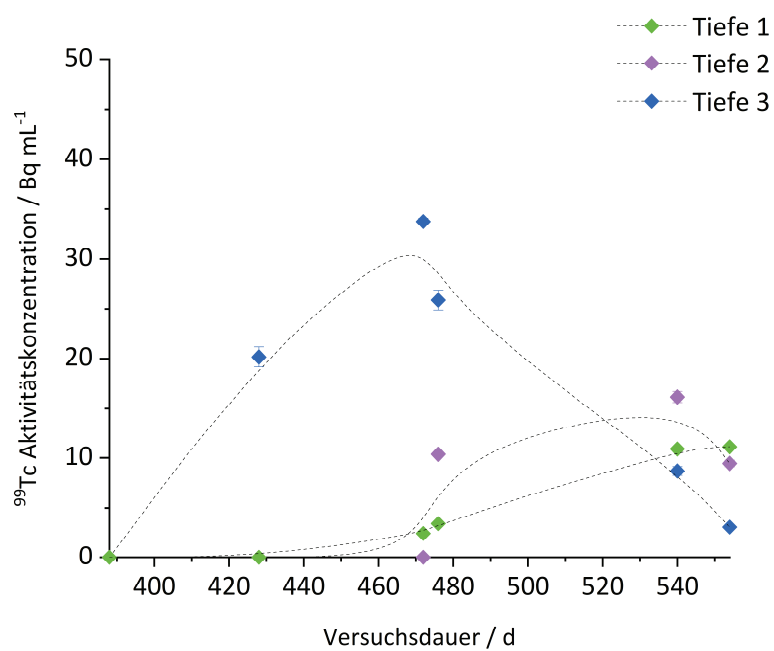


Abbildung 27 Zeitabhängige Entwicklung der Aktivitätskonzentration im Porenwasser des Lysimeters in Tiefe 1 (grün), 2 (violett) und 3 (blau).

Die vertikale Verteilung der ^{99}Tc -Aktivitätskonzentration im Bohrkern des Lysimeters nach 554 Versuchstagen ist in Abbildung 28 dargestellt. Dabei ist das Tiefenprofil der Aktivitätskonzentration in den zehn unterteilten Schichten aufgetragen. Die dazugehörigen Werte sind in Tabelle 10 im Anhang nachzulesen. Wird der Verlauf der Aktivitätskonzentration von unten nach oben betrachtet, so wird ein leichter Anstieg, gemittelt über das gesamte Lysimeter, beobachtet. Die unterste Schicht in einer Tiefe von 36-40 cm bildet dabei jedoch eine Ausnahme. Diese liegt mit $a = 6,03 \pm 0,12 \text{ Bq g}^{-1}$ deutlich über der Aktivitätskonzentration der nächsthöheren Schicht (32-36 cm) mit $a = 3,57 \pm 0,23 \text{ Bq g}^{-1}$. In

den darauffolgenden Schichten steigt die Aktivität stetig bis auf $a = 4,85 \pm 0,14 \text{ Bq g}^{-1}$ in einer Tiefe von 12-16 cm an. Die darüber liegende Schicht, in einer Tiefe von 8-12 cm, zeigt mit $a = 10,73 \pm 0,21 \text{ Bq g}^{-1}$ die maximale Aktivitätskonzentration von ^{99}Tc im gesamten Lysimeter. Die beiden obersten Schichten in 4-8 cm und 0-4 cm liegen mit $a = 5,92 \pm 0,17 \text{ Bq g}^{-1}$ bzw. $a = 7,82 \pm 0,08 \text{ Bq g}^{-1}$ deutlich unter der maximalen Aktivitätskonzentration. Generell lässt sich jedoch ein ansteigender Trend in Richtung Oberfläche beobachten.

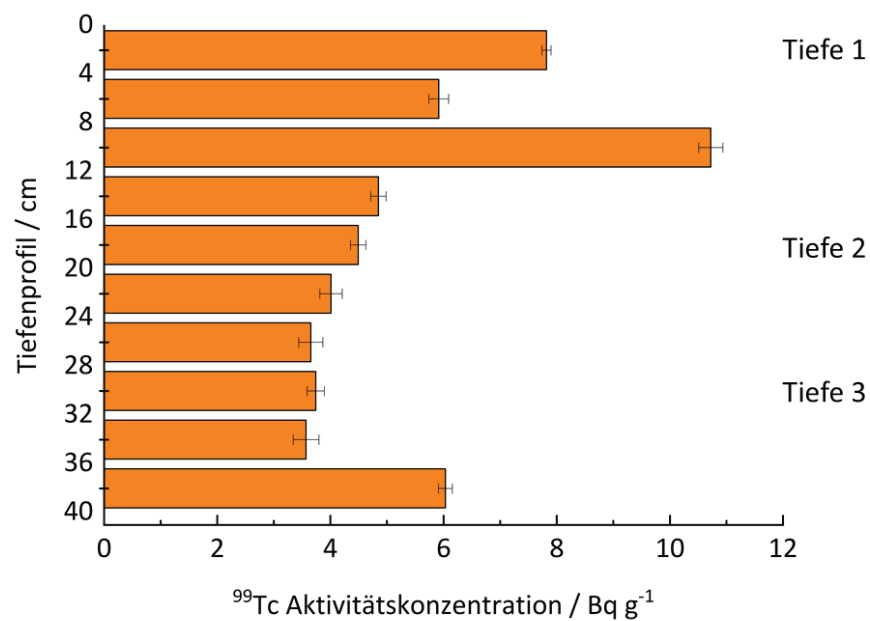


Abbildung 28 Tiefenverteilung der Aktivitätskonzentration von ^{99}Tc in RefeSol 01A im Bohrkern des Lysimeters.

Für den Vergleich mit den vorangegangenen Porenwasserproben müssen die entsprechenden Schichten mit der Einbautiefe der Saugkerzen und Messelektroden verglichen werden. Dabei liegt die Saugkerze der Tiefe 1 im Bereich der obersten Schicht, in einer Tiefe von 0-4 cm, gefolgt von der Saugkerze in Tiefe 2 in der Schicht 16-20 cm und der Saugkerze der Tiefe 3, die in einer Tiefe von 28-32 cm eingebaut ist. Tiefe 3 zeigt bei den Porenwasserproben (Abbildung 27) vor allem zum Ende der Versuchsdauer und somit kurz vor der Entnahme des Bohrkerns die geringste ^{99}Tc -Aktivitätskonzentration. Dies deckt sich mit der Bestimmung der ^{99}Tc -Aktivität in der entsprechenden Schicht des Bohrkerns, die in Tiefe 3 am niedrigsten ist. Die Aktivität in einer Tiefe von 16-20 cm, was der Tiefe 2 entspricht, liegt hingegen signifikant über dem gemessenen Wert der Tiefe 3. Tiefe 2 zeigt zum Ende des Versuchs auch im Porenwasser eine deutlich höhere Aktivitätskonzentration im Vergleich zur Tiefe 3. Eine

der Tiefe 2 ähnliche Aktivitätskonzentration von ^{99}Tc findet sich auch im Porenwasser der Tiefe 1 zum Versuchsende. Im Boden der obersten Schicht zeigt sich jedoch, dass die dort gemessene Aktivitätskonzentration fast doppelt so hoch ist wie die der Tiefe 2. Diesem Trend folgend, wäre eigentlich zu erwarten, dass auch das Porenwasser in Tiefe 1 eine deutlich höhere Konzentration zeigt oder sich andersherum die Aktivitäten der Bodenschichten in Tiefe 1 und Tiefe 2 ähnlich verhalten. An diesem Punkt muss jedoch beachtet werden, dass die Entnahme des Bohrkerns, aus technischen Gründen, nicht an derselben Stelle des Lysimeters stattfand wie die Probenahme des Porenwassers durch die Saugkerzen. Dadurch sind eventuelle Inhomogenitäten innerhalb des Lysimeters nicht auflösbar.

3.2.3 Untersuchungen der Spezies von ^{99}Tc im RefeSol 01A

Um das Sorptions- und Migrationsverhalten der vorherigen Untersuchungen besser verstehen zu können, ist es notwendig, Kenntnisse über die chemische Form des Tracers zu haben. Vor allem die Änderung der Spezies im Verlauf der Bodenschichten und mit den unterschiedlichen Redox- und pH-Bedingungen kann Aufschlüsse über das Sorptionsverhalten liefern. Aus diesen Daten kann des Weiteren auch eine Abschätzung durchgeführt werden, wie sich der eingesetzte Tracer außerhalb eines Lysimeters unter vergleichbaren Bedingungen verhalten würde. Daher wurde die Speziesverteilung für die drei Tiefen im Lysimeter in Zusammenarbeit mit Volker Hormann (Institut für Umweltphysik, Universität Bremen) im Rahmen des TRANS - LARA - Projektes auf der Grundlage der Daten aus dieser Arbeit modelliert. Als Referenzboden diente der in den Lysimetern verwendete RefeSol 01A. Diese Daten wurden weiterhin durch experimentelle Untersuchungen unterstützt, in denen durch Extraktionsversuche die Speziesverteilung bestimmt wurde.

3.2.3.1 Durchführung

Da eine direkte Messung der chemischen Spezies in den Boden- und Porenwasserproben des Lysimeters ohne Weiteres nicht möglich ist, muss auf eine Alternative zurückgegriffen werden. Daher dienten die aufgenommenen Daten der pH- und Eh-Werte der Messelektroden in Tiefe 1, 2 und 3 des Lysimeters als Grundlage für Berechnungen. Diese wurden durch Angaben zur gelösten organischen Substanz (DOC) im Porenwasser ergänzt. Die DOC-Proben wurden über die eingebauten Saugkerzen in der jeweiligen Höhe

entnommen und über einen 0,45 µm Filter filtriert. Für die Messung am varioTOC (Elementar) wurden die Proben mit 100 µL HCl (37 %ig) angesäuert und im Verhältnis 1:10 mit destilliertem Wasser verdünnt. Diese und alle weiteren Daten, die zur Modellierung genutzt wurden, sind in Tabelle 11 im Anhang aufgelistet. Als Hintergrundlösung wurde synthetisches Bodenwasser verwendet, dessen Zusammensetzung bereits in Tabelle 2 beschrieben wurde. Die Modellierung der Speziesverteilung wurde von Volker Hormann mittels PhreeqC durchgeführt, indem er ein Modell zur Sorption von ^{99}Tc an verschiedene Bodenbestandteile implementierte. Dabei wird von zwei Untermodellen ausgegangen. Neben der Sorption von Tc(VII) an Sesquioxide, was in dem hier vorliegenden pH - Bereich jedoch eine eher geringe Rolle spielt, wird die Sorption von Tc(IV) an organisches Material nach dem Modell von Boggs *et al.* betrachtet.⁹³⁻⁹⁵ In dem durchgeführten Modellieransatz wird das System zuerst mit der ^{99}Tc - freien synthetischen Bodenwasserlösung ins Gleichgewicht gesetzt. Anschließend wird dies als einzelner Advektionsschritt mit der synthetischen Bodenwasserlösung, die mit dem $^{99}\text{TcO}_4^-$ - Tracer versehen ist, wiederholt. Somit wird in der Modellierung eine Konzentrationsfront simuliert. Das Modell von Boggs führt dabei zu einer sehr starken Abhängigkeit vom pH - Wert und dem Redoxpotential, die über mehrere Größenordnungen geht. Eine starke Sorption wird nach dem Modell bei niedrigem Redoxpotential, aufgrund der Reduktion zu Tc(IV), erwartet.

Um die in einem theoretischen Ansatz gewonnenen Daten zur Speziesverteilung mit experimentellen Daten zu vergleichen, wurden grundlegende Extraktionsversuche mit Bodenproben des Bohrkerns durchgeführt, die ebenfalls den drei Tiefen der Modellierung entsprechen. Dabei wurde ein Extraktionsschema angepasst, sodass in einer zweistufigen sequentiellen Extraktion zunächst die im Bodenwasser leicht austauschbare ^{99}Tc - Fraktion extrahiert wurde. In einem zweiten Schritt wird durch die Erhöhung der Säurestärke die an mineralische Bestandteile sorbierte ^{99}Tc - Fraktion herausgelöst.⁹⁶ Hierfür wurden je 1,5 g Boden aus einer Tiefe von 0 - 4 cm (Tiefe 1), 16 - 20 cm (Tiefe 2) und 28 - 32 cm (Tiefe 3) des Bohrkerns entnommen. Die Bodenproben wurden mit je 30 mL einer CaCl_2 - Lösung ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) versetzt, sodass sich ein Boden - zu - Lösung - Verhältnis von 1:20 ergab. Die Proben wurden für 24 h geschüttelt, anschließend bei 3000 U min^{-1} für 15 Minuten zentrifugiert und der Überstand abgenommen. Dieser wurde über einen 0,45 µm Filter abfiltriert und als verdünnte Lösung in HNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) in der ICP-MS gemessen. Der Rückstand der Zentrifugation wurde mit je 30 mL einer CH_3COOH - Lösung ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) versetzt

und wieder für 24 h geschüttelt. Nach dem erneuten Zentrifugieren wurde der Überstand abgenommen und, wie zuvor beschrieben, für die ICP - MS Messung vorbereitet.

3.2.3.2 Ergebnisse

In Abbildung 29 sind die Ergebnisse der Modellierung mit PhreeqC aufgetragen. Die nach den Modellierungsdaten auftretenden Oxidationszustände (+IV bis +VII) wurden dabei auf die ^{99}Tc - Gesamtkonzentration normiert und anteilig in Abhängigkeit der Höhe aufgetragen. Da sich die Redoxpotentiale in Tiefe 2 sehr stark unterschieden, wurde die Modellierung jeweils für beide Eh - Werte der Tiefe 2 einzeln durchgeführt. Dies ist entsprechend in Tiefe 2.1 und 2.2 unterteilt. In allen drei Tiefen wird deutlich, dass die Oxidationsstufe +VI nur in einem äußerst geringen Anteil vorkommt. Dieser liegt bei einem Anteil von 10^{-27} in Tiefe 2.1 bis 10^{-14} in Tiefe 1. Die Oxidationsstufe +VII, die der chemischen Form des eingesetzten $^{99}\text{TcO}_4^-$ - Tracers entspricht, liegt vor allem in Tiefe 1 und 3 sowie in der Tiefe 2.2 als größter Anteil vor. In Tiefe 2.1 ist dagegen die Oxidationsstufe +IV die dominierende Form. In dieser Tiefe besitzt die Oxidationsstufe +VII nur einen verschwindend geringen Anteil von 10^{-24} . In allen anderen Tiefen liegen die Anteile der Oxidationsstufe +IV nur im Bereich von 10^{-7} (Tiefe 2.2) bis 10^{-20} (Tiefe 3).

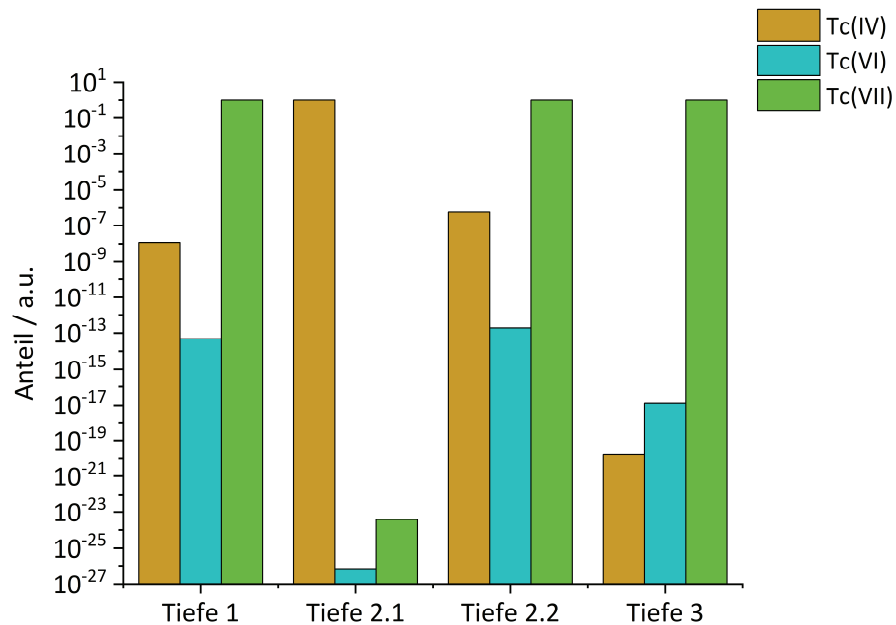


Abbildung 29 Anteile der modellierten Spezies am gesamten ^{99}Tc -Inventar des Lysimeters für die drei Tiefen des Lysimeters. Tiefe 2 wurde aufgrund der unterschiedlichen Eh-Werte in Tiefe 2.1 und 2.2 unterteilt.

Im Fall der Oxidationsstufe +IV in Tiefe 2.1 ergibt sich in der Modellierung mehr als nur eine dominierende chemische Verbindung. Insgesamt setzt sich diese Oxidationsstufe aus sechs verschiedenen chemischen Formen zusammen. In Abbildung 30 ist diese Verteilung, normiert auf den Anteil der Oxidationsstufe +IV, dargestellt. Mit 56,8 % stellt die ungeladene $\text{TcO}(\text{OH})_2$ -Verbindung den größten Anteil dar. Gefolgt wird dieser von dem einfach negativ geladenen Anion $\text{TcO}(\text{OH})_2^-$, welches an Fulvosäuren gebunden ist. Fulvosäuren ähneln den Huminsäuren und entstehen bei der Zersetzung von Pflanzenmaterial. Sie sind im Boden ubiquitär vorkommende Substanzen. Mit 5,9 % folgt als dritte Spezies eine ungeladene Verbindung von $\text{TcO}(\text{OH})$ und Fulvosäure. Die weiteren möglichen Spezies, wie $\text{TcO}(\text{OH})^+$, $\text{TcO}(\text{OH})_3$ und TcO^{2+} , kommen zusammen nur auf einen Anteil von etwa 0,1 %. Die dominierenden chemischen Spezies der Oxidationsstufe +IV sind somit Technetiumdioxid in der Form $\text{TcO}(\text{OH})_2$ und Technetiumdioxid gebunden an Fulvosäuren.

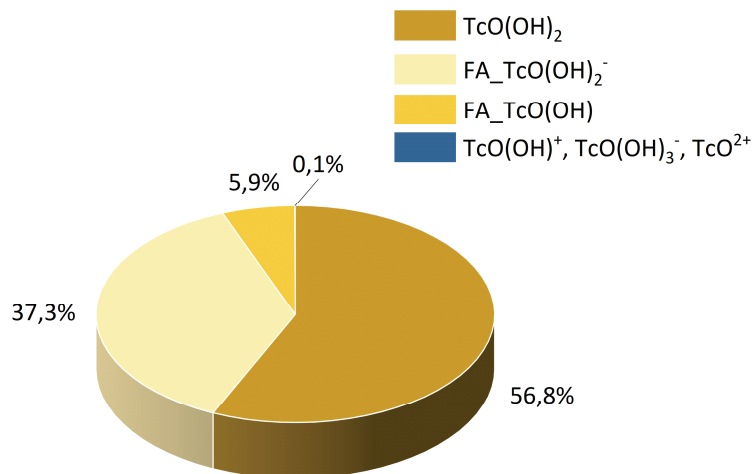


Abbildung 30 Durch Modellierung ermittelte Speziesverteilung der in Tiefe 2.1 dominierenden Tc(IV)-Oxidationsstufe.

In Abbildung 31 sind die Ergebnisse der Extraktionen der CaCl₂-Fraktion im Vergleich zur CH₃COOH-Fraktion dargestellt. Die ermittelte Aktivitätskonzentration wurde dabei logarithmisch für jede der drei Tiefen aufgetragen. Das als Tracerlösung eingesetzte ⁹⁹TcO₄⁻-Ion in der Oxidationsstufe +VII sollte, aufgrund der schwachen Wechselwirkung mit Bodenbestandteilen, in der CaCl₂-Fraktion herausgelöst werden. Kam es jedoch zur Reduzierung dieser Oxidationsstufe bei der Migration durch das Lysimeter, beispielsweise zum TcO(OH)₂, welches der Oxidationsstufe +IV entspricht und starke Sorptionseigenschaften aufweist, wird dieser Anteil nicht mit der CaCl₂-Lösung, sondern mit der Essigsäure, einem stärkeren Extraktionsmittel, extrahiert, da Tc(IV) vor allem mit Acetat-Ionen Komplexbildungen eingeht.⁹⁷⁻⁹⁹

In Tiefe 1 liegt die ⁹⁹Tc-Konzentration im CaCl₂-Extrakt mit $a = 0,229 \pm 0,014 \text{ Bq mL}^{-1}$ um eineinhalb Größenordnungen über der CH₃COOH-Extraktion mit $a = 0,005 \pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ Bq mL}^{-1}$. Das bedeutet, dass im Extrakt der Tiefe 1, also der obersten Schicht des Lysimeters, der Großteil des ⁹⁹Tc-Anteils in der austauschbaren Fraktion und somit als TcO₄⁻-Ion in der Oxidationsstufe +VII vorliegt. In der mittleren Tiefe, also in Tiefe 2, ist die austauschbare CaCl₂-Fraktion mit einer Aktivitätskonzentration von $a = 0,066 \pm 0,003 \text{ Bq mL}^{-1}$ zwar immer noch etwa viermal so hoch wie die CH₃COOH-Fraktion mit $a = 0,016 \pm 7 \cdot 10^{-4} \text{ Bq mL}^{-1}$, jedoch hat sich dieser Anteil gegenüber der Tiefe 1 deutlich verringert. Somit ist anzunehmen, dass in der Tiefe 2 die Oxidationsstufe +VII in Form des mobilen Pertechetat-Ions immer noch die Hauptfraktion darstellt, jedoch ein größerer Teil bereits zum Tc(IV) reduziert wurde. In der

untersten Tiefe der eingebauten Sonden, der Tiefe 3, sind die Aktivitätskonzentrationen der CaCl_2 - und CH_3COOH -Fraktionen mit $\alpha = 0,047 \pm 0,004 \text{ Bq mL}^{-1}$ bzw. $\alpha = 0,040 \pm 0,002 \text{ Bq mL}^{-1}$ auf einem fast gleichen Niveau. Wird der Verlauf der beiden Extraktionen über die drei Tiefen betrachtet, so kommt es im Fall der CaCl_2 -Fraktion zu einem Anstieg der ^{99}Tc -Konzentration von unten (Tiefe 3) nach oben (Tiefe 1) im Lysimeter, während die CH_3COOH -Fraktion von unten nach oben in der Konzentration abnimmt.

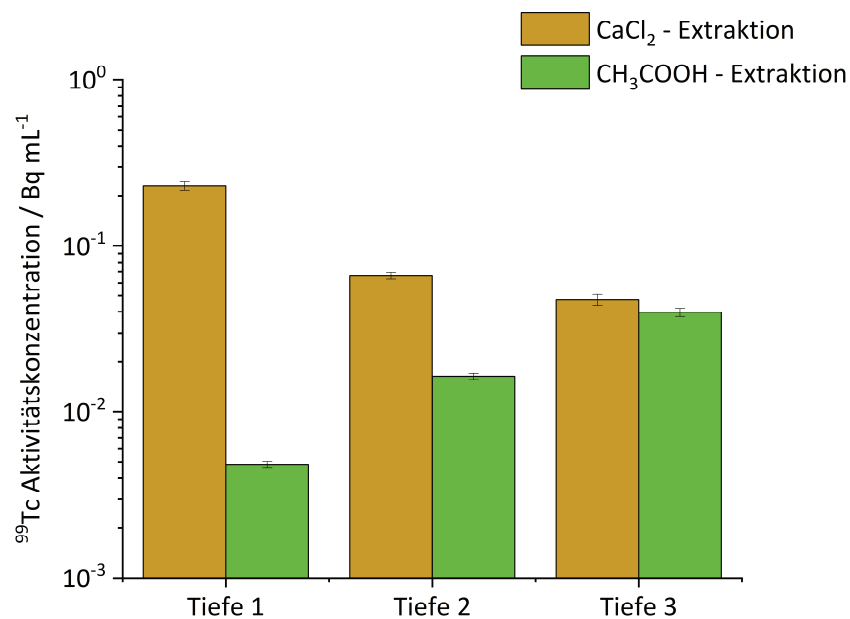


Abbildung 31 Verteilung der ^{99}Tc -Aktivitätskonzentration in Bodenschichten der Tiefen 1, 2 und 3 des Lysimeters nach Extraktionsversuchen mit einer CaCl_2 -Lösung ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) und einer Essigsäurelösung ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Die ermittelten Daten sind in Tabelle 12 im Anhang tabellarisch aufgelistet.

3.3 Transfer- und Transportverhalten von ^{99}Tc in Pflanzen

Der Transfer von ^{99}Tc vom Boden in Pflanzen wird neben dem Sorptionsverhalten des Radionuklids im Boden auch über das Transferverhalten der Pflanze an sich bestimmt. Im folgenden Kapitel soll daher nun die Aufnahme von ^{99}Tc in verschiedene Pflanzen betrachtet werden. Zunächst wird hierfür der Transfer vom Boden in verschiedene Pflanzenkompartimente bestimmt. Anschließend werden der Aufnahmeprozess und der darauffolgende Einbau- bzw. Transportprozess innerhalb der Pflanze untersucht. Hierzu wird vor allem eine orts aufgelöste Methode der Massenspektrometrie verwendet, die eine

Messung auf zellulärer Ebene ermöglicht. Die nachfolgenden praktischen Untersuchungen wurden teilweise im Rahmen zweier Masterarbeiten durchgeführt, die unter meiner Betreuung stattfanden.^{100,101}

3.3.1 Bestimmung der Transferfaktoren

Eine gängige und in der Literatur weit verbreitete Methode zur Bestimmung des Transferverhaltens von Radionukliden in Pflanzen ist die Bestimmung sogenannter Transferfaktoren. Der Transferfaktor (TF) ist definiert als Quotient der Aktivitätskonzentration in der Pflanze (in Bq g^{-1} Trockenmasse) und der Aktivitätskonzentration im Boden (in Bq g^{-1} Trockenmasse). Dadurch lässt sich eine Aussage darüber treffen, ob sich ein Radionuklid in einem bestimmten Teil der Pflanze oder in manchen Pflanzenarten stärker anreichert als in anderen. Als Pflanzen wurden für diese Arbeit Nahrungspflanzen ausgewählt, die typische Kohlenhydratquellen und Gemüsesorten darstellen, die in Deutschland verzehrt werden. Die Wahl fiel dabei auf Kartoffel (*Solanum tuberosum* ‚Allians‘) und Weizen (*Triticum aestivum* L. ‚Lennox‘), die mit einer pro-Kopf-Verzehrmenge von 55,4 kg bzw. 70,1 kg die größten Kohlenhydratquellen darstellen. Als Gemüsesorten wurden Erbsen (*Pisum sativum* ‚Boogie‘) und Karotten (*Daucus carota* ‚Adelaide‘), mit Verzehrsmengen von 1,2 kg und 9,5 kg pro Jahr, ausgewählt.¹⁰²

3.3.1.1 Durchführung

Die Transferfaktoren wurden in Gefäßversuchen mit RefeSol 01A - 04A bestimmt. Dazu wurden handelsübliche Pflanztöpfe aus Polypropylen (PP) mit einem Durchmesser von $d = 18$ cm und einem Fassungsvermögen von $V = 3$ L verwendet. Für die Versuchsreihen wurden pro RefeSol 18-22 Töpfe mit 1,5 - 2,4 kg RefeSol - Material gefüllt und bepflanzt bzw. eingesät. Von diesen Pflanzen wurden je drei ausgewählt, die im späteren Schritt mit der $^{99}\text{TcO}_4^-$ - Tracerlösung gegossen wurden und jeweils eine Pflanze diente als Kontrolle.

Die Anzucht der Pflanzen erfolgte unter klimatisch regulierten Bedingungen in einer begehbaren Phytokammer (ThermoTEC). Die jeweiligen Temperatur- und Zeitprogramme wurden den einzelnen Pflanzenarten und ihrem jeweiligen Wachstumsstatus angepasst und lagen im Bereich von 14-22 °C am Tag und 10-16 °C in der Nacht. Der Tag/Nacht - Zyklus wurde auf Langtag - Bedingungen eingestellt, sodass 16 h Tag und 8 h Nacht in der

Phytokammer herrschten. Einzige Ausnahme hierbei bildete der Weizen, der für seine vegetative Entwicklung Kurztag - Bedingungen benötigte, sodass 8 h Tag und 16 h Nacht eingestellt wurden. Die relative Luftfeuchtigkeit in der Phytokammer wurde im Bereich von 50-60 % reguliert. Nach 8-11 (Erbsen, Kartoffeln), 11-13 (Karotten) und 14-16 (Weizen) Wochen wurden die Pflanzen in den Kontrollbereich überführt und in einem Klimaschrank (Fitotron SGC 120; Fa. Weiss) untergebracht. Die dort vorherrschende Temperatur wurde auf 20 °C am Tag und 15 °C in der Nacht eingestellt, bei 55 % Luftfeuchtigkeit und einer Tageslänge von 16 h.



Abbildung 32 links: Aufbau der Pflanzenversuche in Glasschalen mit einem Sandbett zur Bewässerung von unten. rechts: Unterbringung der Pflanzen in der Phytokammer zur Regulierung der Temperatur und Tag/Nacht-Länge.

Um die Aufnahme des Tracers von unten zu simulieren, wurden die Töpfe in Kristallisationsschalen auf einer 2 cm Schicht aus gereinigtem Quarzsand platziert (Abbildung 32). Anschließend wurden 200 mL einer $^{99}\text{TcO}_4^-$ -Tracerlösung (in $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$) mit einer Aktivitätskonzentration von $a = 25 \text{ Bq mL}^{-1}$ in das Sandbett gegeben. Nach dem Ende der Versuche wurden die Pflanzen geerntet, gewaschen, von Bodenrückständen befreit und in drei Kompartimente (Wurzel, essbarer Anteil, Blatt) unterteilt. Dabei wurden alle Pflanzen eines Gefäßes zu einer Probe vereinigt, sodass sich am Ende drei Gesamtproben je RefeSol ergaben. Der RefeSol wurde auf 2 mm gesiebt und homogenisiert. Die Beprobung des RefeSol erfolgte trotz Homogenisierung an mehreren Stellen, um ein statistisch möglichst gleichmäßiges Ergebnis zu erhalten. Anschließend wurden alle Proben bei 105 °C für 24 h getrocknet und nach dem in Kapitel 3 beschriebenen Protokoll zur Probenvorbereitung und Matrixabtrennung weiter behandelt und mittels ICP - MS gemessen.

3.3.1.2 Ergebnisse

Die ermittelten Verhältnisse der Aktivitätskonzentration in der Pflanze zur Aktivitätskonzentration im Boden, die Transferfaktoren, sind in Abbildung 33 dargestellt. Dabei sind die vier Pflanzenarten jeweils für die vier RefeSols einzeln aufgetragen. Der ermittelte Transferfaktor ergibt sich aus dem Mittelwert der drei separaten Pflanzgefäße pro RefeSol. Die dargestellte Unsicherheit entspricht der Standardabweichung der Mittelwerte, da es zwischen den Pflanzen und selbst innerhalb der Kompartimente z.T. recht große Unterschiede gab, die sich in großen Abweichungen vom ermittelten Transferfaktor zeigen. Die ermittelten Transferfaktoren sind in Tabelle 13 im Anhang dargestellt. Die Unterscheidung erfolgt weiter in Wurzel, essbaren Anteil und Blatt. Wurzel und Blatt sind bei allen Pflanzen gleich gewählt. Der essbare Anteil unterscheidet sich jedoch je nach Pflanzenart. So bilden bei der Erbse und dem Weizen die Samen die essbaren Anteile, während bei der Kartoffel die Sprossknolle und bei der Karotte die Pfahlwurzel dem essbaren Anteil entsprechen.

Werden zunächst die Transferfaktoren der Erbse in den vier RefeSols miteinander verglichen, zeigt sich, dass die essbaren Anteile mit $TF = 0,43 \pm 0,27$ - $4,14 \pm 1,04$ die geringsten Transferfaktoren der drei Kompartimente besitzen. Die Transferfaktoren für die Wurzel liegen mit $TF = 4,72 \pm 0,06$ - $88,9 \pm 5,58$ um bis zu zwei Größenordnungen über denen der essbaren Anteile. Die höchsten Transferfaktoren zeigen jedoch die Blätter mit $TF = 93,1 \pm 17,4$ - 920 ± 203 . Der Transfer in die Blätter ist also um zwei bis drei Größenordnungen höher als in die essbaren Anteile. Werden die RefeSols untereinander verglichen, so ist kein einheitlicher Trend erkennbar. Einzig RefeSol 03G zeigt in allen drei Kompartimenten den geringsten Transferfaktor, der z.T. um eine Größenordnung niedriger liegt als im gleichen Kompartiment der anderen RefeSols.

Bei der Karotte zeigt sich ein ähnliches Bild. Die Transferfaktoren für die essbaren Anteile liegen bei $TF = 2,91 \pm 0,63$ - $21,9 \pm 6,67$ und für die Wurzel bei $TF = 3,39 \pm 3,17$ - $46,0 \pm 35,1$. Dementsprechend ist bei der Karotte der Transport von der Wurzel in die essbaren Anteile ebenfalls unterdrückt. Eine Ausnahme hierbei bildet die Karotte in RefeSol 03G, die für den essbaren Anteil einen $TF = 57,5 \pm 20,2$ zeigt, während in der Wurzel der Transferfaktor mit $TF = 23,7 \pm 6,83$ deutlich niedriger liegt. Analog zu den Erbsen zeigen sich auch für die Karotten die höchsten Transferfaktoren für die Blätter mit $TF = 849 \pm 582$ - 2131 ± 426 , die somit um bis zu zweieinhalb Größenordnungen über dem niedrigsten Transferfaktor der

essbaren Anteile liegen. Anders als bei den Erbsen besitzt in diesem Fall nicht RefeSol 03G in allen Kompartimenten die geringsten Transferfaktoren, sondern RefeSol 02A.

Die Transferfaktoren des essbaren Anteils der Kartoffel liegen bei $TF = 0,15 \pm 0,10$ - $13,0 \pm 7,26$, die der Wurzel bei $TF = 0,89 \pm 0,04$ - $78,4 \pm 52,8$ und die der Blätter bei $TF = 197 \pm 166$ - 3675 ± 852 . Somit besitzen auch in diesem Fall die essbaren Anteile die niedrigsten Transferfaktoren, gefolgt von den Wurzeln, die in einer ähnlichen Größenordnung liegen, und schließlich den Blättern, mit den am Abstand höchsten Transferfaktoren. Diese liegen teilweise um bis zu vier Größenordnungen höher als die der essbaren Anteile. Eine Ausnahme dieses Trends findet sich bei RefeSol 01A. Dort ist der Transfer in die essbaren Anteile mit einem $TF = 13,0 \pm 7,26$ etwa viermal so hoch wie der Transfer in die Wurzel mit $TF = 3,07 \pm 2,17$. Für die Kartoffel zeigen, anders als bei der Karotte oder Erbse, weder RefeSol 02A noch RefeSol 03G die geringsten Transferfaktoren, sondern RefeSol 04A. Nur beim Transfer in die Blätter haben RefeSol 03G und RefeSol 04A ähnlich niedrige Transferfaktoren im Vergleich zu RefeSol 01A und RefeSol 02A.

Dem Trend der anderen Pflanzen folgend zeigt auch Weizen die niedrigsten Transferfaktoren für die essbaren Anteile mit $TF = 0,10 \pm 0,03$ - $1,74 \pm 0,30$. Danach folgen die Wurzeln mit $TF = 4,69 \pm 0,92$ - $51,0 \pm 11,2$ und die Blätter mit $TF = 102 \pm 5,39$ - $475 \pm 61,0$, die somit wieder um bis zu zwei Größenordnungen über den essbaren Anteilen liegen. Werden die Transferfaktoren des Weizens in den vier RefeSols miteinander verglichen, so ist kein Trend über die Pflanzenkompartimente erkennbar und auch keiner der vier RefeSols zeigt hinsichtlich der Radionuklidaufnahme bestimmte Auffälligkeiten bzw. Trends. Lediglich beim essbaren Anteil ist ein Anstieg des Transferfaktors von RefeSol 01A hin zum RefeSol 04A zu erkennen. Da sich ein solcher Effekt in den anderen Pflanzenkompartimenten jedoch nicht wiederfinden lässt, kann von keinem generellen Trend ausgegangen werden.

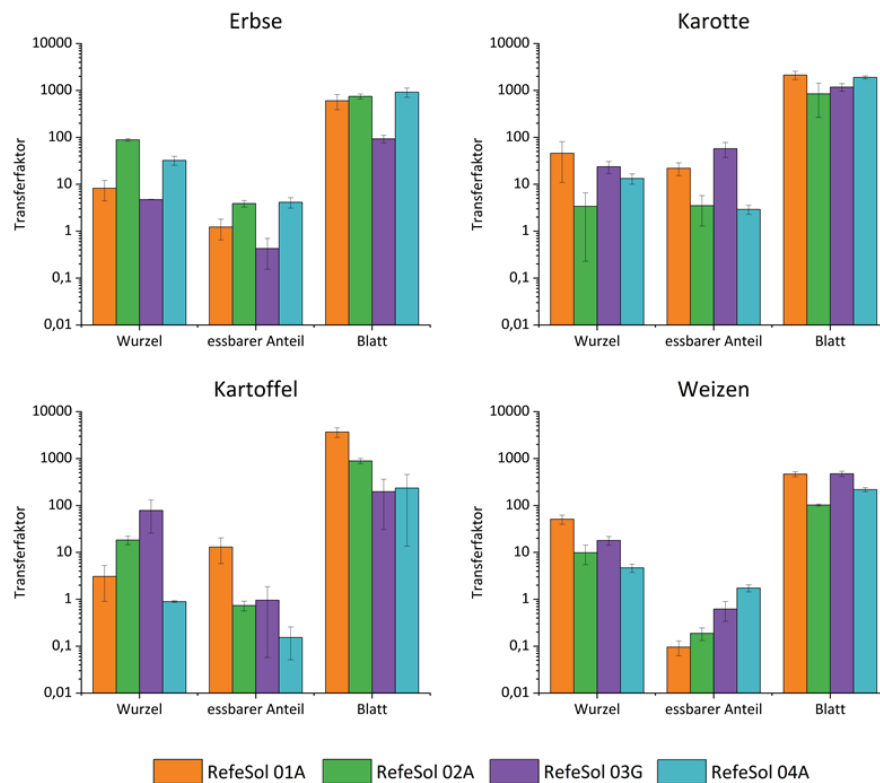


Abbildung 33 Übersicht der experimentell ermittelten Transferfaktoren für ^{99}Tc in vier Nutzpflanzen und vier Referenzböden.

3.3.2 Untersuchung der zeitlichen Pflanzenaufnahme

Um ein genaueres Verständnis über die Pflanzenaufnahme von ^{99}Tc zu bekommen, ist es nötig, nicht nur zu verstehen, in welche Kompartimente der Pflanze der Transfer am höchsten ist, sondern auch wie dieser zustande kommt. Einen ersten Eindruck kann dabei die Bestimmung der zeitlichen Aufnahme in verschiedene Pflanzenkompartimente liefern. Dadurch ist es möglich, bevorzugte Transportwege zu identifizieren, da in die entsprechenden Kompartimente die Einlagerung sehr schnell erfolgt und die Konzentration somit schnell ansteigen sollte. Des Weiteren ist es möglich festzustellen, ob es zu einer Einlagerung oder auch einem Rücktransport kommt, je nachdem, ob die Konzentration in den einzelnen Kompartimenten stagniert oder sogar rückläufig ist.

3.3.2.1 Durchführung

Analog zu der in Abschnitt 3.3.1.1 beschriebenen Methode zur Pflanzenanzucht in Töpfen, wurden für die Untersuchung der zeitlichen Aufnahme von ^{99}Tc ebenfalls mehrere Karotten (*Daucus carota* ‚Adelaide‘) in einem Gefäßversuch in RefeSol 03G angezogen. Dieser Boden wurde gewählt, da er über eine große Wasserhaltekapazität, eine vergleichsweise gute Strukturstabilität und eine höhere Nährstofffreisetzung verfügt, sodass das Wachstum von Pflanzen in RefeSol 03G deutlich schneller und vor allem gleichmäßiger erfolgt, als dies bei den anderen RefeSols der Fall ist. Durch die Versuche zur Bestimmung der Transferfaktoren in Kapitel 3.3.1 konnte außerdem gezeigt werden, dass die Auswahl des Bodens keinen signifikanten Einfluss auf das Transferverhalten von ^{99}Tc hat. Für die Messungen wurden die Pflanzgefäße mit 18 kBq einer $^{99}\text{TcO}_4^-$ -Lösung getracert. Um den zeitlichen Verlauf darstellen zu können, wurden zu neun verschiedenen Zeitpunkten, innerhalb von 2 h bis 14 d nach der Tracerzugabe, Pflanzenproben geerntet und in Pfahlwurzel (essbarer Anteil) und Blatt unterteilt und von Bodenrückständen befreit. Die Proben wurden anschließend für 24 h bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet und nach dem in Abschnitt 3 beschriebenen Probenaufschluss aufbereitet. Die Messung erfolgte mittels ICP - MS.

3.3.2.2 Ergebnisse

In Abbildung 34 ist die gemessene Aktivitätskonzentration von ^{99}Tc in der Pfahlwurzel und den Blättern gegen den Zeitpunkt der Ernte der Karotte logarithmisch aufgetragen. Es wird direkt deutlich, dass die Aufnahme von ^{99}Tc in die Karottenpflanze sehr schnell erfolgt. Dies gilt sowohl für die Pfahlwurzel als auch die Blätter. Bereits zwei Stunden nach der Tracerzugabe ist ^{99}Tc in beiden Kompartimenten nachweisbar. Nach weiteren zwei Stunden ist die Aktivitätskonzentration um eine Größenordnung gestiegen. Die Aufnahme von ^{99}Tc scheint also ohne größere Barriere abzulaufen. Auffällig ist bei beiden Messpunkten auch, dass im Blatt bereits nach vier Stunden eine höhere Konzentration vorliegt als zu diesem Zeitpunkt in der Pfahlwurzel. Dies bedeutet, dass der Transport in das Blatt unmittelbar nach der Aufnahme durch die Wurzeln nahezu ungehindert stattfindet und die dazwischenliegende Pfahlwurzel der Karotte nicht als Speichermedium zur Einlagerung von ^{99}Tc dient. Bei den darauffolgenden Erntezeitpunkten von einem, zwei und drei Tagen nach Tracerzugabe flacht die Kurve ein wenig ab, dennoch ist weiterhin ein deutlicher Anstieg der

Aktivitätskonzentration zu beobachten. Acht Tage nach der Tracerzugabe ist die maximale Aktivitätskonzentration in der Frucht und den Blättern messbar. Ab diesem Zeitpunkt steigt die Konzentration nicht weiter, sondern geht in ein nahezu stabiles Plateau über, welches bis zum Ende der Messreihe nach 14 Tagen nur minimal absinkt.

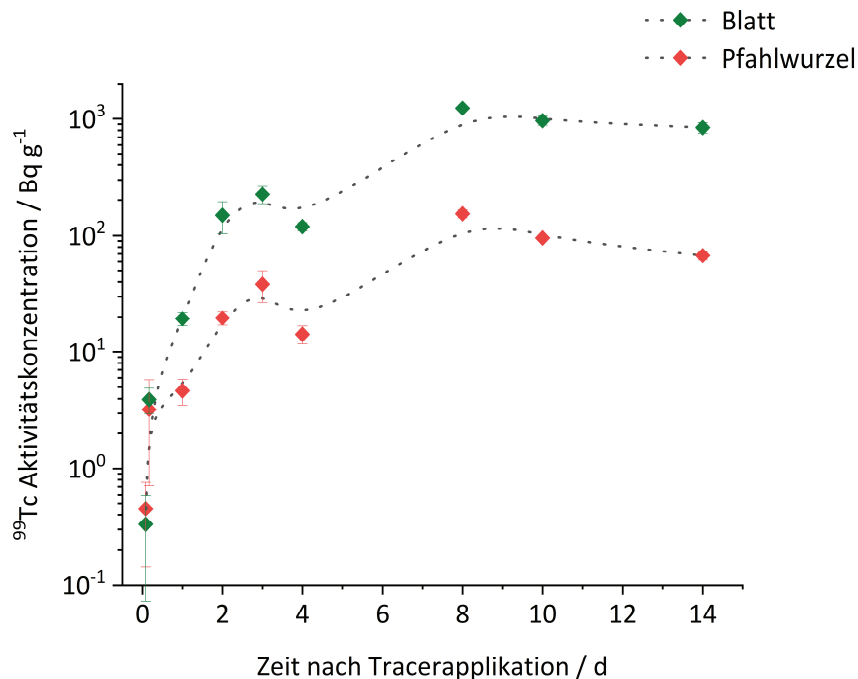


Abbildung 34 Bestimmung der Aktivitätskonzentration in der Pfahlwurzel („essbarer Anteil“) und den Blättern von Karotten, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten geerntet wurden. Die ermittelten Daten sind in Tabelle 14 im Anhang tabellarisch aufgelistet.

Der Probenahmezeitpunkt nach vier Tagen fällt jedoch aus der Reihe der anderen Werte. So sinkt bei dieser Probe die Aktivitätskonzentration sowohl in der Pfahlwurzel als auch im Blatt deutlich ab, verglichen mit der vorherigen Probenahme nach drei Tagen. Da sich der abfallende Trend jedoch nicht weiter fortsetzt, scheint es sich bei dieser Pflanzenprobe um einen Ausreißer zu handeln. Dafür spricht auch, dass die Aktivitätskonzentration in der Pfahlwurzel und den Blättern im gleichen Anteil zurückgeht. Daher ist davon auszugehen, dass diese Karottenpflanze vermutlich eine geringere ⁹⁹Tc - Gesamtkonzentration aufgenommen hat als die anderen Pflanzen. Bei der Anzucht wurde zwar darauf geachtet, dass sich alle Pflanzen in einem möglichst gleichen Abstand um den Mittelpunkt des Topfes herum befanden, jedoch können Inhomogenitäten im Boden und individuelle Unterschiede zwischen einzelnen Pflanzen nicht vollständig ausgeschlossen werden.

3.3.3 Untersuchung der Verteilung in Pflanzenquerschnitten mittels SIMS/rL-SNMS

Die zuvor beschriebenen Untersuchungen zu den Transferfaktoren und zur zeitlichen Aufnahme von ^{99}Tc können bereits ein deutlich verbessertes Bild über das Umweltverhalten von ^{99}Tc in verschiedenen Böden und Pflanzen unter gleichen Bedingungen liefern. Jedoch beruhen diese Ergebnisse auf rein empirischen Daten, die das Transferverhalten zwar beschreiben, jedoch nicht erklären können. Für die Erklärung des Transferverhaltens von ^{99}Tc in Pflanzen auf zellulärer Ebene werden mehrere Möglichkeiten diskutiert. Auf der einen Seite kann ^{99}Tc mit Hilfe des Wasserstroms als Gegenion zum Kalium (K^+) innerhalb der Pflanze in einem passiven Prozess transportiert werden. Daneben besteht die Möglichkeit, dass ^{99}Tc aktiv durch Transporterproteine in die Pflanze aufgenommen und transportiert wird, da es als Homolog verschiedener Nährstoffe wie Nitrat, Sulfat oder Phosphat von der Pflanze verwechselt werden kann. In der Literatur wurden bisher in der Regel über den Verbrauch einzelner Nährstoffe aus einer Stammlösung Rückschlüsse auf das Transferverhalten von ^{99}Tc geschlossen.^{34,103,104} Da dies jedoch nur eine indirekte Bestimmung darstellt, ist es für das Gesamtverständnis von großer Bedeutung, Kenntnisse über die zelluläre Verteilung von ^{99}Tc zu gewinnen und bildlich darstellen zu können. Zu diesem Zweck eignen sich ortsauflösende massenspektrometrische Methoden. Hierzu zählt auch die in diesem Versuch verwendete Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS). Experimente zur Bestimmung von Iod in Braunalgen konnten bereits die Vorteile dieser Methode zeigen, mit der es möglich ist, die Struktur auf zellulärer Ebene aufzulösen und gleichzeitig ein vollständiges Massenspektrum zu erhalten.¹⁰⁵

Diese Methode wurde in den folgenden Experimenten benutzt, um die Verteilung von stabilem Iod und Rhenium zu untersuchen. Iod dient dabei zum Vergleich der Aufnahme von ^{99}Tc , da Iod ebenfalls als Anion von der Pflanze aufgenommen wird. Bei Rhenium handelt es sich um ein Homolog, das sich identisch zum Technetium verhält. Da es sich bei Rhenium um ein stabiles Element handelt, bringt es den Vorteil, dass deutlich höhere Konzentrationen im Pflanzenversuch verwendet werden können als im Fall des ^{99}Tc . Daher wurden diese Versuche dazu genutzt, die Verteilung und mögliche Konzentrationshotspots in der Pflanze zu lokalisieren, um im späteren Schritt ^{99}Tc schneller lokalisieren zu können. Um Elemente im Spurenbereich, wie im Fall des ^{99}Tc , zu untersuchen, stört bei der SIMS jedoch der hohe Untergrund durch organische Nebenbestandteile, die ebenfalls aus der Probe mitgemessen werden. Zu diesem Zweck wurden die Messungen von ^{99}Tc mit der sogenannten resonanten-

Laser-Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (rL - SNMS) durchgeführt. Durch diese Anpassung ist es möglich, die isobaren Interferenzen zu unterdrücken und somit die Nachweisgrenze deutlich zu verbessern.^{77,78} Eine detaillierte Übersicht zu diesem Versuchsteil kann in der hierzu veröffentlichten Publikation von Mandel *et al.* nachgelesen werden.¹⁰⁶

3.3.3.1 Durchführung

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Experimente wurden alle mit RefeSol 03G durchgeführt. Dieser besitzt, wie zuvor bereits beschrieben, mehrere Vorteile für die Anzucht von Pflanzen. Im Rahmen einer Abschlussarbeit konnte im Vergleich mit RefeSol 01A des Weiteren gezeigt werden, dass die Wahl des Bodens keinen Einfluss auf die Verteilung des ⁹⁹Tc - Signals innerhalb der Pflanze ausübt.¹⁰¹

Die Pflanzen wurden in handelsüblichen Töpfen ($d = 18$ cm) aus Polypropylen (PP) gefüllt mit RefeSol 03G ($\approx 1,5$ kg) angezogen. Als Pflanzen wurden Karotten (*Daucus carota* ‚Adelaide‘) und Erbsen (*Pisum sativum* ‚Boogie‘) ausgewählt. Die Aufzucht erfolgte in einer Phytokammer (Fitotron SGC 120) bei kontrollierten Einstellungen unter Langtag - Bedingungen (16 h Tag/8 h Nacht) bei 20 °C am Tag und 15 °C in der Nacht und einer Luftfeuchtigkeit von 55-60 %. Um, analog zu Kapitel 3.3.1, die Aufnahme des Tracers von unten zu simulieren, wurden die Töpfe ebenfalls in Kristallisationsschalen gestellt, die mit einer 2 cm hohen Schicht aus Quarzsand gefüllt waren. Die Pflanzen wurden die gesamte Dauer des Versuchs über von unten über das Sandbett gegossen. Acht (Erbsen) bzw. elf (Karotten) Wochen nach der Aussaat wurden die Pflanzen mit 100 ml einer wässrigen Tracerlösung bestehend aus Kaliumiodid, Ammoniumperrenat oder Ammoniumpertechnetat gegossen. Die eingesetzten Konzentrationen sind in Tabelle 4 dargestellt. Sieben Tage nach der Tracerzugabe wurden die Pflanzen geerntet und gewaschen sowie anhaftende Bodenreste entfernt. Die (Pfahl-)Wurzel und Blattstängel wurden separiert und in jeweils 1 cm große Abschnitte unterteilt.

Tabelle 4 Übersicht über die verwendeten Tracerlösungen und die dazugehörige Konzentration der SIMS/SNMS-Experimente.

Tracer	$c / \text{mmol L}^{-1}$
KI	10
NH_4ReO_4	10
NH_4TcO_4	0,003

Um die geernteten Pflanzenteile mittels SIMS oder rL - SNMS messen zu können ist es nötig, diese in geeigneter Weise zu fixieren und vorzubereiten. Daher wurden zunächst im Rahmen einer Abschlussarbeit Versuche mit klassischen Einbettungsmethoden, wie PEG oder Epoxidharz, durchgeführt.¹⁰⁰ Diese Methoden eigneten sich jedoch nicht zur Präparation von ausreichend dünnen Schnitten, die zur Messung an der SIMS oder rL - SNMS geeignet wären (Abbildung 44, Anhang). Neben diesen herkömmlichen Einbettungsmethoden wurde auch eine Methode, die eigentlich aus der Histologie bekannt ist, zur Kryokonservierung genutzt. Hierzu wird die Probe zunächst mit flüssigem Stickstoff eingefroren und anschließend in einem Kryotom (CryoStar NX50, THERMOFISHER SCIENTIFIC) geschnitten. Die Proben wurden anschließend in Anlehnung an ein Protokoll von Nishizawa *et. al.* für die Messung vorbehandelt.¹⁰⁷ Hierzu wurde die Probe zunächst für 10 Minuten in eine Lösung aus 4,6 %_{w/v} Glycerin und 13,7 %_{w/v} Saccharose gegeben. Im nächsten Schritt wurde die Probe in eine zweite Lösung überführt, in der sie für 30 Minuten eingelegt wurde. Diese zweite Lösung bestand aus 50 %_{w/v} Glycerin und 50 %_{w/v} Saccharose. Alle Schritte wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Anschließend wurde die Probe in einen Probenhalter gegeben und mit dem Gefrierschnittmedium (Richard - Allan Scientific Neg-50, THERMOFISHER SCIENTIFIC) eingebettet. Probenhalter samt Probe wurden für wenige Sekunden in flüssigen Stickstoff gehalten, um das Gefrierschnittmedium auszuhärten. Danach konnte die Probe im Kryotom bei - 15 °C in 10 µm dünne Scheiben geschnitten werden. Die so erhaltenen Proben wurden für die Messungen mit der SIMS bzw. rL - SNMS auf Aluminiumblöcken (1 x 1,5 x 0,5 cm) platziert.

Das Sekundärionenmassenspektrometer (TOF.SIMS 5, IONTOF) wurde mit einem 30 keV Primärionenstrahl aus Bi_3^+ -Ionen mit einer Pulslänge von 100 ns betrieben. Der Primärionenstrahl blieb für die Messungen mit der rL - SNMS unverändert. Die Messungen

wurden im negativen Extraktionsmodus durchgeführt, das heißt, dass nur negative Ionen vom Extraktor in die TOF - MS geleitet werden. Im Fall der rL - SNMS wurden die durch die Nachionisation mit einem Laser erzeugten positiven Ionen gemessen. Weiterhin wurde eine Extraktionsverzögerung von 360 ns eingestellt. Die für die SIMS und rL - SNMS erhaltene Massenauflösung und laterale Auflösung sowie das verwendete Laser Anregungsschema sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5 Übersicht über die Massenauflösung und laterale Auflösung der SIMS und rL - SNMS sowie das Anregungsschema für ^{99}Tc für die rL - SNMS nach Wendt *et al.* und Franzmann *et al.*⁷⁶⁻⁷⁸

	SIMS	rL - SNMS
Massenauflösung	5700	3000
laterale Auflösung	300 nm	300 nm
Anregungsschema rL-SNMS	Laserleistung / mW	resonante Wellenzahl /cm⁻¹
1. Anregungsschritt	15,0	23265,33
2. Anregungsschritt	20	25306,77
3. Anregungsschritt	300	11929,70

3.3.3.2 Ergebnisse

In der Literatur wird eine Vielzahl verschiedener Probenvorbereitungen für ortsaufgelöste Messmethoden an Zellstrukturen beschrieben. Dabei zeigt sich, dass die Kryokonservierung, also das Einfrieren der Probe bei sehr niedrigen Temperaturen, die vielversprechendsten Ergebnisse liefert.¹⁰⁸⁻¹¹⁰ Das Einfrieren von biologischen Proben führt jedoch in der Regel zu starken Schädigungen des Zellgewebes. Dies ist in Abbildung 35a deutlich zu erkennen. Die unbehandelte Probe eines Blattstängels der Karotte, die mit flüssigem Stickstoff bei -196 °C eingefroren wurde, zeigt eindeutige Schädigungen der Zellstruktur. Dies ist vor allem auf die Bildung von intrazellulärem Eis zurückzuführen, welches von innen heraus die zelluläre Struktur aufbricht.¹¹¹ Um die Bildung von intrazellulärem Eis zu unterbinden, kann eine sogenannte Vitrifizierung durchgeführt werden. Dabei handelt es sich um eine Vorbehandlung der Probe mit verschiedenen Gefrierschutzmitteln, wie Glycerin und Saccharose, die bei Temperaturen von unter -96 °C die Eiskristallbildung stoppen.^{107,111,112} In

Abbildung 35b ist die Lichtmikroskopieaufnahme eines Blattstängels der Karotte zu sehen, der mit der im experimentellen Teil beschriebenen zweistufigen Methode zur Vitrifizierung von Nishizawa *et al.* vorbehandelt wurde. Die erste Lösung, die *loading - solution*, dient dazu, das pflanzliche Gewebe vor osmotischem Stress zu schützen, während die zweite Lösung, die *plant - vitrification - solution*, die Zellen dehydriert und die kritische Temperatur der Eiskristallbildung herabsetzt.¹⁰⁷ Das Mikroskopiebild zeigt deutlich, dass die Zellstruktur wesentlich besser erhalten bleibt und der tatsächliche Zustand der zellulären Struktur deutlich besser aufgelöst werden kann. Daher wurden alle folgenden Proben nach diesem Schema behandelt.

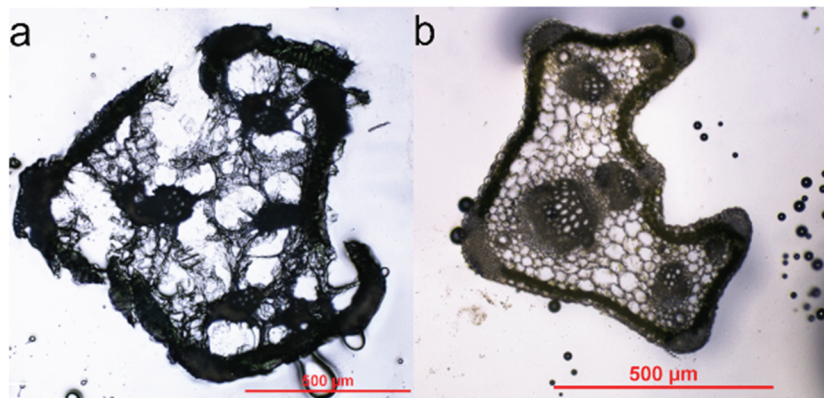


Abbildung 35 Lichtmikroskopieaufnahmen von mit verschiedenen Kryopräparationsvarianten (mittels flüssigem Stickstoff) eingefrorenen Stängeln der Karotte. a: Einfrieren ohne Kryopräparationslösung, b: Einfrieren mit einer Zwei-Schritt-Kryopräparation.¹⁰⁶

Mit Hilfe der zuvor beschriebenen Probenvorbereitung war es möglich, 10 µm dünne Gewebeschnitte der (Pfahl-)Wurzel und des Blattstängels der Karotte und Erbse anzufertigen. In Abbildung 36 sind die Ergebnisse der SIMS Messungen solcher Schnitte von Karotten und Erbsen dargestellt, die mit Kaliumiodid (¹²⁷I) getracert wurden. Zur Visualisierung wurde das Totalionensignal als Graustufenbild hinterlegt und mit dem Iodid - Signal (m/z 126,9) in Rot überlagert. Werden die Messungen der Karotte betrachtet (Abbildung 36a-b), so fällt zunächst auf, dass im gesamten Querschnitt der Pfahlwurzel ein Iod - Signal zu erkennen ist, außer im Bereich des Xylems, dem Transportsystem der Pflanze. Im Gegensatz dazu verteilt sich die Iodkonzentration im Blattstängel eher konzentrisch um den inneren Teil des Querschnittes und insbesondere im Parenchym kreisförmig um das Xylem herum. Im Gewebe das als Stützstruktur dient, dem Collenchym, wird hingegen kein Iodid - Signal gemessen. Die

Anreicherung von Iod scheint sich im Blattstängel der Karotte also eher auf die inneren Strukturen zu begrenzen, während sie in der Pfahlwurzel breit verteilt über den gesamten Schnitt stattfindet. In beiden Proben wird gleichermaßen kein Signal im Bereich des Xylems erhalten.

Im Gegensatz dazu zeigt sich im Querschnitt der Wurzel einer Erbse (Abbildung 36c), dass sich Iod über alle Strukturen hinweg finden lässt. Auch im Bereich des Xylems ist das Signal messbar. Wird der Bereich des Xylems genauer betrachtet, so fällt jedoch auf, dass das Signal nur aus den Zellwänden und nicht aus den Transportkanälen selbst stammt. Der Querschnitt des Blattstängels der Erbse (Abbildung 36d) scheint geometrisch etwas gestört und strukturell nicht ganz intakt zu sein. Dies ist auf das Vorhandensein der sogenannten Markhöhle im Blattstängel der Erbse zurückzuführen. Dabei handelt es sich um eine Art leeren Raum in der Mitte des Stängels, der daher vom Gefrierschnittmedium nicht gut durchdrungen werden kann und sich somit beim Schneiden im Kryotom leicht verformt. Dennoch wird durch die Messung deutlich, dass sich Iod im Blattstängel nicht zentral in bzw. um eine Struktur herum anlagert, sondern über alle Bereiche hinweg wiederzufinden ist. Auch hier wird wieder deutlich, dass sich Iod vor allem in den Zellwänden messen lässt und nicht innerhalb der Transportkanäle.

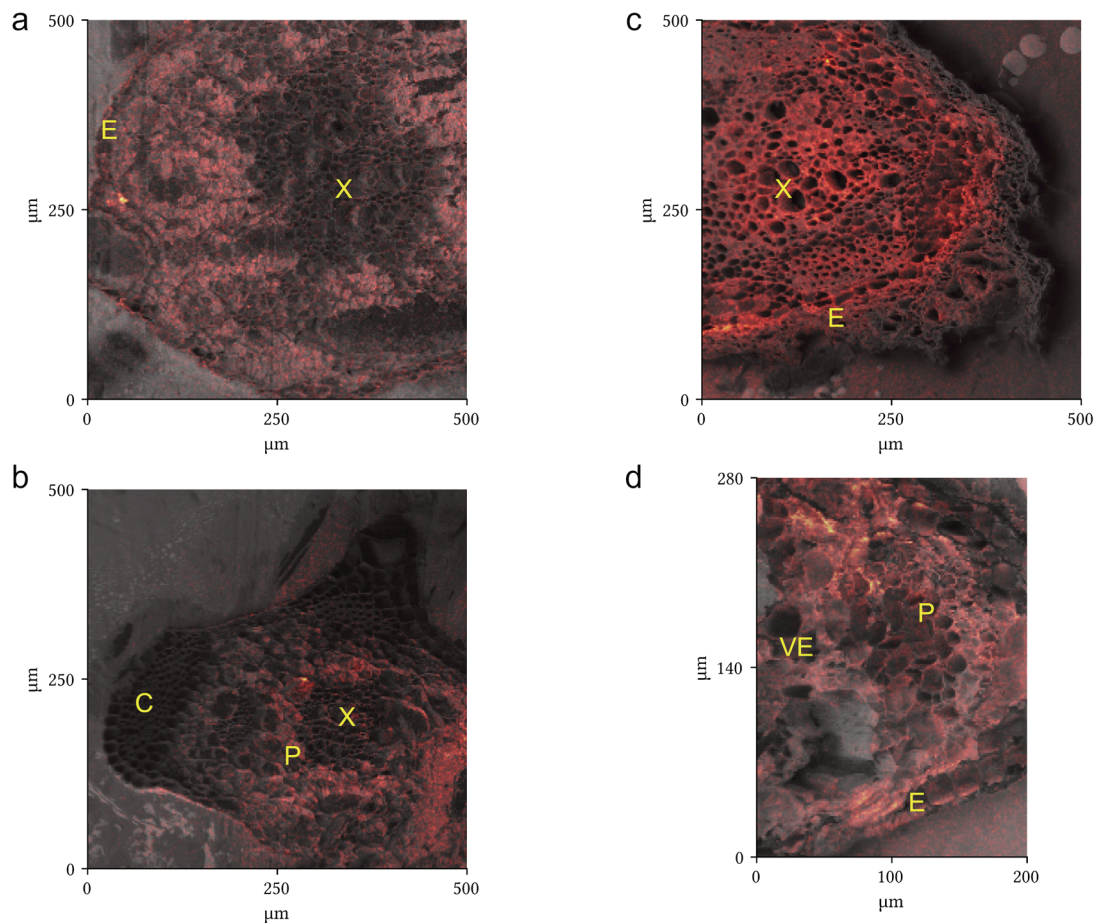


Abbildung 36 Abbildung des Ionensignals von Iodid in der Pfahlwurzel (a) und dem Blattstängel (b) einer Karotte und der Wurzel (c) und dem Blattstängel (d) einer Erbse. Die dazugehörigen Massenspektren sind in Abbildung 45 im Anhang abgebildet. Das Iodid-Signal ist in Rot dargestellt. C: Collenchym, E: Epidermis, P: Parenchym, TK: Transportkanal, X: Xylem¹⁰⁶

Neben den zuvor beschriebenen Untersuchungen mit Iod wurden Karotten und Erbsen auch mit Rhenium (ReO_4^-) getracert und in gleicher Weise präpariert und untersucht. In Abbildung 37 sind die entsprechenden Ergebnisse für die (Pfahl-)Wurzel und Blattstängel der Karotte und Erbse dargestellt. Für beide Pflanzen konnte kein signifikantes Perrhenat-Signal im Massenspektrum der (Pfahl-)Wurzel der getracerten Pflanzen festgestellt werden (vgl. Massenspektrum in Abbildung 46, Anhang). In den Querschnitten der Blattstängel hingegen konnte jedoch ein deutliches Perrhenat-Signal bei m/z 248,95 und m/z 250,95 gemessen werden.

Wird der Blattstängel der Karotte betrachtet (Abbildung 37b), so fällt auf, dass der Großteil der Rheniumkonzentration im Bereich des Parenchyms und der Epidermis wiederzufinden ist.

Analog zur Messung von Iod ist in der Stützstruktur, dem Collenchym, kein Signal messbar. Des Weiteren scheint es zunächst auch keine größeren Einlagerungen in das Xylem des Blattstängels zu geben, wie es bereits bei Iod der Fall war. Wird das Xylem jedoch genauer betrachtet (Abbildung 37c), so fällt auf, dass es deutliche Konzentrationshotspots gibt. Diese liegen vor allem im Bereich der Transportkanäle, die für den Wasser- und somit auch Nährstofftransport verantwortlich sind. Ein ganz ähnliches Bild ergibt sich für den Blattstängel der Erbse (Abbildung 37e). Auch hier wird der Großteil des Signals im Bereich des Parenchyms und der Epidermis gemessen, während im Xylem einzelne Hotspots erkennbar sind, die sich direkt in den Leitungsbahnen befinden (Abbildung 37f).

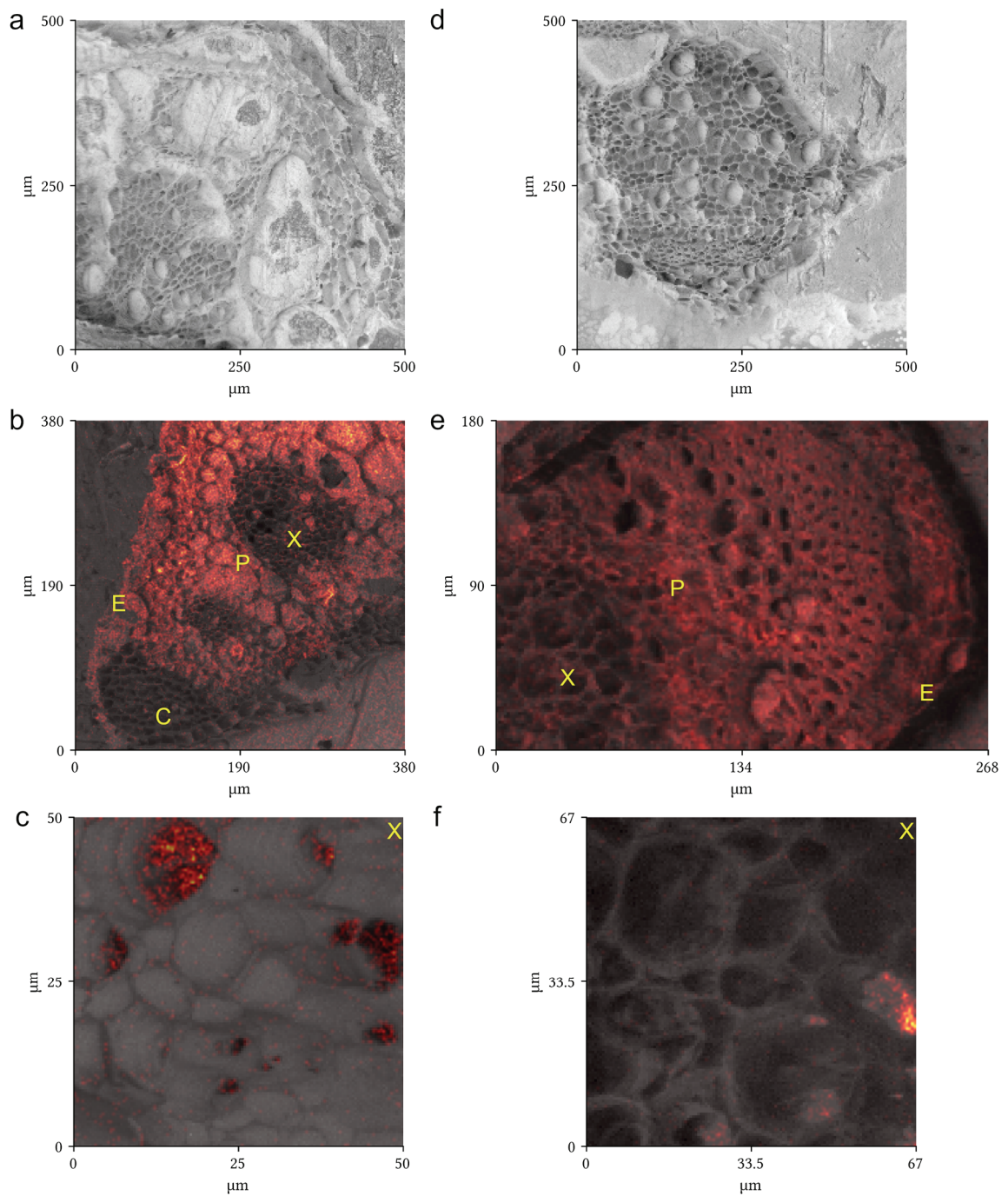


Abbildung 37 Abbildung des Ionensignals von Perrhenat in der Wurzel und dem Stiel einer Karotte (links) und einer Erbse (rechts). Die dazugehörigen Massenspektren sind in Abbildung 46 im Anhang abgebildet. Das Perrhenat-Signal ist in Rot dargestellt. C: Collenchym, E: Epidermis, P: Parenchym, X: Xylem¹⁰⁶

Aufgrund der Handhabung im Labor, als auch zum Schutz der Pflanze vor möglichen radiologischen Schäden, musste die Konzentration des $^{99}\text{TcO}_4^-$ -Tracers ($3 \mu\text{mol L}^{-1}$) um mehr als drei Größenordnungen niedriger gewählt werden als die der KI^- - und ReO_4^- -Tracerlösung

(10 mmol L⁻¹). Vergleichbare Untersuchungen mit der SIMS, zur Bestimmung verschiedener Elemente wie Gadolinium, Yttrium, Rubidium oder Caesium in Pflanzenproben, verwendeten Tracerkonzentrationen im Bereich von 30 µmol L⁻¹ bis 10 mmol L⁻¹.^{113,114} Die in diesem Versuch eingesetzte Konzentration liegt also um eine bis vier Größenordnungen niedriger. Daher konnte ⁹⁹Tc in den Pflanzenproben nicht mittels SIMS bestimmt werden, sondern musste mit der rL-SNMS gemessen werden, um derart niedrige Konzentrationen erfassen zu können. Wie bei den Untersuchungen mit ReO₄⁻ - Tracer konnte auch für ⁹⁹Tc kein Signal aus den Wurzeln erhalten werden. Daher wurden die Messungen auf den Blattstängel der Erbse und der Karotte beschränkt.

In Abbildung 38 sind die gemessenen Querschnitte der Blattstängel einer Karotte und einer Erbse dargestellt. Wird zunächst der Blattstängel der Karotte betrachtet und dieser mit den Messungen der Rheniumverteilung in demselben Querschnitt (Abbildung 37b) verglichen, so wird deutlich, dass Rhenium und Technetium derselben Verteilung folgen. So zeigt auch ⁹⁹Tc eine Akkumulation um das Xylem herum, im Bereich des Parenchyms und in der Epidermis. Im Unterschied zu den Rheniummessungen wird für ⁹⁹Tc jedoch auch ein geringes Signal aus dem Collenchym erhalten. Des Weiteren sind keine derart deutlichen Konzentrationshotspots im Xylem bzw. den Transportkanälen erkennbar wie im Fall von Rhenium. Um ein genaueres Bild über den Transport zu erhalten, wurde ein 50 x 50 µm großer Ausschnitt aus dem Randbereich des Xylems im Übergang zum Parenchym untersucht (Abbildung 38b). Wird dieser Ausschnitt mit dem der Rheniummessung verglichen, so fällt zunächst auf, dass der Großteil des ⁹⁹Tc - Signals aus den Zellwänden stammt und nicht aus dem intrazellulären Raum. Auch ein Konzentrationshotspot in den Transportkanälen des Xylems kann für ⁹⁹Tc nicht beobachtet werden. Eine weitere Besonderheit ist die erhöhte Konzentration im Bereich des Parenchyms, die bei den Rheniummessungen nicht zu beobachten ist. Im Allgemeinen scheint es so, als wäre die Konzentrationsverteilung von ⁹⁹Tc deutlich lokaler begrenzt. Dies stünde wiederum im deutlichen Widerspruch zu allen bisherigen Ergebnissen, die zeigten, dass Rhenium sich als Homolog zu Technetium verhält.¹⁰³ Beim Vergleich der Ergebnisse aus SIMS und rL - SNMS - Messungen gibt es einige Punkte zu beachten, die zu solchen, auf den ersten Blick, unterschiedlichen Ergebnissen führen können. Wenn der Primärionenstrahl auf die Probe trifft und von der Oberfläche verschiedene Moleküle abspaltet, bleiben diese zum Teil vollständig erhalten oder aber werden atomisiert. Während der SIMS Messung werden alle diese abspalteten Produkte extrahiert und detektiert. Im Fall der Rheniummessung

wurde dann im Massenspektrum jedoch nur das $^{185/187}\text{ReO}_4^-$ - Signal analysiert. Im Gegensatz dazu werden bei der rL - SNMS nur abgesputterte Tc - Atome nachionisiert und keine Tc - Komplexe oder Tc - Oxide. Werden durch den Primärionenstrahl also Tc - Atome aus in der Pflanze gebildeten Komplexen abgesputtert, so werden diese anschließend resonant angeregt, nachionisiert und gemessen. Somit können bei der rL - SNMS unter geeigneten Bedingungen die ^{99}Tc - Atome aus verschiedenen Spezies stammen, während bei der SIMS nur eine Spezies betrachtet wird. Aus der Literatur ist bekannt, dass Technetium, und somit auch Rhenium, in Pflanzen Komplexe mit Zitronensäure oder Cystein bilden kann.^{115,116} Der Beitrag der Perotechnetat - Fraktion zum Gesamtionenbild in der rL - SNMS ist somit beispielsweise deutlich geringer als im Fall der SIMS Messungen, in der nur Perrhenat betrachtet wurde. Des Weiteren wurde bereits gezeigt, dass es sich bei der transportierten Spezies im Xylem um TcO_4^- handelt und im Fall der Rheniummessung somit um ReO_4^- .¹¹⁵⁻¹¹⁷ Daher sind die leichten Unterschiede der Ionenbilder, vor allem im Bereich des Xylems und der Transportkanäle, von Rhenium und Technetium vermutlich eher auf diese technischen Unterschiede zurückzuführen als auf unterschiedliche Transportprozesse innerhalb der Pflanze.

Bei der Untersuchung des Querschnittes der Erbse (Abbildung 38d) wird jedoch wieder deutlich, dass die Verteilung der ^{99}Tc - Konzentration der des ReO_4^- ähnelt (Abbildung 37e). Vor allem um das Xylem, im Parenchym und in der Epidermis lässt sich ein erhöhtes Signal feststellen. Auch hier scheint die Verteilung auf einzelne Zellen konzentriert zu sein und nicht großflächig über die gesamten zellulären Strukturen hinweg vorzuliegen. Um den Transport genauer beurteilen zu können, wurde im Folgenden eine Vergrößerung ($77 \times 77 \mu\text{m}$) aus dem Bereich des Xylems untersucht (Abbildung 38e). Dabei fällt auf, dass der Großteil des Signals in den Zellwänden gemessen wird und nicht in den Transportkanälen. In diesem Bereich ist nur ein sehr schwaches und diffuses Signal erkennbar. Neben dem Xylem wurde ebenfalls der Bereich der Epidermis genauer untersucht (Abbildung 38f). Hier war es möglich, die Vergrößerung so zu wählen, dass eine einzelne Epidermiszelle mit einem Durchmesser von etwa $30 \mu\text{m}$ aufgelöst werden konnte. Dabei ist deutlich erkennbar, dass das erhaltene ^{99}Tc - Signal sowohl von innerhalb als auch außerhalb der Zelle stammt.

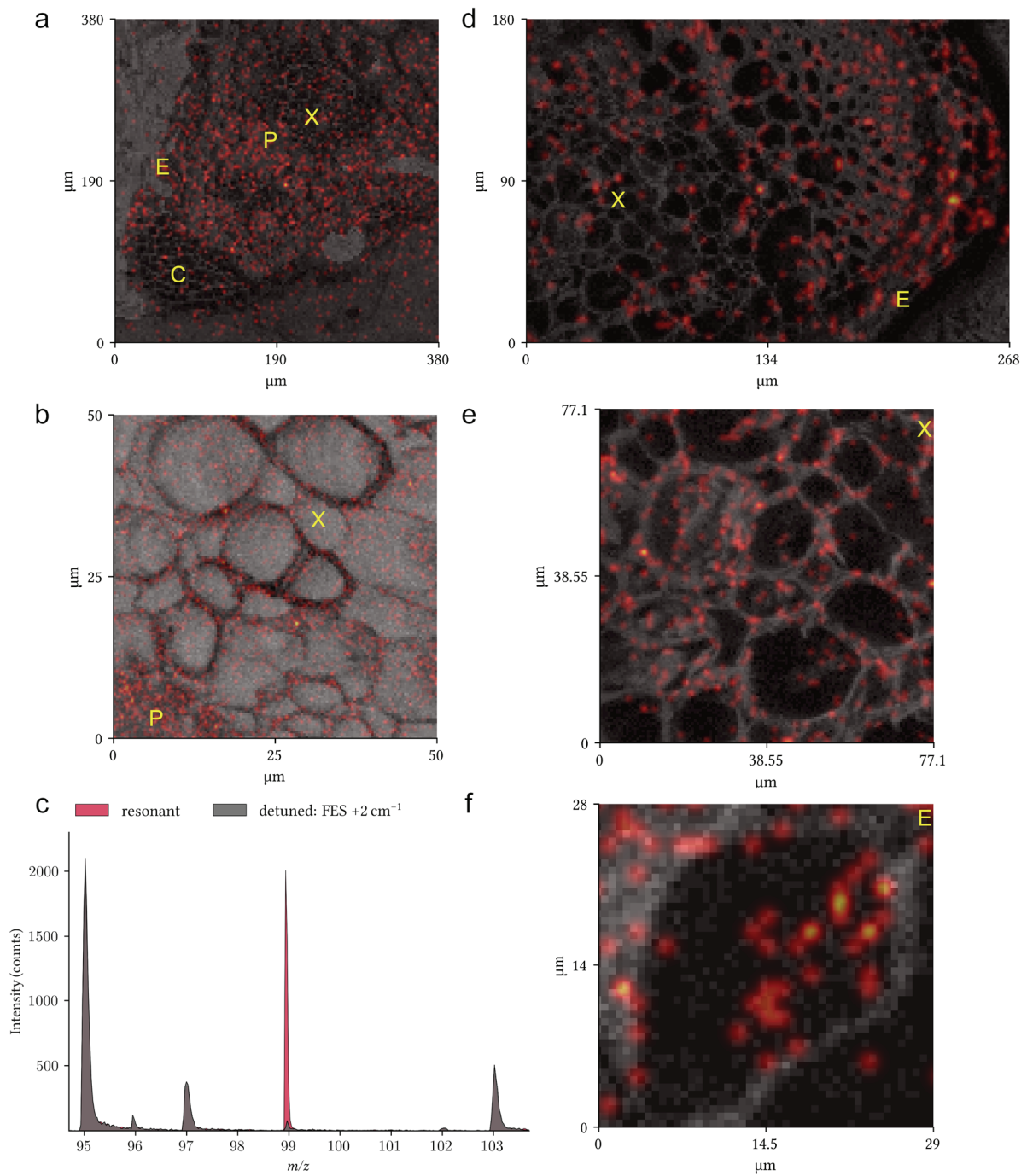


Abbildung 38 Abbildung des resonanten ^{99}Tc -Signals im Blattstängel (a), dem Xylem des Blattstängels (b) und dem Massenspektrum (c) des Blattstängels einer Karotte, sowie dem Blattstängel (d), dem Xylem des Blattstängels (e) und einer Epidermiszelle (f) der Erbse. Die dazugehörigen Massenspektren sind in Abbildung 47 im Anhang abgebildet. Das Pertechnat-Signal ist in Rot dargestellt. C: Collenchym, E: Epidermis, P: Parenchym, X: Xylem¹⁰⁶

3.3.4 Untersuchung der Spezies nach der Pflanzenaufnahme

Für ein vollständiges Bild der Pflanzenaufnahme von ^{99}Tc ist es wichtig, neben der Fragestellung, wohin und wie schnell ^{99}Tc in Pflanzen transportiert und eingelagert wird, zu bestimmen, in welcher chemischen Form ^{99}Tc in der Pflanze gebunden wird. So übt die Spezies unter Umständen auch einen Einfluss auf die Messmethoden aus und kann teilweise zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Daher wurde in für diese Arbeit angepassten Extraktionsversuchen nach Shi *et al.* die Speziesverteilung von ^{99}Tc in der Frucht und dem Blatt einer Karottenpflanze bestimmt.¹¹⁸

3.3.4.1 Durchführung

Für die Bestimmung der Spezies wurde eine Karotte (*Daucus carota* ‚Adelaide‘) nach der in Kapitel 3.3.1.1 beschriebenen Methode in RefeSol 03G herangezogen. Diese wurde mit 18 kBq einer $^{99}\text{TcO}_4^-$ -Lösung getracert und nach einem Monat geerntet. Die Pflanze wurde von Bodenrückständen befreit und in Pfahlwurzel (‚essbarer Anteil‘) und Blatt aufgeteilt und zerkleinert. Das Extraktionsschema bestand aus insgesamt sieben Schritten, denen definierte ^{99}Tc -Fraktionen zugeordnet werden konnten. Das Extraktionsschema ist in Abbildung 39 dargestellt.

Im ersten Schritt wurden die mit einem Messer zerkleinerten Pfahlwurzel- und Blattproben mit 30 mL Aceton in ein Zentrifugenröhrchen gegeben und für 4 h geschüttelt. Überstand und Pflanzenrückstände wurden anschließend durch Zentrifugieren voneinander getrennt und der Überstand, welcher der *Pigment*-Fraktion zuzuordnen ist, wurde abgenommen. Der Rückstand wurde mit 30 mL einer tris-HCl nach gleichem Schema für 4 h behandelt. Der daraus resultierende Überstand wurde bis zu einer Sättigung von etwa 95 % mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ versetzt. Das Salz wurde anschließend abfiltriert und der Rückstand auf eine TEVA - Kartusche gegeben und mit 20 mL einer $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ gespült. Anschließend wurde mit 20 mL einer $8 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ das auf der Kartusche zurückgehaltene ^{99}Tc eluiert. Das Eluat entsprach der *wasserlöslichen* Fraktion. Der Rückstand nach der Behandlung mit tris-HCl wurde mit 30 mL einer $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$, die zuvor auf $60 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt wurde, für 4 h behandelt. Der Überstand, nach Zentrifugieren, stellte die *säurelösliche* Fraktion dar. Der Rückstand wurde mit 30 mL einer $0,3 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung für 4 h ausgelaugt. Der daraus resultierende Überstand entsprach der *alkalilöslichen* Fraktion. Der Rückstand nach der Behandlung mit Na_2CO_3 wurde

mit 30 mL einer $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH-Lösung, die zuvor auf $60 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt war, für 4 h geschüttelt. Der Überstand wurde ebenfalls der *alkalilöslichen* Fraktion zugeordnet, während der Rückstand der *Cellulose* - Fraktion entsprach.

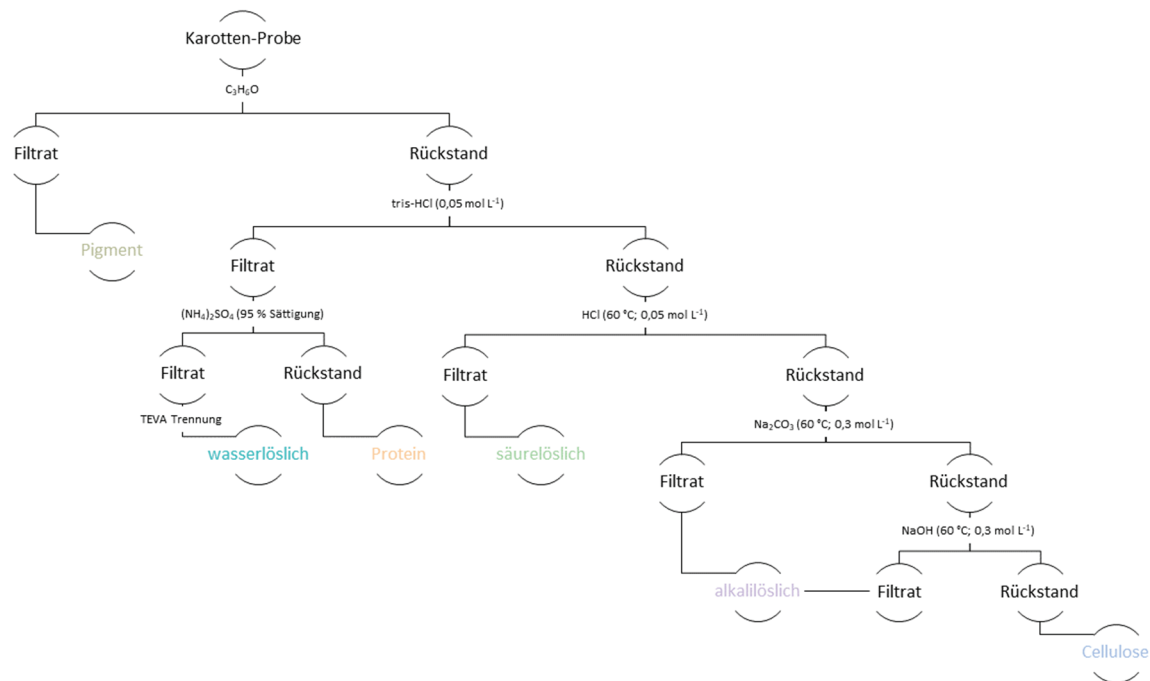


Abbildung 39 Extraktionsschema nach Shi et al. (2016), das für die hier durchgeführte Speziesextraktion aus der Pfahlwurzel und dem Blatt einer Karotte angepasst wurde.¹¹⁸

Für die Messung mittels ICP - MS wurden alle Proben einem Mikrowellenaufschluss und anschließender Trennung über TEVA - Kartuschen unterzogen. Die genaue Durchführung hierfür ist in Kapitel 3 beschrieben.

3.3.4.2 Ergebnisse

Bei der Untersuchung der Spezies bzw. der gebundenen ^{99}Tc - Fraktionen in der Karotte wurde zwischen der Pfahlwurzel und dem Blatt unterschieden. In Abbildung 40 sind die Fraktionen nach ihrem Anteil an der Gesamtkonzentration in der Pfahlwurzel dargestellt. Den größten Anteil stellt die an Pigment gebundene Fraktion mit $50,92 \pm 0,63 \%$ dar. Die weiteren Hauptfraktionen sind die alkali- ($18,37 \pm 0,19 \%$), wasser- ($12,57 \pm 0,09 \%$) und säurelösliche ($8,07 \pm 0,11 \%$) Fraktion sowie an Cellulose gebundenes ^{99}Tc mit $9,92 \pm 0,07 \%$. Die Protein - Fraktion liegt mit $0,14 \pm 0,01 \%$ um ein bis zwei Größenordnungen niedriger.

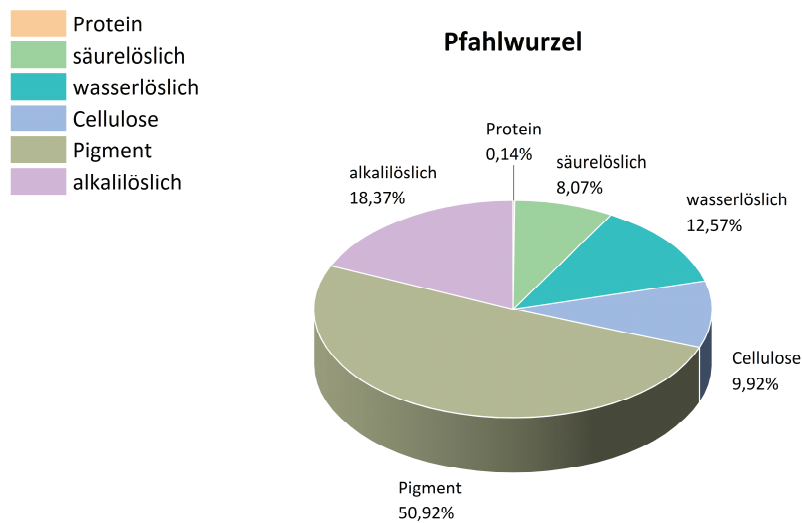


Abbildung 40 Prozentuale Verteilung der Fraktionen, an die ^{99}Tc in der Pfahlwurzel gebunden ist. Aus Extraktionsversuchen nach Shi *et al.* (2016).¹¹⁸ Die dazugehörigen Daten sind in Tabelle 15 im Anhang aufgelistet.

Wird die Speziesverteilung der Frucht mit der des Blattes verglichen, die in Abbildung 41 gezeigt ist, wird deutlich, dass es einige Unterschiede bei den Anteilen der einzelnen Fraktionen gibt. So liegt die Pigment - Fraktion im Blatt bei nur $2,26 \pm 0,02$ % und ist vor der Protein - Fraktion, mit nur $0,05 \pm 1,4 \cdot 10^{-3}$ %, die zweitniedrigste Fraktion am Gesamtanteil. Die höchste ^{99}Tc - Konzentration wird im Blatt in der alkalilöslichen Fraktion gefunden mit einem Anteil von $58,39 \pm 0,20$ %. Die säure- und wasserlösliche Fraktion liegen mit $16,6 \pm 0,05$ % und $8,04 \pm 0,05$ % in einem ähnlichen Bereich wie in der Frucht zuvor. Die Cellulose - Fraktion erreicht einen Anteil von $14,66 \pm 0,11$ %.

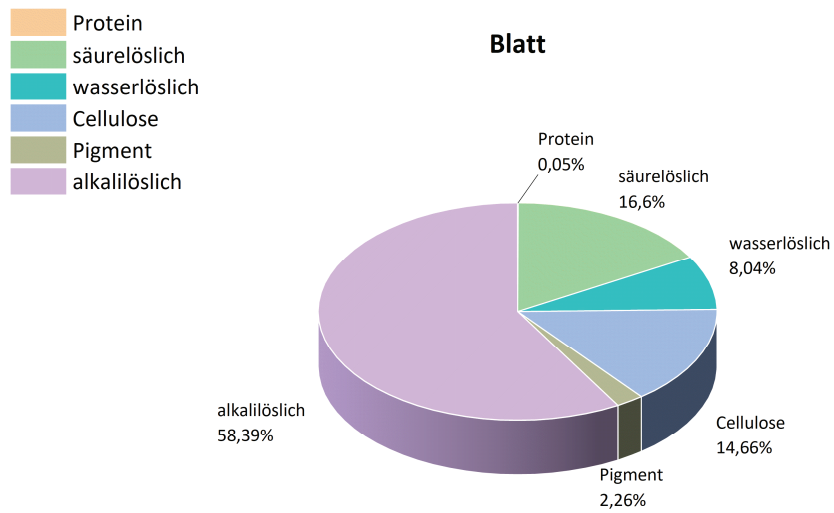


Abbildung 41 Prozentuale Verteilung der Fraktionen, an die ^{99}Tc im Blatt gebunden ist. Aus Extraktionsversuchen nach Shi *et al.* (2016).¹¹⁸ Die dazugehörigen Daten sind in Tabelle 15 im Anhang aufgelistet.

4 Interpretation

Nachdem in den Kapiteln 3.1 bis 3.3 die Arbeiten und deren Ergebnisse zum Sorptions- und Transferverhalten von ^{99}Tc im System Boden - Pflanze sowie die dazugehörige Spezies- und Konzentrationsverteilung innerhalb der Pflanzen beschrieben wurden, sollen diese Daten im folgenden Kapitel interpretiert und untereinander verglichen werden. Des Weiteren sollen die Daten im Zusammenhang mit Literaturdaten reflektiert werden.

4.1 Sorptionsverhalten von ^{99}Tc an Referenzböden

In Abschnitt 3.1.1 konnte bereits gezeigt werden, dass die K_d -Werte für ^{99}Tc für alle vier RefeSols stets unter $K_d < 24 \text{ L kg}^{-1}$ und ab $c(^{99}\text{TcO}_4^-) = 61,3 \text{ nmol L}^{-1}$ sogar unterhalb $K_d \leq 1 \text{ L kg}^{-1}$ liegen. Da der K_d -Wert als Maß für die Sorption gilt, bedeuten niedrige K_d -Werte eine geringe Sorption. Im Vergleich zu anderen endlagerrelevanten Nukliden zeigt ^{99}Tc eine äußerst geringe Sorption. So liegen die K_d -Werte von Iod um eine, die von Americium und Plutonium um bis zu vier Größenordnungen über denen von ^{99}Tc .¹² Werden die Ergebnisse mit Literaturdaten der IAEA für ^{99}Tc ($1,0 \cdot 10^{-2} < K_{d,\text{lit}} / \text{L kg}^{-1} < 1,1 \cdot 10^1$) in den Zusammenhang gesetzt, so wird deutlich, dass die hier ermittelten K_d -Werte ($6,05 \cdot 10^{-2} < K_{d,\text{exp}} / \text{L kg}^{-1} < 2,36 \cdot 10^1$) im Bereich der Referenzangaben liegen, mit Ausnahme des K_d -Wertes für RefeSol 03G ($K_d = 23,61 \text{ L kg}^{-1}$) bei einer Konzentration von $c(^{99}\text{TcO}_4^-) = 1,5 \text{ nmol L}^{-1}$, der in dieser Arbeit um einen Faktor zwei höher liegt.^{12,119}

Die Batch-Experimente können jedoch nur als erste Abschätzung des Sorptionsverhaltens von ^{99}Tc an die vier RefeSols dienen. In der Literatur wurde beschrieben, dass es bei der Bestimmung von K_d -Werten durch Batch- und Säulen-Experimente im Vergleich zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen kann. So konnte gezeigt werden, dass die K_d -Werte mit steigendem Boden-zu-Volumen-Verhältnis abnehmen.¹²⁰ Generell wird beobachtet, dass Sorptionseffekte in dynamischen Systemen, wie den Säulen-Experimenten, geringer ausfallen als in Batch-Experimenten.^{120,121} Daher ist es äußerst schwierig, nur auf der Grundlage von Batch-Experimenten, die zur Bestimmung des K_d -Wertes dienen, das Sorptionsverhalten von ^{99}Tc im Detail zu beurteilen. Daher wurden, ergänzend zu den Batch-Experimenten, ebenfalls Versuche mit RefeSol gefüllten Säulen durchgeführt.

Die Säulen - Versuche zeigen, wie in Abschnitt 3.1.2 detailliert beschrieben, dass sich, analog zu den Batch - Experimenten, auch in diesem Fall die größte Sorption für RefeSol 03G beobachten lässt. So sind nach drei Wochen Laufzeit rund 96 % des eingesetzten Tracers am RefeSol 03G sorbiert bzw. immobilisiert. Für die anderen RefeSols wurden lediglich zwischen 12,2 - 18,5 % der eingesetzten Tracermenge im Boden wiedergefunden. Der größte Teil wurde aus den Säulen mit dem eluierten Bodenwasser wieder herausgespült.

Der $^{99}\text{TcO}_4^-$ - Tracer, der für die Versuche verwendet wurde, zeigt somit vor allem bei den RefeSols mit höherem Sandanteil geringere Sorptionseffekte. Dies liegt an der geringen Retention von Pertechetat an mineralische Bodenbestandteile, was oftmals sogar reversibel ist.^{34,122} Eine direkte Sorption von $^{99}\text{TcO}_4^-$ an mineralische Phasen wird in der Literatur kaum beschrieben.¹²³⁻¹²⁵ Dies ist besonders bei den RefeSols 01A und 04A zu beobachten. RefeSol 01A (Sandanteil von 74,8 %) und RefeSol 04A (Sandanteil von 83,8 %) sind die beiden Böden mit dem höchsten Sandanteil in diesem Experiment. Gleichzeitig besitzen sie mit einem Anteil von 4,5 % (RefeSol 01A) und 5,6 % (RefeSol 04A) die geringsten Tonbestandteile der vier RefeSols.

Im Fall von RefeSol 02A ist der Sandgehalt mit 6,2 % deutlich geringer, jedoch ist der Tongehalt mit 14,6 % gegenüber RefeSol 01A und 04A erhöht. Der Tongehalt für RefeSol 03G liegt mit 20,5 % noch einmal deutlich höher. In mehreren Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Sorption von ^{99}Tc in tonhaltigen Böden deutlich stärker ist als in sandigen Böden.^{34,122} Da Tonminerale oftmals strukturelles Eisen enthalten, welches Tc(VII) zu Tc(IV) reduzieren kann, das wiederum als Kation in den Tonschichten eingelagert wird, begünstigt ein hoher Tongehalt die Sorption von ^{99}Tc . Besonders deutlich wird dieser reduzierende Effekt, wenn ^{99}Tc anfänglich, wie in diesem Experiment, in der Oxidationsstufe +VII vorliegt.^{60,126} Eine weitere Eigenschaft des RefeSol 03G, der hohe Anteil organischen Materials, begünstigt ebenfalls die Sorption von ^{99}Tc . RefeSol 03G weist mit 7,3 % einen mehr als viermal so hohen Gehalt an organischer Substanz im Vergleich zu den anderen Böden auf. Neben natürlich vorkommenden Bakterien wie *Geobacter metallireducens* oder *Shewanella putrefaciens*, treten in organikreichen und gedüngten Böden (wie im Fall des RefeSol 03G) auch *Escherichia coli* Bakterien auf. In mehreren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass diese Bakterien Tc(VII) zu Tc(IV) reduzieren können. Eine Reduktion des Tc(VII) kann entweder durch eine direkte enzymatische Reduktion erfolgen oder durch die enzymatische Reduktion von Eisen(hydr)oxiden hin zu gelösten $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ - Ionen oder Mineralen, die Fe(II) - Ionen enthalten,

welche wiederum Tc(VII) reduzieren können. Das daraus entstandene Tc(IV) kann wiederum Präzipitate ausbilden oder als Kation in Tonminerale eingelagert werden.¹²⁶⁻¹³¹

4.2 Migration und Speziation von ⁹⁹Tc im Lysimeter

Um das Sorptionsverhalten von ⁹⁹Tc im RefeSol 01A genauer beurteilen zu können, wurde ein Lysimeter - Experiment durchgeführt. Die in dieser Arbeit durchgeführten Lysimeter - Experimente besitzen gegenüber den Säulen - Experimenten mehrere Vorteile. Durch einen geeigneten Versuchsaufbau ist es möglich, den Wasserspiegel im Lysimeter konstant zu halten. Somit ist, anders als in den verwendeten Durchflusssäulen, lediglich der untere Bereich des Bodenkörpers wassergesättigt. Dadurch ist es möglich, den wasserungesättigten Bereich eines realen Oberbodens besser abzubilden. Des Weiteren wurden die Lysimeter mit deutlich längeren Laufzeiten betrieben und zusätzlich mit Messsonden ausgestattet, die eine konstante Datenpunktaufnahme verschiedener Parameter, wie pH -Wert und Redoxpotential, möglich machten. Aus diesen Daten lässt sich ein deutlich genaueres Bild der Bedingungen im RefeSol 01A gewinnen.

Die in diesem Experiment aufgenommenen Langzeitdaten stammen aus einer Versuchsdauer von 554 Tagen aus drei verschiedenen Tiefen im Lysimeter. Der zum Versuchsende gemessene pH - Wert liegt für alle drei Tiefen in einem neutralen Bereich von pH = 7,1 - 7,3. Beim Redoxpotential zeigen sich hingegen deutliche Unterschiede. Während die oberflächennahe Tiefe 1 Eh - Werte im oxidierenden Bereich liefert, liegt das Redoxpotential in Tiefe 2.1 im stark reduzierenden Bereich und Tiefe 2.2 eher im oxidierenden Bereich. In Tiefe 3 hat sich ein Redoxpotential ausgebildet, welches ebenfalls im aeroben und somit oxidierenden Bereich liegt.

In Abbildung 27 in Kapitel 3.2.2 ist die Migration von ⁹⁹Tc im Porenwasser über die drei Tiefen im Lysimeter dargestellt. Dabei zeigt sich, dass in Tiefe 3 etwa 88 Tage nach der Tracerzugabe die maximale Aktivitätskonzentration messbar ist und diese im Anschluss immer weiter absinkt und nach 554 Tagen Gesamtlaufzeit die niedrigste Konzentration von allen drei Tiefen aufweist. In Tiefe 1 und 2 ist erst nach der Hälfte der Versuchsdauer im Anschluss an die Tracerzugabe ⁹⁹Tc messbar. Beim Vergleich der Tiefen 1 und 2 ist auffällig, dass in Tiefe 1 nach 472 Tagen ⁹⁹Tc messbar ist, während dies in Tiefe 2 nicht der Fall ist. Da Tiefe 2 jedoch unter Tiefe 1 liegt, wäre zu erwarten gewesen, dass der ⁹⁹Tc -Tracer zunächst im mittleren

Messpunkt und danach am obersten Messpunkt nachweisbar ist. Dass in Tiefe 1 also vorher bereits ^{99}Tc messbar war, kann nur durch die Ausbildung bevorzugter Transportwege aufgrund von Heterogenitäten innerhalb des Lysimeters erklärt werden. Liegen solche Inhomogenitäten vor, so kann es zu einer schnellen Migration des Tracers von unteren Schichten hin zu höheren kommen. Da es sich bei den Saugkerzen um eine lokal sehr begrenzte Art der Beprobung handelt, können sich Inhomogenitäten im Porensystem besonders stark auswirken. Sofern sich solche bevorzugten Fließwege beispielsweise an der gegenüberliegenden Seite der Saugkerze in Tiefe 2 ausbilden, aber schräg durch die Bodenschicht verlaufen, kann es dazu kommen, dass die Tracerfront Tiefe 1 scheinbar vor Tiefe 2 erreicht, da diese Inhomogenität messtechnisch nicht erfasst werden kann.

Werden die Absolutwerte der gemessenen maximalen Aktivitätskonzentration im Porenwasser der einzelnen Tiefen miteinander verglichen, wird deutlich, dass die Konzentration von unten nach oben im Lysimeter abnimmt. In Tiefe 3 ist die Aktivitätskonzentration in etwa doppelt so hoch wie in Tiefe 2, deren Konzentration wiederum knapp 1,5 Mal so hoch ist wie die der Tiefe 1. Somit liegt ein Gradient der ^{99}Tc -Konzentration innerhalb des Lysimeters vor. Dieser ist darauf zurückzuführen, dass die gesamte Aktivität als Puls hinzugegeben wurde und sich dann als eine Art punktförmiger Quellterm vom Eintrittsort in alle Richtungen des Lysimeters verteilt. Dabei wird ein Teil des eingesetzten ^{99}Tc vor allem über kapillaren Aufstieg nach oben transportiert. Auf diesem Weg entscheidet das Sorptions- und Migrationsverhalten im Allgemeinen darüber, wie hoch die gemessene Aktivitätskonzentration in den einzelnen Tiefen ist. Da die Aktivitätskonzentration im Porenwasser von unten nach oben abnimmt, deutet dies auf eine Immobilisierung von ^{99}Tc hin. Daher ist eine reine Betrachtung des Porenwassers nicht ausreichend, sondern muss um eine Bestimmung der ^{99}Tc -Verteilung im Boden ergänzt werden.

Die Aktivitätsverteilung im Bodenprofil des Lysimeters ist in Abbildung 28 zu sehen. Dabei wird deutlich, dass die Aktivitätskonzentration nach der untersten Schicht zunächst leicht absinkt und im Bereich der obersten drei Schichten stark zunimmt. Die maximale Aktivitätskonzentration wird in einer Tiefe von 8 - 12 cm gemessen. Ein Anstieg der Aktivität in den obersten Bodenschichten könnte dadurch erklärt werden, dass es durch den erneuten Wechsel der Redoxbedingungen hin zu oxidierenden Verhältnissen von $E_h > 300$ mV zu einer Remobilisierung des in Tiefe 2 immobilisierten ^{99}Tc kommt und dieses anschließend dem Kapillaraufstieg folgend in höhere Bereiche migriert. Dazu müsste das eigentlich immobile

Tc(IV) jedoch aus dem reduzierenden Bereich des Lysimeters heraus migrieren. Auch wenn vielfach gezeigt wurde, dass Tc(IV) so gut wie keine Migration aufweist, konnte in anderen Studien hingegen selbst unter wassergesättigten Bedingungen eine geringe Mobilität von Tc(IV) beobachtet werden. Vor allem in Kombination mit Humin (HS)- bzw. Fulvosäuren (FS) kann es zur Erhöhung der Mobilität von Tc(IV) kommen.^{132,133} Ob in diesem Zusammenhang ein kolloidaler Transport von Tc - HS/FS - Komplexen die Mobilität erhöht, konnte in den Studien nicht eindeutig geklärt werden. Einige Studien beschreiben einen Zusammenhang zwischen der Migration von Tc(IV) und HS¹³⁴⁻¹³⁶, während in anderen Untersuchungen keine erhöhte Mobilität von Tc(IV) bei Anwesenheit von HS nachgewiesen wurde.^{136,137} Auch in Bezug auf mögliche Komplezierungsreaktionen und daraus resultierenden Ligandenverhältnissen sind keine eindeutigen Literaturdaten bekannt.^{136,138,139}

Andere Studien belegten jedoch, dass unter reduzierenden Bedingungen sowohl Humin- als auch Fulvosäuren die ligandengeforderte Auflösung von Tc(IV) - Verbindungen, aufgrund ihrer Fähigkeiten zur Metallkomplex- und Chelatbildung, verstärken.^{34,48,140} Unter oxidierenden Bedingungen wiederum können Humin- und Fulvosäuren als Elektronenakzeptor dienen und dadurch die Oxidation von Tc(IV) über intramolekularen Elektronentransfer beschleunigen.⁵⁴ So konnte gezeigt werden, dass sich die Löslichkeit von ⁹⁹Tc aus dem Boden von 4 % auf 20 % erhöhte, wenn wassergesättigte, anaerobe Bodenbereiche austrocknen und sich aerobe Bedingungen einstellen.¹³³ Da sich in dem hier vorliegenden Versuchsaufbau zeigte, dass der wassergesättigte Bereich aufgrund der Bedingungen im Labor um einige Zentimeter schwankte, ist es also denkbar, dass es aus dem reduzierenden Bereich heraus zu einer Migration von Tc(IV) kommt. Die dadurch ermöglichte Migration in Bereiche, die nicht wassergesättigt sind und unter höherem Sauerstoffeinfluss stehen, kann letztendlich zu einer Oxidation von Tc(IV) zu Tc(VII) führen, welches wiederum in der Extraktion und im Porenwasser der Tiefe 1 gefunden wird. In Abbildung 42 ist eine Seitenansicht des Lysimeters abgebildet, in dem deutlich zu erkennen ist, dass sich im Bereich zwischen Tiefe 1 und Tiefe 2 verschiedene Horizonte ausgebildet haben. In der linken Abbildung ist sehr deutlich zu beobachten, dass diese Horizonte nicht waagrecht im Lysimeter verlaufen, sondern in ihrer Tiefe variieren. Dies ist auf einen unterschiedlich hohen bzw. auch einen schwankenden Grundwasserpegel zurückzuführen, was die zuvor beschriebene Migration des eigentlich immobilen Tc(IV) erklären kann. Des Weiteren ist in der rechten Abbildung vor allem im Bereich der Redoxsonde in Tiefe 2 eine deutliche

Ablagerung zu erkennen, die bei der danebenliegenden Sonde nicht zu beobachten ist. Dies bestätigt noch einmal die vorliegenden Inhomogenitäten im Lysimeter. Allerdings lassen die Aufnahmen von außen keine Rückschlüsse auf die Verteilung innerhalb der Lysimeter zu. So ist es möglich, dass die außen zu beobachtenden Effekte hauptsächlich durch Randeffekte zustande kommen und der Verlauf der Horizonte innerhalb des Lysimeters deutlich anders ist. Hierfür wäre es zukünftig interessant, die Bodenschichten im Lysimeter abzutragen und den Verlauf im Inneren zu beurteilen. Außerdem wäre es in diesem Zusammenhang auch möglich, Proben von den Ausfällungshorizonten zu nehmen und diese auf ihre Zusammensetzung zu untersuchen.



Abbildung 42 Seitenansicht des Lysimeters mit Blick auf Tiefe 1 und Tiefe 2. Im Bereich oberhalb der Tiefe 2 sind deutliche Ablagerungen zu erkennen, die aufgrund ihrer Verteilung auf einen schwankenden Wasserspiegel schließen lassen.

Außerdem scheint sich auch in diesem Versuchsteil die Beobachtung starker Inhomogenitäten, wie im Absatz zuvor beschrieben, zu bestätigen. Dies könnte auch eine mögliche Erklärung für die große Abweichung der Eh - Werte in Tiefe 2 sein, da die Werte an zwei unterschiedlichen Stellen gemessen wurden und sich somit jeweils unterschiedliche Bedingungen ausgebildet haben können. Des Weiteren konnte im Porenwasser der Tiefe 1 wenige Tage früher ^{99}Tc nachgewiesen werden als in dem darunterliegenden Abschnitt.

Generell muss bei der Bestimmung der ^{99}Tc - Aktivitätskonzentration im Bohrkern beachtet werden, dass aufgrund der Probenvorbereitung nicht nur das am Boden gebundene ^{99}Tc

bestimmt wird, sondern auch das in dieser Schicht noch vorhandene Porenwasser. Befindet sich ein großer Anteil des eingesetzten Tracers der mobilen Fraktion im Porenwasser, wird dieser bei der Messung der Bodenschicht mitbestimmt und der insgesamt bestimmten Aktivitätskonzentration der gesamten Bodenschicht zugeordnet. Dadurch kann es zu einer Überschätzung der immobilen Fraktion, die am Boden sorbiert ist, kommen.

Um das Sorptions- und Migrationsverhalten von ^{99}Tc abschließend beurteilen zu können, ist es nötig, genauere Kenntnis über die Oxidationsstufe bzw. Spezies des eingesetzten Tracers im Lysimeter zu erlangen. Dabei ist vor allem die Änderung der Spezies über die drei untersuchten Tiefen von Interesse, da diese im Zusammenhang mit dem dort vorherrschenden Redoxpotential steht. Außerdem besteht eine direkte Beziehung zwischen der Spezies und dem Sorptionsverhalten. Da eine direkte Messung der Spezies in den drei Tiefen des Lysimeters nicht möglich war, wurden diese über Modellrechnungen auf Grundlage der Langzeitdaten bestimmt. Die Daten aus der Modellierung zeigen vor allem zwei Oxidationsstufen von ^{99}Tc über die drei Tiefen verteilt. In der untersten Tiefe dominiert vor allem die Oxidationsstufe +VII, in der ^{99}Tc in Form des Pertechnetat - Anions ($^{99}\text{TcO}_4^-$) vorliegt. In Tiefe 2 muss aufgrund der unterschiedlichen Eh - Werte zwischen Höhe 2.1 und 2.2 unterschieden werden. In Tiefe 2.2 ist ebenfalls die Oxidationsstufe +VII die Hauptspezies, während in Tiefe 2.1 unter reduzierenden Bedingungen die Oxidationsstufe +IV dominiert. Diese Oxidationsstufe setzt sich aus mehr als einer chemischen Form zusammen im Gegensatz zur Oxidationsstufe +VII. So bildet das ungeladene Technetiumdioxid ($\text{TcO}(\text{OH})_2$) zusammen mit an Fulvosäuren gebundenem Technetiumdioxid mit 99,9 % fast ausschließlich die Oxidationsstufe +IV. Zu beachten ist hierbei jedoch, dass die Konzentration an Fulvosäuren, die zur Modellierung nötig ist, nicht direkt gemessen werden konnte, sondern aus den DOC - Gehalten bestimmt wurde (38 % des DOC - Gehalts).^{141,142} Mit einem Anteil von 0,1 % stellen die Kationen $\text{TcO}(\text{OH})^+$ und TcO^{2+} sowie das Anion $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ nur Nebenbestandteile dar. In Tiefe 1, der obersten untersuchten Tiefe im Lysimeter, zeigt sich wieder ein analoges Bild zur Tiefe 3. Auch dort dominiert die Oxidationsstufe +VII in der Form des $^{99}\text{TcO}_4^-$ - Anions. Die Speziesverteilung steht somit, wie zu erwarten, in einem direkten Zusammenhang mit dem Redoxpotential. Die Bereiche mit Werten von $E_h > 300$ mV unterliegen oxidativen Bedingungen und begünstigen somit die höchst mögliche Oxidationsstufe +VII von ^{99}Tc . In Tiefe 2 wird dies besonders deutlich. Während die Modellierung der Speziesverteilung in Tiefe 2.2 bei $E_h = 358$ mV die Oxidationsstufe +VII und somit das $^{99}\text{TcO}_4^-$ - Anion als dominierende

Spezies liefert, zeigt sich in derselben Tiefe, jedoch bei Eh = -226 mV, dass die Oxidationsstufe +IV mit den immobilen Technetiumdioxid - Verbindungen die Hauptfraktion darstellt. Ein Einfluss des pH - Wertes oder des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) auf die unterschiedlichen Verteilungen zwischen den Tiefen ist bei diesem Lysimeter nicht zu erwarten, da sich die Werte alle in einem ähnlichen Bereich befinden (pH = 7,26 - 7,54; DOC = 40,80 - 53,49 mg L⁻¹).

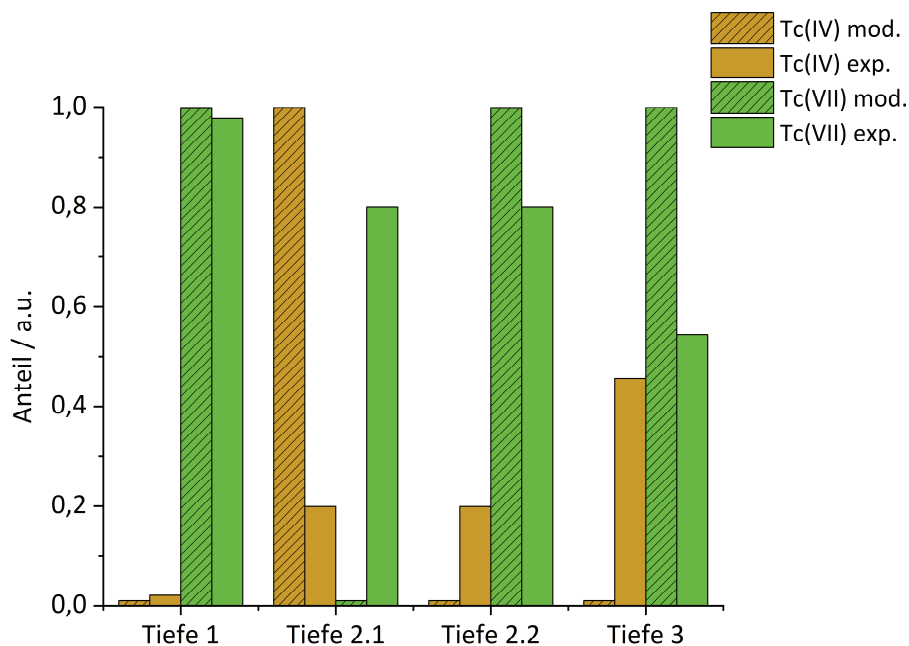


Abbildung 43 Vergleich der modellierten Spezies (mod.) mit den Ergebnissen der Extraktionsversuche (exp.) bezogen auf den Anteil der jeweiligen Fraktion.

Werden die modellierten Daten mit denen aus der Extraktion der Bodenproben verglichen (Abbildung 43), so zeichnet sich ein leicht abweichendes Bild ab. Die Extraktionsdaten zeigen, dass vor allem in Tiefe 1 der Anteil der CaCl₂ - Fraktion um mehr als eine Größenordnung über der CH₃COOH - Fraktion liegt. Da mit der CaCl₂ - Fraktion der mobile bzw. leicht austauschbare Anteil des ⁹⁹Tc, also dementsprechend das ⁹⁹TcO₄⁻ in der Oxidationsstufe +VII, herausgelöst wird, scheint diese Form in Tiefe 1 dominierend zu sein. Dies deckt sich mit den Daten aus der Modellierung, die ebenfalls das mobile ⁹⁹TcO₄⁻ als Hauptspezies in Tiefe 1 voraussagen. Im Fall der mittleren Tiefe liegt die Aktivitätskonzentration der CaCl₂ - Fraktion zwar immer noch über dem vierfachen Wert der CH₃COOH - Fraktion, jedoch hat der Anteil der mobilen Fraktion deutlich abgenommen. In Richtung der Tiefe 3, die der untersten mit Sonden

versehene Schicht entspricht, setzt sich dieser Trend fort. Die CaCl_2 - und CH_3COOH -Fraktion besitzen Aktivitätskonzentrationen, die auf einem gleichen Niveau liegen. Somit setzt sich der ^{99}Tc -Gesamtgehalt sowohl aus dem mobilen Tc(VII) als auch aus dem immobilen Tc(IV) zusammen. Diese Beobachtung steht jedoch teilweise im Widerspruch zu den Ergebnissen der zuvor beschriebenen Modellierungen. So ist nach den Modellierungsdaten der Tc(VII) Anteil in Tiefe 3 deutlich größer als der Anteil der Tc(IV) -Spezies. Für die mittlere Tiefe muss unterschieden werden, ob die Daten für Tiefe 2.1 oder 2.2 herangezogen werden, da diese aufgrund der abweichenden Eh-Werte unterschiedliche Ergebnisse liefern. Da der Bohrkern aus der Mitte zwischen beiden Elektroden entnommen wurde, ist eine Zuordnung der Extraktion weder eindeutig zu Tiefe 2.1 noch zu Tiefe 2.2 möglich. Die Extraktionsuntersuchungen zeigen jedoch eine erhöhte ^{99}Tc -Konzentration in der CaCl_2 -Fraktion. Daher scheint sich für den Bohrkern eher das Ergebnis der Modellierung für Tiefe 2.2 zu bestätigen. Werden die Extraktionsdaten mit den Messungen des Porenwassers (Abbildung 27) am Versuchsende verglichen, so wird deutlich, dass sich im Porenwasser der Tiefe 3 die geringste ^{99}Tc Aktivitätskonzentration wiederfinden lässt. Tiefe 2 und vor allem Tiefe 1 zeigen zu diesem Zeitpunkt deutlich höhere Konzentrationen. Da davon auszugehen ist, dass bei der Entnahme des Porenwassers durch die eingebauten Saugkerzen nur die mobile Fraktion, bestehend aus Tc(VII) , entnommen wird, decken sich diese Beobachtungen mit den Daten der Extraktion. Die CaCl_2 -Extraktion, die der mobilen Fraktion entspricht, steigt somit von Tiefe 3 in Richtung Oberfläche immer weiter an. Beachtet werden muss hierbei jedoch, dass die einmalige Entnahme eines Bohrkerns und der daraus resultierenden Probenahme für die Extraktionsversuche kein abdeckendes Bild über die Situation im gesamten Lysimeter bilden kann. Vor allem der zeitliche Verlauf und die Änderung der Spezies können mit derartigen Versuchen nicht hinreichend berücksichtigt werden.

4.3 Transfer- und Transportverhalten von ^{99}Tc in Pflanzen

In weiteren Experimenten sollte die Aufnahme von ^{99}Tc in Nutzpflanzen in allen vier RefeSols untersucht werden. Dazu wurden Gefäßversuche mit vier verschiedenen Nutzpflanzen (Erbse, Karotte, Kartoffel, Weizen) unter Laborbedingungen durchgeführt. Die Zugabe des Tracers ($^{99}\text{TcO}_4^-$) erfolgte dabei von unten. Um den Einfluss der vier RefeSols auf die Pflanzenaufnahme zu überprüfen, wurde jede Pflanzenart in allen vier RefeSols mit einer

eigenen Versuchsreihe angezogen. Werden die daraus erhaltenen Transferfaktoren, also das Verhältnis der aufgenommenen Aktivitätskonzentration in der Pflanze im Vergleich zum Boden, miteinander verglichen und insbesondere auf die Verteilung zwischen den RefeSols geachtet, so lässt sich über alle Pflanzen hinweg kein einheitlicher Trend feststellen. Der Einfluss des Bodens auf die Pflanzenaufnahme scheint also, zumindest in dieser Untersuchung, eher gering zu sein. In den Experimenten zum Sorptionsverhalten von ^{99}Tc an RefeSols, konnte gezeigt werden, dass insbesondere RefeSol 03G ein deutlich stärkeres Sorptionsvermögen aufwies. In diesem RefeSol scheint es demnach zu einer deutlich stärkeren Immobilisierung des eingesetzten $^{99}\text{TcO}_4^-$ - Tracers zu kommen. Daher wäre für die Pflanzenaufnahme ein geringerer Transferfaktor zu erwarten, da sich in den Säulen - Experimenten gezeigt hatte, dass ein Großteil des Tracers am Boden sorbiert und sich dadurch die Bioverfügbarkeit des ^{99}Tc verringern sollte. Allerdings wurden die Säulen - Experimente unter wassergesättigten Bedingungen durchgeführt, die nicht den Bedingungen der Pflanzenversuche in den Gefäßen entsprachen. In den Gefäßversuchen wurde die Lösung immer in ein Sandbett unterhalb des Gefäßes gegeben, wodurch es nie zu wassergesättigten Bedingungen im RefeSol kam, sondern der Lösungsaufstieg lediglich über den kapillaren Aufstieg im Boden erfolgte. Ein Szenario, welches diesem Zustand näherkommt, ist der Versuchsaufbau des Lysimeters, in dem im unteren Bereich zwar wassergesättigte Bedingungen vorlagen, in den Bereichen darüber jedoch der Wassergehalt deutlich geringer war und somit aerobe Bedingungen vorherrschten. Werden also die Daten aus der Aktivitätsverteilung und Modellierung sowie den Extraktionen aus verschiedenen Tiefen im Lysimeter herangezogen, so zeigt sich, dass selbst in der obersten Tiefe 1 ^{99}Tc nachweisbar war und dort in der mobilen Oxidationsstufe +VII vorliegt. Des Weiteren konnte ^{99}Tc im Porenwasser der Tiefe 3, die sich etwa 14 cm oberhalb des Zulaufs im Lysimeter befindet, bereits nach wenigen Tagen gemessen werden. Dies spricht für eine äußerst schnelle Migration des eingesetzten $^{99}\text{TcO}_4^-$ - Tracers in den ersten Zentimetern des Lysimeters. Ein solches Szenario ist auch für die Gefäßversuche zu erwarten, d.h. dass die Migration des $^{99}\text{TcO}_4^-$ sehr schnell abläuft und somit die Aufnahme in die Pflanzen durch die Wurzeln schneller erfolgt als mögliche Sorptionseffekte und eine damit verbundene Immobilisierung des Tc(VII).

Werden die Pflanzen untereinander verglichen, so findet der geringste Transfer in den essbaren Anteilen (Samen) der Weizenpflanzen statt, gefolgt von der Erbse und der Kartoffel,

deren Transferfaktoren für die essbaren Anteile um etwa eine Größenordnung höher liegen. Die größten Transferfaktoren für die essbaren Anteile zeigen die Karotten. Der Transfer in die Wurzeln ist bei allen vier Pflanzen im Bereich ähnlicher Größenordnungen, sodass sich kein Trend für dieses Pflanzenkompartiment feststellen lässt. Die größten Transferfaktoren im Allgemeinen sind bei den Blättern der Kartoffel zu beobachten. Die Transferfaktoren der Kartoffel, Erbse und Karotte liegen im Mittel über alle RefeSols jedoch in ähnlichen Größenordnungen. Nur die Transferfaktoren der Blätter des Weizens liegen etwas unter den anderen Pflanzenarten.

Dass die Transferfaktoren für die essbaren Bestandteile über alle Pflanzen und RefeSols gemittelt die niedrigsten Werte zeigen, deutet darauf hin, dass es möglicherweise eine Art Schutzmechanismus vor einem Schadstoffeintrag in diese Kompartimente gibt. Bisher ist jedoch nicht geklärt, ob die Pflanze ^{99}Tc als Schwermetall erkennt und entsprechende Abwehrmaßnahmen einleiten kann, wie beispielsweise den Einsatz von antioxidativen Enzymen bei der Aufnahme von Arsen.¹⁴³ Daher ist der unterschiedliche Transfer in die einzelnen Pflanzenkompartimente in erster Linie durch die physiologischen Eigenschaften zu erklären. Aufgrund des Transpirationsstroms, der durch die Verdunstung aus den Blättern entsteht, ist der Stofftransport innerhalb der Pflanze in Richtung der Blätter orientiert. Wird ^{99}Tc also mit dem Wasser- bzw. Nährstoffstrom transportiert, gelangt es besonders stark in die Blätter. Dass der Transport in höhere Pflanzenstrukturen, wie dem Blatt, gegenüber der Einlagerung in den Wurzeln bevorzugt ist, konnte bereits in Literaturstudien gezeigt werden. So lag der Transferfaktor für die Wurzeln oftmals um mehrere Größenordnungen, wie auch in dieser Arbeit, unter dem Transfer in Blattstängel und/oder Blätter. Dieses Verhalten war insbesondere bei Blattgemüsearten sehr stark ausgeprägt.^{103,104,144–146}

Die Internationale Atomenergieaufsichtsbehörde (IAEA) hat über mehrere Jahre die Daten aus diversen Studien zur Untersuchung des Transferverhaltens von Radionukliden in terrestrischen und aquatischen Umgebungen zusammengetragen und in einem Bericht zusammengefasst.¹² Die in dieser Arbeit ermittelten Transferfaktoren liegen dabei im Bereich der Referenzdaten (TF = 0,013 - 3400) der IAEA. Einzige Ausnahme hierbei bildet der Transferfaktor der Blätter der Kartoffel in RefeSol 01A, der mit TF = 3675 etwas höhere Werte als in den Referenzdaten liefert. Im Allgemeinen liegen die hier ermittelten Transferfaktoren eher im oberen Bereich der Daten der IAEA. In anderen Untersuchungen, in denen Gefäßversuche aus dem Labor mit Pflanzenproben aus Tschernobyl verglichen wurden,

konnte gezeigt werden, dass Laborversuche oftmals etwas überhöhte Werte liefern.^{147,148} Dies ist möglicherweise auf die chemische Form des eingesetzten Tracers zurückzuführen. In Laborversuchen werden in aller Regel chemisch definierte Tracer eingesetzt. Im Fall von ^{99}Tc handelt es sich dabei oftmals um einen $^{99}\text{TcO}_4^-$ -Tracer, wie auch in dieser Arbeit. Es ist bekannt, dass $^{99}\text{TcO}_4^-$, in der Oxidationsstufe +VII, eine sehr hohe Mobilität im Boden besitzt und, was von noch größerer Bedeutung ist, eine sehr hohe Bioverfügbarkeit gegenüber Pflanzen aufweist.^{146,149,150} In realen Umweltproben hingegen muss aufgrund der Bedingungen nicht ausschließlich $^{99}\text{TcO}_4^-$ die Hauptfraktion bilden. Wie bereits beschrieben, kann es beispielsweise durch enzymatische Reduktionen oder die Reduktion und Einlagerung durch Eisen- und Tonminerale zu einer Veränderung der Oxidationsstufe bzw. Spezies kommen. Dadurch kann sich die Bioverfügbarkeit von ^{99}Tc in Umweltproben verringern, was wiederum in niedrigeren Transferfaktoren resultieren kann.^{146,149–151} So wurden beispielsweise in Untersuchungen von realen und weitestgehend unberührten Pflanzenproben, die im Zeitraum von 1994 - 1995 in Tschernobyl gesammelt wurden, Transferfaktoren von $\text{TF} = 0,009 - 0,47$ für Krautpflanzen ermittelt, während in Arbeiten unter kontrollierten Bedingungen und unter Einsatz eines ^{99}Tc -Tracers für diese Pflanzenart Transferfaktoren von $\text{TF} = 6,7 - 22$ bestimmt wurden.^{147,152}

Um eine Vorstellung darüber zu erlangen, wie schnell und vor allem in welches Kompartiment bevorzugt die Pflanzenaufnahme von ^{99}Tc stattfindet, wurden Untersuchungen zur zeitlichen Aufnahme in Karotten durchgeführt (Abbildung 34). Dabei wurde zu insgesamt neun Zeitpunkten, zwischen zwei Stunden und 14 Tagen nach der Zugabe des $^{99}\text{TcO}_4^-$ -Tracers, eine Karottenpflanze als Probe genommen und auf ihre ^{99}Tc -Aktivitätskonzentration untersucht. Dabei zeigte sich, dass der Transfer sowohl in den essbaren Anteil als auch in das Blatt sehr schnell abläuft und bereits nach zwei Stunden ^{99}Tc nachweisbar war. Die Aufnahme steigt im weiteren zeitlichen Verlauf stark an, bis sie nach mehr als vier Tagen ein stabiles Plateau erreicht bis zur letzten Probenahme nach 14 Tagen. Dass sich am Ende der Versuchsreihe eine nahezu stabile Verteilung der ^{99}Tc -Aktivitätskonzentration in den Blättern einstellt, spricht dafür, dass in den untersuchten Karotten kein Rücktransport vom Blatt in untere Pflanzenstrukturen, wie der Pfahlwurzel, stattfindet. Ein ähnliches Verhalten konnte auch in der Literatur für verschiedene Gemüsepflanzen beobachtet werden.¹⁴⁴ So wurde festgestellt, dass es keinen bzw. nur einen äußerst geringen Anteil an ^{99}Tc gibt, der von den Blättern in die essbaren Anteile oder die Wurzel zurücktransportiert wird. Dass dieser Rücktransport

deutlich gehemmt ist und gleichzeitig der Transport von ^{99}Tc aus den Wurzeln hin zu bodenfernen Pflanzenstrukturen so schnell abläuft, liegt mutmaßlich an der negativen Ladung der Zellinnenwände der Transportkanäle im Xylem.^{104,153} Dadurch kommt es zu keinen Anhaftungen des ebenfalls negativ geladenen $^{99}\text{TcO}_4^-$ - Ions an die Zellwände und ^{99}Tc wird zügig durch die Transportkanäle in Richtung entfernterer Pflanzenteile, wie den Blättern, transportiert.

Um die zeitliche Aufnahme und somit auch das Transferverhalten in verschiedene Pflanzenkompartimente beurteilen zu können, ist es notwendig, Kenntnisse über das Transportverhalten auf zellulärer Ebene zu gewinnen. Hierfür wurden Karotten- und Erbsenpflanzen mit verschiedenen Tracerlösungen gegossen und mittels orts aufgelöster Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) bzw. resonanter - Laser - Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (rL-SNMS) gemessen. Um die Aufnahme und Verteilung innerhalb der Pflanzen mit anderen anionischen Radionukliden vergleichen zu können, wurden die Pflanzen zunächst mit Kaliumiodid getracert, da dies, analog zum Per technet, als einwertiges Anion aufgenommen wird (Abbildung 36) und mittels SIMS untersucht. Generell lässt sich sowohl für die Karotte als auch die Erbse festhalten, dass Iodid in höheren Konzentrationen in der (Pfahl-)Wurzel als im Blattstängel wiedergefunden wurde. So wird Iodid nach der Aufnahme in die Pflanze vom Wurzelgewebe direkt in die verschiedenen Strukturen, allen voran dem Parenchym, eingelagert und nur zu einem deutlich geringeren Teil in höhere Pflanzenstrukturen weitergeleitet. Dies lässt sich auch dadurch zeigen, dass Iodid zwar im Bereich des Transportsystems, dem Xylem, der Pflanze messbar war, jedoch stets in bzw. an den Zellwänden zu finden ist. Wird Iodid dort eingelagert, so kann es nur schwer weiter transportiert werden. Dass der Transport von Iodid in höhere Pflanzenteile deutlich geringer ist als die Einlagerung in die Wurzeln, konnte auch bereits in mehreren Gefäßversuchen mit verschiedenen Pflanzen gezeigt werden.^{151,154,155} Ob es sich beim Transport um einen aktiven oder lediglich passiven Prozess handelt, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Einige Untersuchungen legen nahe, dass die Pflanze Iodid mit Chlorid verwechselt und dies daher als Homolog aktiv aufnimmt.^{156,157} Dass das Iodid - Signal in dieser Arbeit, vor allem im Bereich des Parenchyms, auch innerhalb der Zellen messbar war, spricht ebenfalls dafür, dass es sich hierbei um einen aktiven Transportmechanismus handeln muss. Generell zeigen die Messungen jedoch eine eher geringe Mobilität von Iod innerhalb der Pflanze.

Für eine erste Abschätzung des Aufnahmeweges und Bestimmung möglicher Konzentrationshotspots wurden im nächsten Schritt die Pflanzen mit einer Perrhenat - Lösung getracert. Rhenium gilt als Homolog zu Technetium und kann aufgrund des Isotopenverhältnisses ($^{185}\text{Re}/37,4\%$ und $^{187}\text{Re}/62,6\%$) leicht im Massenspektrum identifiziert werden. Die Messungen der Karotte und Erbse (Abbildung 37) zeigen, dass in der (Pfahl-) Wurzel kein Signal detektierbar war. Im Blattstängel wurde hingegen ein deutliches Perrhenat - Signal nachgewiesen. Dass in den Wurzeln kein Signal messbar war, in den höheren Pflanzenstrukturen hingegen schon, spricht dafür, dass der zugegebene Perrhenat - Tracer (ReO_4^-) eine hohe Mobilität innerhalb der Pflanze aufweist. Wäre der Transport gegenüber dem Einbau in zelluläre Strukturen unterlegen, so wäre, wie beim Iod, die Konzentration in den Wurzeln deutlich höher und würde sich in Richtung höherer Pflanzenstrukturen immer weiter abschwächen. Ein weiterer Punkt, der die hohe Mobilität von Rhenium bestätigt, ist das Vorhandensein von Konzentrationshotspots in den Transportkanälen des Xylems. Da diese Kanäle für den direkten Transport von Wasser, Nährstoffen und anderen Ionen zuständig sind, hat dies zur Folge, dass auch die dort gemessene Perrhenat - Verteilung schnell und weit innerhalb der Pflanze transportiert werden kann. Dieser Effekt wurde in der Literatur auch schon oft durch die Bestimmung in Gefäßversuchen mit Rhenium und Technetium beobachtet, konnte jedoch bis zu dieser Arbeit noch nicht auf zellulärer Ebene gezeigt und nachgewiesen werden.^{103,104,144,145}

Um die Verteilung von ^{99}Tc in den Pflanzenquerschnitten, in denen lediglich $\approx 10^{10}$ Tc - Atome vorliegen, bestimmen zu können, wurde auf eine andere massenspektrometrische Methode zurückgegriffen, die resonante - Laser - Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (rL - SNMS). In Abbildung 38 sind die daraus resultierenden Ergebnisse dargestellt. Die Verteilung von ^{99}Tc folgt dabei den Ergebnissen der Rhenium - Messungen und beweist, dass Rhenium als Homolog zum Technetium gilt.

Von besonderer Bedeutung bei der orts aufgelösten Messung von ^{99}Tc ist die Analyse einer einzelnen Zelle aus dem Bereich der Epidermis des Blattstängels der Erbse (Abbildung 38f). Dabei wurde das ^{99}Tc - Signal aus dem Bereich um die Zelle herum erhalten, aber auch innerhalb der nur $30\ \mu\text{m}$ großen Zelle. Da in den Epidermiszellen kein passiver Stofftransport von der Wurzel in höhere Pflanzenstrukturen stattfindet, so wie im Xylem und den Transportkanälen, kann das Vorhandensein von ^{99}Tc innerhalb der Zelle nur durch einen aktiven Transport mittels Transporterproteinen erklärt werden. Als mögliche Transporter

kommen eine Vielzahl an Proteinen in Frage. Es wird angenommen, dass die Aufnahme und der Transport von ^{99}Tc mit dem Transport verschiedener Nährstoffe, wie Nitrat, Sulfat oder Phosphat, in Verbindung steht und zum Teil auch durch Chlorid-Transporter beeinflusst wird.^{34,158,159} Die Rückschlüsse auf verschiedene Transportwege wurden in der Regel über deterministische Beobachtungen getroffen, indem die Pflanze rückwirkend analysiert wurde. Bisher konnte der Aufnahmeprozess durch bzw. in die Zellen jedoch noch nie direkt und ortsaufgelöst bestimmt werden so wie in diesen Untersuchungen.

Um die Speziesverteilung innerhalb der Pflanze besser zu verstehen und darüber Rückschlüsse auf mögliche Transporterproteine und -reaktionen ziehen zu können, wurden, durch ein extra angepasstes Extraktionsschema, verschiedene Fraktionen aus der Pfahlwurzel und dem Blatt einer Karottenpflanze isoliert und deren Anteile bestimmt (Abbildung 40). Als Tracer wurde in diesen Versuchen, wie auch zuvor in allen Experimenten, eine $^{99}\text{TcO}_4^-$ -Lösung verwendet. Wird davon ausgegangen, dass der Tracer ohne eine Änderung der Spezies aufgenommen und in der Pflanze eingelagert wird, so sollte bei den Untersuchungen $^{99}\text{TcO}_4^-$ den größten Anteil darstellen. Im hier angewendeten Extraktionsschema ist $^{99}\text{TcO}_4^-$ der wasserlöslichen Fraktion zuzuordnen. Sowohl in der Pfahlwurzel als auch dem Blatt stellt diese Fraktion mit 12,57 % bzw. 8,04 % allerdings nur einen geringen Anteil an der gesamten Speziesverteilung dar. Dies bedeutet, dass $^{99}\text{TcO}_4^-$ nach der Aufnahme in die Pflanze in andere chemische Formen umgewandelt werden muss. Allerdings ist der Anteil der wasserlöslichen Fraktion in der Pfahlwurzel höher als im Blatt. Somit scheint im Blatt ein deutlich größerer Anteil des eingesetzten $^{99}\text{TcO}_4^-$ umgewandelt zu werden. In anderen Arbeiten konnte an extrahierten Chloroplasten gezeigt werden, dass eine lichtinduzierte Reduktion von Tc(VII) zu Tc(IV) und Tc(V) mittels Ferredoxin in den Blättern stattfinden kann.^{115,160} In der Pfahlwurzel der Karotte ist dieser Mechanismus durch das Fehlen von Tages- bzw. Sonnenlicht womöglich gehemmt. Werden die Daten der extrahierten mobilen $^{99}\text{TcO}_4^-$ -Fraktion mit Literaturwerten verglichen, zeigt sich, dass in der Literatur etwas höhere Anteile für die $^{99}\text{TcO}_4^-$ -Fraktion gefunden werden. In Braunalgen liegt dieser Anteil bei 14,6 % und in Tomatenpflanzen bei etwa 20 %.^{115,118} Die Probenahme der Tomatenpflanze fand jedoch bereits 24 h nach der Tracerzugabe statt, wodurch der Anteil der aufgenommenen und noch nicht umgewandelten $^{99}\text{TcO}_4^-$ -Fraktion deutlich höher liegen kann. Alles in allem zeigt sich jedoch, dass in dem durchgeführten Experiment $^{99}\text{TcO}_4^-$ nicht die Hauptspezies beim Transport darstellt und es

somit in der Pflanze zu Reaktionen kommen muss, die die chemische Spezies des Tracers verändern.

Der in dieser Arbeit ermittelte hohe Anteil der Pigment - Fraktion in der Pfahlwurzel ist möglicherweise auf das Extraktionsschema zurückzuführen und weniger auf einen besonderen Reaktionsmechanismus in der Karotte. Die Extraktion der Pigment - Fraktion erfolgte mit Hilfe von Aceton, da einige Pigmentbestandteile (z.B. Chlorophyll) sich gut in organischen Verbindungen, wie Aceton oder Methanol, lösen, nicht aber in Wasser.¹¹⁸ Die verwendeten Proben wurden vor der Extraktion nicht getrocknet, um keine Veränderung der Speziesverteilung zu bewirken, und enthielten somit einen erheblichen Wasseranteil. Durch die Extraktion mit Aceton wurde Wasser aus den Proben herausgelöst, was durch die Ausbildung einer Grenzphase im Extrakt deutlich wurde. Da diese wässrige Phase andere Fraktionen mit herausgelöst haben könnte, kann es in diesem Fall zu einer Überschätzung der Pigment-Fraktion kommen. Bei der Extraktion des Blattes war ebenfalls ein solcher Effekt beobachtbar, jedoch war die wässrige Phase deutlich geringer, was sich auch in einem wesentlich geringeren Anteil der Pigment-Fraktion äußert.

Dass die Cellulose - Fraktion sowohl in der Pfahlwurzel als auch im Blatt in einem ähnlichen Bereich liegt, ist damit zu erklären, dass Cellulose den Hauptbestandteil der Zellwände darstellt und somit in allen Pflanzenkompartimenten vorkommt. Der Cellulose - Anteil stellt somit den Anteil des in den Zellwänden eingelagerten ⁹⁹Tc dar. In den Blättern scheint dieser Effekt etwas stärker aufzutreten als in der Pfahlwurzel, was ebenfalls dafür spricht, dass der eingesetzte ⁹⁹TcO₄⁻ - Tracer seine chemische Form zwischen den Kompartimenten verändert bzw. in unterschiedlichen Anteilen in die Zellwände eingelagert wird.

Die Protein - Fraktion besitzt sowohl in der Pfahlwurzel als auch im Blatt den mit Abstand geringsten Anteil. Von anderen anionisch aufgenommenen Elementen, wie z.B. Iod in Braunalgen, ist bekannt, dass diese zum größten Teil an bzw. mit Proteinen gebunden sind.¹⁶¹ Auch Untersuchungen der ⁹⁹Tc - Spezies an Tomatenpflanzen zeigten, dass sich nach der Aufnahme des ⁹⁹TcO₄⁻ - Tracers in die Pflanze und vor allem in die Blätter ⁹⁹Tc - Proteinkomplexe ausbildeten.¹¹⁵ Auf den ersten Blick widersprechen die Ergebnisse aus dieser Arbeit also den Literaturdaten. Wird der Prozess der Komplexbildung von ⁹⁹Tc durch Proteine jedoch genauer betrachtet, muss dabei berücksichtigt werden, dass nach der Protein - Komplexbildung ein Ligandenaustausch mit Cystein und Glutathion stattfinden kann.¹¹⁵ Da die Probenahme in dieser Arbeit etwa vier Wochen nach der Tracerzugabe

stattfindet, ist es also möglich, dass die Protein - Fraktion durch die Austauschreaktion zu diesem späten Zeitpunkt bereits eine deutlich geringere Konzentration aufweist als zu einem möglichen früheren Erntezeitpunkt. Alles in allem zeigt dieser Versuch jedoch deutlich, dass sich die chemischen Verbindungen von ^{99}Tc in der Pflanze nicht nur aus einer Spezies zusammensetzen. Es kommt im Verlauf der Pflanzenaufnahme zu verschiedenen Komplexierungs- oder Redoxreaktionen, die alle einen Einfluss auf die Speziesverteilung ausüben.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, das Verständnis des Migrations- und Transferverhaltens von ^{99}Tc im System Boden-Pflanze zu verbessern. Hierfür wurden vier verschiedene Referenzböden sowie vier in Deutschland verbreitete Nutzpflanzen untersucht. Dabei sollte der Transfer von rein empirischen Daten auf makroskopischer Skala hin zu Analysemethoden auf zellulärer Ebene erfolgen, auf deren Grundlage in Zukunft Abschätzungen des Umweltverhaltens von ^{99}Tc möglich sind.

Dazu wurde zunächst das Sorptionsverhalten von ^{99}Tc an die vier Referenzböden (RefeSol 01A, 02A, 03G und 04A) untersucht. In den Experimenten konnte gezeigt werden, dass vor allem RefeSol 03G ein deutlich stärkeres Sorptionsvermögen gegenüber den anderen Böden aufwies. Insbesondere im Bereich niedriger Konzentrationen lag der K_d - Wert um bis zu zwei Größenordnungen über dem der anderen Referenzböden. Ein ähnliches Bild zeigte sich auch im Fall der Säulenversuche, in denen der sorbierte ^{99}Tc - Anteil am RefeSol 03G um ein Vielfaches größer war. Alles in allem muss jedoch festgehalten werden, dass ^{99}Tc , im Vergleich zu anderen endlagerrelevanten Radionukliden wie Pu oder Am, äußerst geringe K_d - Werte und somit auch ein sehr geringes Sorptionsverhalten aufwies.

Um das Migrationsverhalten jedoch noch genauer beschreiben zu können, wurde ein Langzeitexperiment mit einem Lysimeter, welches mit RefeSol 01A gefüllt war, durchgeführt. Hierfür wurden verschiedene Parameter, wie pH- und Eh - Werte, über eine Versuchsdauer von mehr als 554 Tagen aufgezeichnet und ausgewertet. Aus diesen Daten wurden mittels PhreeqC - Modellierungen Voraussagen über die Verteilung der Spezies am Ende der Versuchsdauer innerhalb des Lysimeters getroffen. Dabei zeigte sich, dass insgesamt zwei vorherrschende Bereiche (aerob und anaerob) im Lysimeter existierten, die die Speziesverteilung maßgeblich beeinflussen. Zum einen konnte im aeroben Bereich ($E_h > 300$ mV), der vor allem in Tiefe 1 und 3 vorlag, gezeigt werden, dass es sich bei der dort vorliegenden Spezies um Tc(VII) handelte, während im anaeroben Bereich ($E_h < 0$ mV) des Lysimeters, welcher vornehmlich in Tiefe 2 zu finden war, die Tc(IV) Spezies dominierte. Die Zusammensetzung dieser Spezies konnte durch die Daten der Modellierungen noch genauer aufgeschlüsselt werden. So bildete das unlösliche $\text{TcO}(\text{OH})_2$ mit 56,8 % den Hauptanteil an

dieser Spezies in Tiefe 2. Die weiteren Anteile ergaben sich mit 37,3 % und 5,9 % aus Technetiumdioxid, welches an Fulvosäuren gebunden ist.

Bei der Betrachtung der Verteilung der Aktivitätskonzentration des entnommenen Bohrkerns wurde deutlich, dass ^{99}Tc vor allem hin zu höheren Schichten deutlich immobil wurde, dadurch dass in diesen Schichten die Aktivitätskonzentration immer weiter stieg. Das Maximum wurde kurz oberhalb der Tiefe 2 detektiert, also im Bereich zwischen der eindeutig aeroben und anaeroben Höhe im Lysimeter. Im Zusammenspiel mit der modellierten Speziesverteilung konnte dieses Verhalten auf die Bildung einer Tc(IV) Spezies in Tiefe 2 zurückgeführt werden, welche eine sehr geringe Mobilität aufweist und somit zu einer Immobilisierung des ^{99}Tc -Tracers führte. Dass jedoch in höheren Schichten dennoch ^{99}Tc nachgewiesen werden konnte, kann nur dadurch erklärt werden, dass die Reduktion zum Tc(IV) langsamer verlief als der Transport des Tracers mit dem Porenwasser in höhere Schichten oder dass es zu einer Re-Mobilisierung des Tc(IV) durch erneute Oxidation kam.

Die Daten der Porenwasserproben deuteten ebenfalls auf eine Re-Mobilisierung hin, da die ^{99}Tc -Konzentration auch zu Versuchsende, also mehrere Monate nach der Tracerzugabe, in Tiefe 1 weiter minimal anstieg, während sie in Tiefe 2 und 3 abnahm. Ein Transport der nur durch den kapillaren Aufstieg infolge von Evaporation begründet wäre, würde deutlich schneller ablaufen, sodass die Konzentration in Tiefe 1 zu diesem Zeitpunkt nicht weiter ansteigen sollte. Alles in allem konnten die Experimente zum Sorptions- und Migrationsverhalten zeigen, dass die Mobilität von ^{99}Tc vor allem in sandigen und aeroben Böden sehr hoch war, während sie in tonhaltigen Böden mit hohem Organikanteil weitaus geringer war. Des Weiteren führten anaerobe Bedingungen zur Reduktion von Tc(VII) zum Tc(IV), was jedoch durch Reoxidationsprozesse zumindest teilweise reversibel war und es zu keiner eindeutigen Sperrschicht innerhalb des Lysimeters kam.

Für die Untersuchung der Aufnahme von ^{99}Tc in Pflanzen wurden vier Nutzpflanzen (Erbse, Karotte, Kartoffel, Weizen) in den vier Referenzböden untersucht. Dabei zeigte sich, dass weder eine der Pflanzen noch ein Referenzboden einen signifikanten und systematisch wirkenden Einfluss auf das Transferverhalten ausübte. Zwischen den untersuchten Pflanzenteilen (Wurzel, essbarer Anteil, Blatt) waren jedoch deutliche Unterschiede erkennbar. So zeigten die Blätter aller Pflanzen die mit Abstand höchsten Transferfaktoren, während die essbaren Anteile in der Regel die niedrigsten Transferfaktoren aufwiesen. Teilweise lagen bis zu vier Größenordnungen zwischen diesen Kompartimenten.

Bei der zeitlichen Untersuchung der Traceraufnahme von Karottenpflanzen zeigte sich, dass die ^{99}Tc - Aufnahme sehr schnell ablief. So konnte bereits zwei Stunden nach der Zugabe des Tracers sowohl in der Pfahlwurzel, die dem essbaren Anteil entspricht, als auch im Blatt ^{99}Tc nachgewiesen werden. Dies stieg bis zu einem Zeitpunkt von acht Tagen weiter an und verlief ab diesem Zeitpunkt relativ konstant, was somit darauf hindeutete, dass es keine signifikante Umlagerung von der Pfahlwurzel zum Blatt bzw. vom Blatt zur Pfahlwurzel gab.

Um dieses Transfer- und Transportverhalten innerhalb der Pflanze besser zu verstehen, wurden Untersuchungen mittels orts aufgelöster Massenspektrometrie (SIMS und rL-SNMS) an speziell präparierten Pflanzenquerschnitten von Karotten- und Erbsenpflanzen im Vergleich durchgeführt. Hierfür wurden die Pflanzen zunächst mit Iod getracert, da bekannt ist, dass Iod, im Gegensatz zu ^{99}Tc , vor allem in den Wurzeln der Pflanze eingelagert und gespeichert wird und ebenfalls als einwertiges Anion aufgenommen wird. Beim Vergleich der für den Stofftransport in der Pflanze verantwortlichen Strukturen, dem Xylem mit darin liegenden Transportkanälen, wurde deutlich, dass aus diesen Bereichen, insbesondere bei der Karotte, kein Iod - Signal erhalten wurde, während im Fall der ^{99}Tc getracerten Pflanzen ein deutliches Signal im Xylem messbar war. Weiter konnte eindeutig gezeigt werden, dass in einer einzelnen Epidermiszelle des Blattstängels einer Erbse ein deutliches Signal erhalten wurde. Das Vorhandensein von ^{99}Tc innerhalb der Zelle kann somit nur auf einen aktiven Transport mittels Transporterproteinen zurückzuführen sein. Der genaue Mechanismus lässt sich mit dieser Messmethode zwar momentan nicht eindeutig identifizieren, jedoch konnte gezeigt werden, welche strukturellen Unterschiede zwischen dem Transport von Iod und ^{99}Tc innerhalb der Pflanze vorliegen. Des Weiteren konnte durch diese Untersuchungen gezeigt werden, dass das Vorkommen von ^{99}Tc im Xylem und direkt in den Transportkanälen der Grund für die hohen Transferfaktoren sowie die schnelle zeitliche Aufnahme ist.

Weiterhin wurde in dieser Arbeit die Speziesverteilung sowohl in der Pfahlwurzel als auch dem Blatt einer Karottenpflanze untersucht. Hierfür wurde ein sequentielles Extraktionsschema angewendet, welches die gebundenen Spezies in mehreren Schritten aus dem Pflanzenmaterial extrahiert. Dabei zeigte sich, dass die eingesetzte Spezies des Tracers ($^{99}\text{TcO}_4^-$) nicht der Hauptspezies nach der Pflanzenaufnahme entsprach. Im Fruchtkörper lag der Anteil dieser Spezies noch etwa bei 12,57 %, während er im Blatt nur bei 8,04 % lag. Es scheint somit im Verlauf der Aufnahme und des Transports innerhalb der Pflanze zu einer Änderung der Spezies gekommen zu sein.

Aus den gewonnenen Daten, insbesondere zu den Transferfaktoren, ist eine abschließende Abschätzung der Dosis nach Ingestion von potenziell kontaminierten Nutzpflanzen möglich. Da das Szenario einer möglichen Kontamination von Nutzpflanzen durch endlagerrelevante Radionuklide keinen klassischen Störfall (z.B. windgetragene Ausbreitung von Radionukliden nach einer Freisetzung) darstellt, sondern vielmehr einer konstanten Radionuklidaufnahme durch das kontaminierte Grundwasser entspricht, erfolgt die Berechnung der effektiven Folgedosis in Anlehnung an die AVV Tätigkeiten.¹⁶² Die Berechnung der effektiven Folgedosis $E_{g,r}$ durch das Radionuklid r erfolgt dabei nach folgender Formel für die Altersgruppe > 1 a:

$$E_{g,r} = (f_{Pf} \cdot U^{Pf} \cdot \tilde{C}_r^{Pf} + f_{Bl} \cdot U^{Bl} \cdot \tilde{C}_r^{Bl} + f_{Mi} \cdot U^{Mi} \cdot \tilde{C}_r^{Mi} + f_{Fl} \cdot U^{Fl} \cdot \tilde{C}_r^{Fl}) \cdot g_{g,r,eff}$$

Dabei beschreibt der Faktor f den Anteil der Lebensmittelgruppe, der infolge von Ableitungen mit Luft kontaminiert ist. U steht für die jährliche Verzehrmenge von pflanzlichen Nahrungsmitteln außer Blattgemüse (Pf), Blattgemüse (Bl), Milch und Milchprodukten (Mi) sowie Fleisch und Fleischwaren (Fl). Der Faktor \tilde{C} entspricht der spezifischen Aktivität des Radionuklids r in den verschiedenen Lebensmittelgruppen und $g_{g,r,eff}$ dem Dosiskoeffizienten für die effektive Folgedosis durch Ingestion. Im Fall von ^{99}Tc beträgt dieser gemäß Anlage 18 Teil B Nummer 4 der Strahlenschutzverordnung $g_{g,\text{Tc-99},eff} = 2,7 \cdot 10^{-10} \text{ Sv Bq}^{-1}$. Korrekturfaktoren, die die Zeit zwischen der Ernte bzw. Produktion und dem Verzehr der Nahrungsmittel berücksichtigen, sind im Fall von ^{99}Tc mit einer Halbwertszeit von $2,1 \cdot 10^5$ a nicht nötig. Da für die hier durchgeführte Abschätzung der Dosis nur der Transfer von pflanzlichen Nahrungsmitteln berücksichtigt werden soll und auch keine windgetragene Kontamination berücksichtigt werden soll, vereinfacht sich die Formel für die effektive Folgedosis zu:

$$E_{g,\text{Tc-99}} = U^{Pf} \cdot \tilde{C}_{\text{Tc-99}}^{Pf} \cdot g_{g,\text{Tc-99},eff}$$

Die spezifische Aktivität der Pflanze \tilde{C} berechnet sich als Produkt aus der spezifischen Aktivität im Boden und dem Transferfaktor. Zur einfacheren Abschätzung werden die hier ermittelten Dosen pro Bq/L angegeben. Die Verzehrmenen und die daraus resultierende jährliche effektive Dosis für die Ingestion sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6 Übersicht über die effektive Folgedosis $E_{g,Tc-99}$ pro Jahr durch Ingestion der durchschnittlichen Verzehrsmengen¹⁰² pro Jahr U^{Pf} und denen in dieser Arbeit ermittelten Transferfaktoren (TF) pro Bq/L.

	U^{Pf} /kg	RefeSol 01A		RefeSol 02A		RefeSol 03G		RefeSol 04A	
		TF	E_g / nSv	TF	E_g / nSv	TF	E_g / nSv	TF	E_g / nSv
Erbse	1,2	1,23	0,4	3,89	1,3	0,43	0,1	4,14	1,3
Karotte	9,5	21,9	56,2	3,50	9,0	57,5	147,5	2,91	7,5
Kartoffel	55,4	13,0	194,5	0,74	11,1	0,96	14,4	0,15	2,2
Weizen	70,1	0,10	1,9	0,19	3,6	0,62	2,2	1,74	6,3

Um die aus dieser groben Abschätzung erhaltenen Dosiswerte in Relation zu setzen, wird die Verordnung über Sicherheitsanforderungen an die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle (EndlSiAnfV) herangezogen, die im Jahr 2020 vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit erlassen wurde und für alle Anlagen des Bundes, die zur Endlagerung hochradioaktiver Abfälle bestimmt sind, gilt.¹⁶³ In der EndlSiAnfV ist in § 7 festgehalten, dass Expositionen durch austretende Radionuklide aus den eingelagerten Abfällen im Vergleich zur natürlichen Strahlenexposition geringfügig zu halten sind. Daraus folgt, dass die abgeschätzte und zu erwartende zusätzliche effektive Dosis für Einzelpersonen der Bevölkerung durch den Austritt von Radionukliden $10 \mu\text{Sv}$ pro Kalenderjahr nicht überschreiten darf. Wird die in Tabelle 6 höchste ermittelte effektive Folgedosis betrachtet, in diesem Fall die Kartoffel in RefeSol 01A mit $194,5 \text{ nSv} / \text{Bq L}^{-1}$ pro Kalenderjahr, so wird deutlich, dass der Grenzwert von $10 \mu\text{Sv}$ überschritten wird, sobald eine ^{99}Tc -Kontamination von mehr als $a_{10\mu\text{Sv}} > 51,41 \text{ Bq L}^{-1}$ vorliegt (unter der Annahme, dass die gesamte ^{99}Tc -Konzentration bioverfügbar ist). Unter realen Bedingungen muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Kontamination nicht in Form einer wässrigen Lösung vorliegen wird, sondern die Aktivitätskonzentration erst auf den Boden übertragen werden muss. Des Weiteren müssen die Annahmen und Randbedingungen berücksichtigt werden, unter denen die hier vorgestellten Transferfaktoren und somit auch effektiven Dosen bestimmt wurden. Außerdem müssen für genauere Berechnungen der Dosis Langzeitmodelle herangezogen werden, die die Migration von ^{99}Tc aus dem einschlusswirksamen Gebirgsbereich heraus in das Fernfeld des Endlagers beschreiben. Dabei kann es zu Veränderungen der Spezies und somit auch der Mobilität und Pflanzenverfügbarkeit kommen.

Dennoch verdeutlichen die Ergebnisse dieser Arbeit die hohe Bioverfügbarkeit und Mobilität von ^{99}Tc im System Boden - Pflanze. Gleichzeitig zeigen sie jedoch auch, dass dieses Umweltverhalten maßgeblich von der chemischen Spezies bestimmt wird. Daher sollte in zukünftigen Arbeiten ein verstärktes Augenmerk auf den Einsatz unterschiedlicher Tracer - Spezies gelegt werden. In dieser Arbeit wurden alle Experimente mit einem $^{99}\text{TcO}_4^-$ - Tracer durchgeführt unter der Annahme, dass dieser die mobile Spezies darstellt, die aus einem möglichen Endlager herausmigriert. Kommt es im Verlauf der Migration jedoch zu Reduktionsprozessen, wie in den Lysimeterversuchen gezeigt werden konnte, ist es auch möglich, dass es zu Reoxidationsprozessen kommt bzw. das reduzierte Tc(IV), gebunden an Bodenbestandteile, ausgetragen wird. Da die Pflanzen vor allem das bioverfügbare Tc(VII) aufnehmen, sollte sich das Transferverhalten in einem solchen Fall aufgrund der kinetischen Hemmung signifikant verändern. Des Weiteren wären Experimente mit Lysimetern, analog zu den hier durchgeführten Untersuchungen, denkbar, die zusätzlich jedoch mit verschiedenen Nutzpflanzen bepflanzt werden. So könnte der Transferfaktor über einen deutlich längeren Zeitraum und in Abhängigkeit der zugeführten Spezies bestimmt werden.

Weiterhin konnten in dieser Arbeit erstmalig orts aufgelöste massenspektrometrische Untersuchungen von Querschnitten an Pflanzen auf zellulärer Ebene durchgeführt werden. In diesem Zusammenhang wurden systematische Unterschiede bei der Aufnahme von Iod, das vorwiegend in die Wurzeln eingelagert wird, und ^{99}Tc , welches zum großen Teil in die Blätter weiter transportiert wird, deutlich. Daher sollte diese Technik in Zukunft weiterhin genutzt und in weiteren Experimenten eingesetzt werden. So wäre es denkbar, Pflanzenquerschnitte von unterschiedlichen Zeitpunkten nach der Tracerzugabe zu untersuchen, um darüber eine Korrelation zum Transportweg und vor allem den Transportmechanismen zu schaffen. Ein weiterer interessanter Punkt wäre eine speziessensitive Messung an den Pflanzenproben. Wie in den Extraktionsversuchen gezeigt werden konnte, bildet der eingesetzte Tracer ($^{99}\text{TcO}_4^-$) nicht die Hauptfraktion bei der Speziesverteilung innerhalb der Pflanze. Daher wäre es äußerst interessant, die verschiedenen Spezies zu identifizieren und anschließend mittels SIMS zu detektieren. Im Bereich der anorganischen Speziesbestimmung wird die SIMS bereits vielfach eingesetzt.¹⁶⁴⁻¹⁶⁶ Um dies auf organische Pflanzenproben zu übertragen wären jedoch zunächst Vorversuche nötig, die zeigen, dass die ursprünglichen Spezies durch den Sputterprozess nicht zerstört werden. Eine weitere Hürde für diese Untersuchungen sind die dafür nötigen Konzentrationen, die deutlich höher sind als bei der rL - SNMS. Jedoch konnte

in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Messungen mit Rhenium an der SIMS möglich sind und die Verteilung von Rhenium und Technetium sich gleichen, da die Pflanze diese beiden Homologe nicht unterscheiden kann. Aus Versuchen dieser Art könnte anschließend bestimmt werden, in welchem Teil der Zelle beispielsweise eine chemische Reaktion oder Umlagerung abläuft, die zu einer Veränderung der Spezies führt.

Alles in allem zeigt diese Arbeit, welche Relevanz in der Untersuchung des Umweltverhaltens von ^{99}Tc im System Boden - Pflanze liegt, insbesondere in der weitergehenden orts aufgelösten Untersuchung innerhalb der Pflanze. Durch die hier etablierten Methoden konnte ein neuer Einblick generiert werden, der in Zukunft, insbesondere in der Radioökologie, fortgeführt werden sollte.

6 Literaturverzeichnis

1. International Atomic Energy Agency (IAEA). *Nuclear Power Reactors in the World. Reference Data Series No. 2* <https://www.iaea.org/publications/14756/nuclear-power-reactors-in-the-world> (2019).
2. Neles, J. M. & Pistner, C. *Technik im Fokus - Kernenergie*. (Springer-Verlag, 2012).
3. Icenhower, J. P., Qafoku, N. P., Zachara, J. M. & Martin, W. J. The Biogeochemistry of Technetium: A Review of the Behavior of an Artificial Element in the Natural Environment. *Am. J. Sci.* **310**, 721–752 (2010).
4. Ihsanullah, I. Losses of technetium during various steps in the development of a procedure for environmental samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* **176**, 303–313 (1993).
5. Meena, A. H. & Arai, Y. Environmental geochemistry of technetium. *Environ. Chem. Lett.* **15**, 241–263 (2017).
6. Shi, K., Hou, X., Roos, P. & Wu, W. Determination of technetium-99 in environmental samples: A review. *Anal. Chim. Acta* **709**, 1–20 (2012).
7. Swedish Radiation Protection Inst. *BIOMOVS Symposium on the validity of environmental transfer models*. (SSI, 1991).
8. Van Dorp, F., Egan, M., Kessler, J. H., Nilsson, S., Pinedo, P., Smith, G. & Torres, C. Biosphere modelling for the assessment of radioactive waste repositories; the development of a common basis by the BIOMOVS II reference biospheres working group. *J. Environ. Radioact.* **42**, 225–236 (1999).
9. International Atomic Energy Agency. *'Reference Biospheres' for solid radioactive waste disposal Report of BIOMASS Theme 1 of the BIOSphere Modelling and ASSESSment (BIOMASS) Programme Part of the IAEA Co-ordinated Research Project on Biosphere Modelling and Assessment (BIOMASS)* (2003).
10. Chen, Q., Kowe, R., Mobbs, S., Pröhl, G., Olyslaegers, G., Zeevaert, T., Kanyar, B., Pinedo, P., Simón, I., Bergström, U., Hallberg, B., Jones, J., Oatway, W. & Watson, S. Application of a generic biosphere model for dose assessments to five European sites. *J. Radiol. Prot.* **26**, 161–187 (2006).

11. Olyslaegers, G., Zeevaert, T., Pinedo, P., Simon, I., Pröhl, G., Kowe, R., Chen, Q., Mobbs, S., Bergström, U., Hallberg, B., Katona, T., Eged, K. & Kanyar, B. A comparative radiological assessment of five European biosphere systems in the context of potential contamination of well water from the hypothetical disposal of radioactive waste. *J. Radiol. Prot.* **25**, 375–391 (2005).
12. International Atomic Energy Agency. *Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments. Technical Reports Series No. 472* (2010).
13. International Atomic Energy Agency (IAEA). *Quantification of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments for Radiological Assessments.* (2009).
14. Thiele-Bruhn, S., Wessel-Bothe, S. & Aust, M. O. Time-resolved in-situ pH measurement in differently treated, saturated and unsaturated soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **178**, 425–432 (2015).
15. Mansfeldt, T. Redox potential of bulk soil and soil solution concentration of nitrate, manganese, iron, and sulfate in two Gleysols. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **167**, 7–16 (2004).
16. Mansfeldt, T. In situ long-term redox potential measurements in a dyked marsh soil. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **166**, 210–219 (2003).
17. Kaplan, D. I., Demirkanli, D. I., Molz, F. J., Beals, D. M., Cadieux, J. R. & Halverson, J. E. Upward movement of plutonium to surface sediments during an 11-year field study. *J. Environ. Radioact.* **101**, 338–344 (2010).
18. Sheppard, M. I. & Sheppard, S. C. Technetium Behaviour in Soils of the Canadian Precambrian Shield. *Technetium Environ.* 131–141 (1986)
19. Shaw, G., Wadey, P. & Bell, J. N. B. Radionuclide Transport Above a Near-Surface Water Table: IV. Soil Migration and Crop Uptake of Chlorine-36 and Technetium-99, 1990 to 1993. *J. Environ. Qual.* **33**, 2272–2280 (2004).
20. Murphy, C. E. & Johnson, T. L. Vegetative Uptake of Technetium-99 from Buried, Solidified, Low-Level Radioactive Waste. *J. Environ. Qual.* **22**, 793–799 (1993).
21. Kaplan, D., Powell, B., Barber, K., Devol, T., Dixon, K., Erdmann, B., Maloubier, M.,

- Martinez, N., Montgomery, D., Peruski, K., Roberts, K. & Witmer, M. Radionuclide field lysimeter experiment (RadFLEx): geochemical and hydrological data for SRS performance assessments. (2017).
22. Stahr, K., Kandeler, E., Herrmann, L. & Streck, T. *Bodenkunde und Standortlehre*. (Eugen Ulmer Verlag, 2020).
23. Blume, H.-P., Brümmer, G. W., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretzschmar, R., Stahr, K. & Wilke, B.-M. *Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde*. (Springer Spektrum, 2018).
24. Diercke Weltatlas - Böden. https://media.diercke.net/omeda/800/3231E_2.jpg.
25. Kördel, W., Weinfurtner, K., Böhmer, W., Hennecke, D., Hund-Rinke, K., Kördel, W., Kuhnt, G., Scheidt, S. & Simon, M. Abschlussbericht: Informationen zur Charakterisierung von Referenzböden - Speziierung und Beschreibung des Verhaltens von Schadstoffen in Referenzböden. *Umweltbundesamt FKZ 200 71 241* (2003).
26. Bussian, B., Kördel, W., Kuhnt, G., Ohnesorge, S. & Weinfurtner, K. Das RefeSol-Projekt: Grundlagen eines deutschen Referenzbodensystems. *Wasser und Abfall* **7**, 43–49 (2005).
27. Fraunhofer & Umweltbundesamt. RefeSol. <http://www.refesol.de/index.shtml>.
28. Bonka, H. & Narrog, J. Radionuklidtransport im Boden, RD-18-00116 in Böckler F., Dill B., Dingerdissen U., Eisenbrand G., Faupel F., Fugmann B., Gamse T., Matissek R., Pohnert G., Sprenger G. *RÖMPP [Online]* (2014).
29. Kadereit, J. W., Körner, C., Kost, B. & Sonnewald, U. *Strasburger Lehrbuch der Pflanzenwissenschaften*. (Springer Spektrum, 2014).
30. Kück, U. & Wolff, G. *Botanisches Grundpraktikum. Botanisches Grundpraktikum* (Springer Spektrum, 2014).
31. Brennicke, A. & Schopfer, P. *Ferntransport von Wasser und anorganischen Ionen. Pflanzenphysiologie* (Spektrum Akademischer Verlag, 2010).
32. Schopfer, P. & Brennicke, A. *Pflanzenphysiologie*. (Springer Spektrum, 2010).
33. Pflanzenforschung.de. Nährstoff- / Wasseraufnahme und -transport. *Bundesministerium für Bildung und Forschung*

- <https://www.pflanzenforschung.de/de/pflanzenwissen/lexikon-a-z/naehrstoff-wasseraufnahme-und-transport-347>.
34. Bennett, R. & Willey, N. Soil availability, plant uptake and soil to plant transfer of Tc-99 - A review. *J. Environ. Radioact.* **65**, 215–231 (2003).
 35. Sicius, H. *Mangangruppe: Elemente der siebten Nebengruppe. Handbuch der chemischen Elemente* (Springer Spektrum, 2016).
 36. Biersack, H.-J., Stelzner, F. & Knapp, F. F. Discovery of rhenium and masurium (technetium) by Ida Noddack-Tacke and Walter Noddack. *Nuklearmedizin* **54**, N50–N54 (2015).
 37. Kenna, B. T. The search for technetium in nature. *Journal of Chemical Education* **39**, 436–442 (1962).
 38. Vida, J. *Zum chemischen Verhalten des Technetiums bei der Behandlung des hochradioaktiven Abfalls*. (1989).
 39. Holleman, A. F. & Wiberg, E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. (Walter de Gruyter & Co., 2007).
 40. Rard, J. A., Rand, M., Anderegg, G., Wanner, H., Sandino, M. C. A. & Östhols, E. Chemical Thermodynamics of Technetium. *NEA-TDB Nucl. Energy Agency* (1999).
 41. Johannsen, B. & Spies, H. Technetium(V) chemistry as relevant to nuclear medicine. in *Technetium and Rhenium Their Chemistry and Its Applications* 77–121 (Springer Berlin Heidelberg, 1996).
 42. Aarkrog, A., Dahlggaard, H., Hallstadius, L., Holm, E., Mattsson, S. & Rioseco, J. Time Trend of ⁹⁹Tc in Seaweed from Greenland Waters. in *Technetium in the Environment* 69–78 (Springer Netherlands, 1986).
 43. Sheppard, S. C., Sheppard, M. I. & Evenden, W. G. A novel method used to examine variation in Tc sorption among 34 soils, aerated and anoxic. *J. Environ. Radioact.* **11**, 215–233 (1990).
 44. Echevarria, G., Vong, P. C., Leclerc-Cessac, E. & Morel, J. L. Bioavailability of Technetium-99 as Affected by Plant Species and Growth, Application Form, and Soil Incubation. *J. Environ. Qual.* **26**, 947–956 (1997).
 45. Zeevaert, T. H., Vandecasteele, C. M. & Kirchmann, R. Assessment of dose to man

- from releases of ⁹⁹Tc in fresh water systems. *Health Phys.* **57**, 337–343 (1989).
46. Van Loon, L., Stalmans, M., Maes, A., Cremers, A. & Cogneau, M. Soil-Humic Acid Complexes of Technetium: Synthesis and Characterisation. in *Technetium in the Environment* 143–153 (Springer Netherlands, 1986).
47. Takahashi, Y., Minai, Y., Ambe, S., Makide, Y. & Ambe, F. Comparison of adsorption behavior of multiple inorganic ions on kaolinite and silica in the presence of humic acid using the multitracer technique. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 815–836 (1999).
48. Rössler, D., Franke, K., Süss, R., Becker, E. & Kupsch, H. Synthesis and chromatographic characterization of [Tc-99m]technetium-humic acid species. *Radiochim. Acta* **88**, 95–100 (2000).
49. Yanagisawa, K. & Muramatsu, Y. Transfer of Technetium from Soil to Paddy and Upland Rice. *J. Radiat. Res.* **36**, 171–178 (1995).
50. Tagami, K. & Uchida, S. Microbial role in immobilization of technetium in soil under waterlogged conditions. *Chemosphere* **33**, 217–225 (1996).
51. Sheppard, S. C. & Evenden, W. G. Can Aquatic Macrophytes Mobilize Technetium by Oxidizing Their Rhizosphere? *J. Environ. Qual.* **20**, 738–744 (1991).
52. Tagami, K. & Uchida, S. Concentration of global fallout ⁹⁹Tc in rice paddy soils collected in Japan. *Environ. Pollut.* **95**, 151–154 (1997).
53. Maset, E. R., Sidhu, S. H., Fisher, A., Heydon, A., Worsfold, P. J., Cartwright, A. J. & Keith-Roach, M. J. Effect of organic co-contaminants on technetium and rhenium speciation and solubility under reducing conditions. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 5472–5477 (2006).
54. Gu, B., Dong, W., Liang, L. & Wall, N. A. Dissolution of technetium(IV) oxide by natural and synthetic organic ligands under both reducing and oxidizing conditions. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 4771–4777 (2011).
55. Begg, J. D. C., Burke, I. T. & Morris, K. The behaviour of technetium during microbial reduction in amended soils from Dounreay, UK. *Sci. Total Environ.* **373**, 297–304 (2007).
56. Fredrickson, J. K., Zachara, J. M., Plymale, A. E., Heald, S. M., McKinley, J. P.,

- Kennedy, D. W., Liu, C. & Nachimuthu, P. Oxidative dissolution potential of biogenic and abiogenic TcO₂ in subsurface sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 2299–2313 (2009).
57. Masters-Waage, N. K., Morris, K., Lloyd, J. R., Shaw, S., Mosselmans, J. F. W., Boothman, C., Bots, P., Rizoulis, A., Livens, F. R. & Law, G. T. W. Impacts of Repeated Redox Cycling on Technetium Mobility in the Environment. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 14301–14310 (2017).
58. Jaisi, D. P., Dong, H., Plymale, A. E., Fredrickson, J. K., Zachara, J. M., Heald, S. & Liu, C. Reduction and long-term immobilization of technetium by Fe(II) associated with clay mineral nontronite. *Chem. Geol.* **264**, 127–138 (2009).
59. Zachara, J. M., Heald, S. M., Jeon, B. H., Kukkadapu, R. K., Liu, C., McKinley, J. P., Dohnalkova, A. C. & Moore, D. A. Reduction of pertechnetate [Tc(VII)] by aqueous Fe(II) and the nature of solid phase redox products. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 2137–2157 (2007).
60. Bell, J. N. B., Minski, M. J. & Grogan, H. A. Plant uptake of radionuclides. *Soil Use Manag.* **4**, 76–84 (1988).
61. Cataldo, D. A., Wildung, R. E. & Garland, T. R. Root Absorption and Transport Behavior of Technetium in Soybean. *Plant Physiol.* **73**, 849–852 (1983).
62. Wildung, R. E., Garland, T. R. & Cataldo, D. A. Accumulation of technetium by plants. *Health Phys.* **32**, 314–317 (1977).
63. Hawkesford, M. J. Plant responses to sulphur deficiency and the genetic manipulation of sulphate transporters to improve S-utilization efficiency. *J. Exp. Bot.* **51**, 131–138 (2000).
64. Raghothama, K. Phosphate transport and signaling. *Curr. Opin. Plant Biol.* **3**, 182–187 (2000).
65. Forde, B. G. & Clarkson, D. T. Nitrate and Ammonium Nutrition of Plants: Physiological and Molecular Perspectives. *Adv. Bot. Res.* **30**, 1–90 (1999).
66. Crawford, N. M. & Glass, A. D. M. Molecular and physiological aspects of nitrate uptake in plants. *Trends in Plant Science* **3**, 389–395 (1998).
67. Echevarria, G., Vong, P. C. & Morel, J. L. Effect of NO₃⁻ on the fate of ⁹⁹TcO₄⁻ in

- the soil-plant system. *J. Environ. Radioact.* **38**, 163–171 (1998).
68. Gruber, L. & Gruner, A. Grundlagen und Verfahren der Massenspektrometrie. in *Medizintechnik* 1–10 (Springer Berlin Heidelberg, 2015).
69. Rapp, U. Mass spectrometry and proteomics: Principles and applications. in *Handbook of Toxicogenomics: A Strategic View of Current Research and Applications* 97–114 (2005).
70. Dass, C. *Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry. Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry* (John Wiley & Sons, Inc., 2007).
71. Gross, J. H. *Massenspektrometrie*. (Springer Berlin Heidelberg, 2013).
72. Güssregen, B. Massenspektrometrie. in *Lexikon der Medizinischen Laboratoriumsdiagnostik* 1–5 (Springer, Berlin, Heidelberg, 2017).
73. Harris, D. C. *Lehrbuch der Quantitativen Analyse. Lehrbuch der Quantitativen Analyse* (Springer Berlin Heidelberg, 2014).
74. Nageswaran, G., Choudhary, Y. S. & Jagannathan, S. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. in *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization* **2**, 163–194 (Springer International Publishing, 2017).
75. Belu, A. M., Graham, D. J. & Castner, D. G. Time-of-flight secondary ion mass spectrometry: Techniques and applications for the characterization of biomaterial surfaces. *Biomaterials* **24**, 3635–3653 (2003).
76. Wendt, K., Geppert, C., Mattolat, C., Passler, G., Raeder, S., Schwellnus, F., Wies, K. & Trautmann, N. Progress of ultra trace determination of technetium using laser resonance ionization mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **404**, 2173–2176 (2012).
77. Franzmann, M., Bosco, H., Walther, C. & Wendt, K. A new resonant Laser-SNMS system for environmental ultra-trace analysis: Installation and optimization. *Int. J. Mass Spectrom.* **423**, 27–32 (2017).
78. Franzmann, M., Bosco, H., Hamann, L., Walther, C. & Wendt, K. Resonant laser-SNMS for spatially resolved and element selective ultra-trace analysis of radionuclides. *J. Anal. At. Spectrom.* **33**, 730–737 (2018).
79. Wigley, F., Warwick, P. E., Croudace, I. W., Caborn, J. & Sanchez, A. L. Optimised

- method for the routine determination of Technetium-99 in environmental samples by liquid scintillation counting. *Anal. Chim. Acta* **380**, 73–82 (1999).
80. McCartney, M., Rajendran, K., Olive, V., Busby, R. G. & McDonald, P. Development of a novel method for the determination of ⁹⁹Tc in environmental samples by ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **14**, 1849–1852 (1999).
81. Uchida, S. & Tagami, K. Separation and concentration of technetium using a Tc-selective extraction chromatographic resin. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **221**, 35–39 (1997).
82. Schmalz, T. Massenspektrometrische Bestimmung der Sorption von Tc-99 an einem Referenzboden im wassergesättigten Zustand. (Leibniz Universität Hannover, 2020).
83. Schmidt, K. Untersuchung der Radionuklidmigration in Säulen- und Lysimeterversuchen mit spektroskopischen und massenspektrometrischen Methoden. (Leibniz Universität Hannover, 2019).
84. DIN ISO 11277:2002-08; Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in Mineralböden - Verfahren mittels Siebung und Sedimentation. (2002).
85. DIN EN 15933:2012-11; Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden - Bestimmung des pH-Werts. (2012).
86. DIN EN ISO 12782-2:2012-09; Bodenbeschaffenheit - Parameter zur geochemischen Modellierung der Elution und Speziation von Bestandteilen in Böden und Materialien - Teil 2: Extraktion von kristallinen Eisenoxiden und -hydroxiden mittels Dithionit. (2012).
87. DIN EN ISO 12782-3:2012-09; Bodenbeschaffenheit - Parameter zur geochemischen Modellierung der Elution und Speziation von Bestandteilen in Böden und Materialien - Teil 3: Extraktion von Aluminiumoxiden und -hydroxiden mittels Ammoniumoxalat/Oxalsäure. (2012).
88. Bors, J., Erten, H. & Martens, R. Sorption Studies of Radioiodine on Soils with Special References to Soil Microbial Biomass. *Radiochim. Acta* **52–53**, 317–326 (1991).

-
89. Li, D. & Kaplan, D. I. Sorption coefficients and molecular mechanisms of Pu, U, Np, Am and Tc to Fe (hydr)oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials* **243**, 1–18 (2012).
 90. Dorau, K., Wessel-Bothe, S., Milbert, G., Schrey, H. P., Elhaus, D. & Mansfeldt, T. Climate change and redoximorphosis in a soil with stagnic properties. *CATENA* **190**, 104528 (2020).
 91. Dorau, K. & Mansfeldt, T. Comparison of redox potential dynamics in a diked marsh soil: 1990 to 1993 versus 2011 to 2014. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **179**, 641–651 (2016).
 92. Wessel-Bothe, S., Pätzold, S., Klein, C., Behre, G. & Welp, G. Sorption of pesticides and DOC on glass and ceramic suction cups. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **163**, 53–56 (2000).
 93. Boggs, M. A., Minton, T., Dong, W., Lomasney, S., Islam, M. R., Gu, B. & Wall, N. A. Interactions of Tc(IV) with humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 2718–2724 (2011).
 94. Hormann, V. & Fischer, H. W. Estimating the distribution of radionuclides in agricultural soils - Dependence on soil parameters. *J. Environ. Radioact.* **124**, 278–286 (2013).
 95. Hormann, V. Modelling speciation and distribution of radionuclides in agricultural soils. in *Radionuclides in the Environment* 81–99 (Springer International Publishing, 2015).
 96. Tagami, K. & Uchida, S. Chemical transformation of technetium in soil during the change of soil water conditions. *Chemosphere* **38**, 963–971 (1999).
 97. Boggs, M. A., Dong, W., Gu, B. & Wall, N. A. Complexation of Tc(IV) with acetate at varying ionic strengths. *Radiochim. Acta* **98**, 583–587 (2010).
 98. Braude, E. A. & Nachod, F. C. *Determination of Organic Structures by Physical Methods. Determination of Organic Structures by Physical Methods* (Academic Press, 1955).
 99. Dippy, J. F. J., Hughes, S. R. C. & Rozanski, A. The dissociation constants of some symmetrically disubstituted succinic acids. *J. Chem. Soc.* **63**, 2492–2498 (1959).

100. Klose, A. Ortsaufgelöste Analyse von Radionuklidgetracerten Wurzelschnitten mittels Massenspektrometrie. (Leibniz Universität Hannover, 2020).
101. Holtmann, L. Bestimmung endlagerrelevanter Radionuklide in Pflanzenteilen mittels ortsaufgelöster Massenspektrometrie. (Leibniz Universität Hannover, 2021).
102. BMEL-Statistik: Tabellen zu Ernährung und Fischerei. <https://www.bmel-statistik.de/ernaehrung-fischerei/tabellen-zu-ernaehrung-und-fischerei/>.
103. Tagami, K. & Uchida, S. Comparison of transfer and distribution of technetium and rhenium in radish plants from nutrient solution. *Appl. Radiat. Isot.* **61**, 1203–1210 (2004).
104. Mousny, J. M., Roucoux, P. & Myttenaere, C. Absorption and translocation of technetium in pea plant. *Environ. Exp. Bot.* **19**, 263–268 (1979).
105. Lebeau, D., Leroy, N., Doizi, D., Wu, T. Di, Guerquin-Kern, J. L., Perrin, L., Ortega, R., Voiseux, C., Fournier, J. B., Potin, P., Fiévet, B. & Leblanc, C. Mass spectrometry – based imaging techniques for iodine-127 and iodine-129 detection and localization in the brown alga *Laminaria digitata*. *J. Environ. Radioact.* **231**, 127–131 (2021).
106. Mandel, M., Holtmann, L., Raiwa, M., Wunnenberg-Gust, A., Riebe, B. & Walther, C. Imaging of I, Re and Tc plant uptake on the single-cell scale using SIMS and rL-SNMS. *J. Hazard. Mater.* **423**, 127143 (2022).
107. Nishizawa, S., Sakai, A., Amano, Y. & Matsuzawa, T. Cryopreservation of asparagus (*Asparagus officinalis* L.) embryogenic suspension cells and subsequent plant regeneration by vitrification. *Plant Sci.* **91**, 67–73 (1993).
108. Li, B., Zhang, Y., Ge, J., Liu, K. & Li, P. Sample preparation for mass spectrometry imaging of leaf tissues: a case study on analyte delocalization. *Anal. Bioanal. Chem.* **410**, 7449–7456 (2018).
109. Knapp, E., Flores, R., Scheiblin, D., Modla, S., Czymbek, K. & Yusibov, V. A cryohistological protocol for preparation of large plant tissue sections for screening intracellular fluorescent protein expression. *Biotechniques* **52**, 31–37 (2012).

-
110. Zhang, Z., Niu, L., Chen, X., Xu, X. & Ru, Z. Improvement of plant cryosection. *Front. Biol. (Beijing)*. **7**, 374–377 (2012).
 111. Day, J. G. & McLellan, M. R. *Cryopreservation and Freeze-Drying Protocols*. *Cryopreservation and Freeze-Drying Protocols* (Springer US, 1995).
 112. Teixeira, A. S., Faltus, M., Zámečník, J., González-Benito, M. E. & Molina-García, A. D. Glass transition and heat capacity behaviors of plant vitrification solutions. *Thermochim. Acta* **593**, 43–49 (2014).
 113. Metzner, R., Schneider, H. U., Breuer, U. & Schroeder, W. H. Imaging nutrient distributions in plant tissue using time-of-flight secondary ion mass spectrometry and scanning electron microscopy. *Plant Physiol.* **147**, 1774–1787 (2008).
 114. Saatz, J., Stryhanyuk, H., Vetterlein, D., Musat, N., Otto, M., Reemtsma, T., Richnow, H. H. & Daus, B. Location and speciation of gadolinium and yttrium in roots of *Zea mays* by LA-ICP-MS and ToF-SIMS. *Environ. Pollut.* **216**, 245–252 (2016).
 115. Krijger, G. C., Van Vliet, P. M. & Wolterbeek, H. T. Metal speciation in xylem exudate of *Lycopersicon esculentum* Mill - technetium. *Plant Soil* **212**, 165–173 (1999).
 116. Krijger, G. C., Harms, A. V., Leen, R., Verburg, T. G. & Wolterbeek, B. Chemical forms of technetium in tomato plants; TcO₄⁻, Tc-cysteine, Tc-glutathione and Tc-proteins. *Environ. Exp. Bot.* **42**, 69–81 (1999).
 117. Garten, C. T. & Lomax, R. D. Technetium-99 cycling in maple trees: Characterization of changes in chemical form. *Health Phys.* **57**, 299–307 (1989).
 118. Shi, K., Hou, X., Qiao, J., Sun, X., Roos, P. & Wu, W. Analysis of technetium species and fractions in natural seaweed using biochemical separation and ICP-MS measurement. *Anal. Chem.* **88**, 11931–11937 (2016).
 119. International Atomic Energy Agency. *Geological Disposal of Radioactive Waste*. *IAEA Safety Standards Series No. WS-R-4* (2006).
 120. Porro, I., Newman, M. E. & Dunnivant, F. M. Comparison of batch and column methods for determining strontium distribution coefficients for unsaturated transport in basalt. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1679–1686 (2000).

121. Murillo-Torres, R., Durán-Álvarez, J. C., Prado, B. & Jiménez-Cisneros, B. E. Sorption and mobility of two micropollutants in three agricultural soils: A comparative analysis of their behavior in batch and column experiments. *Geoderma* **189–190**, 462–468 (2012).
122. Sheppard, M. I., Vandergraaf, T. T., Thibault, D. H. & Keith Reid, J. A. Technetium and uranium: Sorption by and plant uptake from peat and sand. *Health Phys.* **44**, 635–643 (1983).
123. Bunzl, K. & Schimmack, W. Effect of microbial biomass reduction by gamma-irradiation on the sorption of ¹³⁷Cs, ⁸⁵Sr, ¹³⁹Ce, ⁵⁷Co, ¹⁰⁹Cd, ⁶⁵Zn, ¹⁰³Ru, ^{95m}Tc and ¹³¹I by soils. *Radiat. Environ. Biophys.* **27**, 165–176 (1988).
124. Koch-Steindl, H. & Pröhl, G. Considerations on the behaviour of long-lived radionuclides in the soil. *Radiation and Environmental Biophysics* **40**, 93–104 (2001).
125. Denys, S., Echevarria, G., Florentin, L., Leclerc-Cessac, E. & Morel, J. L. Availability of ⁹⁹Tc in undisturbed soil cores. *J. Environ. Radioact.* **70**, 115–126 (2003).
126. Bishop, M. E., Dong, H., Kukkadapu, R. K., Liu, C. & Edelman, R. E. Bioreduction of Fe-bearing clay minerals and their reactivity toward pertechnetate (Tc-99). *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 5229–5246 (2011).
127. Lloyd, J. R. & Macaskie, L. E. Microbially-mediated reduction and removal of technetium from solution. *Res. Microbiol.* **148**, 530–532 (1997).
128. Lloyd, J. R., Sole, V. A., Van Praagh, C. V. G. & Lovley, D. R. Direct and Fe(II)-mediated reduction of technetium by Fe(III)-reducing bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* **66**, 3743–3749 (2000).
129. Cui, D. & Eriksen, T. E. Reduction of pertechnetate by ferrous iron in solution: Influence of sorbed and precipitated Fe(II). *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2259–2262 (1996).
130. Lloyd, J. R. & Macaskie, L. E. A novel PhosphorImager-based technique for monitoring the microbial reduction of technetium. *Appl. Environ. Microbiol.* **62**, 578–582 (1996)
131. Lloyd, J. R., Cole, J. A. & Macaskie, L. E. Reduction and removal of heptavalent

- technetium from solution by *Escherichia coli*. *J. Bacteriol.* **179**, 2014–2021 (1997).
132. Artinger, R., Buckau, G., Zeh, P., Geraedts, K., Vancluysen, J., Maes, A. & Kim, J. I. Humic colloid mediated transport of tetravalent actinides and technetium. *Radiochim. Acta* **91**, 743–750 (2003).
133. Ashworth, D. J. & Shaw, G. Soil migration and plant uptake of technetium from a fluctuating water table. *J. Environ. Radioact.* **81**, 155–171 (2005).
134. Sekine, T., Hiraga, M., Fujita, T., Mutalib, A. & Yoshihara, K. Application of laser induced photoacoustic spectroscopy to the determination of Tc-99. *J. Nucl. Sci. Technol.* **30**, 1131–1135 (1993).
135. Wolfrum, C. & Bunzl, K. SORPTION AND DESORPTION OF TECHNETIUM BY HUMIC SUBSTANCES UNDER OXIC AND ANOXIC CONDITIONS. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* **99**, 315–323 (1986).
136. Maes, A., Geraedts, K., Bruggeman, C., Vancluysen, J., Rossberg, A. & Hennig, C. Evidence for the Interaction of Technetium Colloids with Humic Substances by X-ray Absorption Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 2044–2051 (2004).
137. Baston, G. M. N., De Cannière, P. R., Ilett, D. J., Cowper, M. M., Pilkington, N. J., Tweed, C. J., Wang, L. & Williams, S. J. Technetium behaviour in Boom Clay - A laboratory and field study. *Radiochim. Acta* **90**, 735–740 (2002).
138. Geraedts, K., Bruggeman, C., Maes, A., Van Loon, L. R., Rossberg, A. & Reich, T. Evidence for the existence of Tc(IV) — humic substance species by X-ray absorption near-edge spectroscopy. *Radiochim. Acta* **90**, 879–884 (2002).
139. Sekine, T., Watanabe, A., Yoshihara, K. & Kim, J. I. Complexation of Technetium with Humic Acid. *Radiochim. Acta* **63**, 87–90 (1993).
140. Ticknor, K. V., Vilks, P. & Vandergraaf, T. T. The effect of fulvic acid on the sorption of actinides and fission products on granite and selected minerals. *Appl. Geochemistry* **11**, 555–565 (1996).
141. Hormann, V. A consistent model for estimating the partitioning of Am, Pu and Se in agricultural soils. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **329**, 769–784 (2021).
142. Groenenberg, J. E., Koopmans, G. F. & Comans, R. N. J. Uncertainty analysis of the nonideal competitive adsorption - Donnan model: Effects of dissolved organic

- matter variability on predicted metal speciation in soil solution. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 1340–1346 (2010).
143. Clijsters, H., Cuypers, A. & Vangronsveld, J. Physiological responses to heavy metals in higher plants; defence against oxidative stress. *Zeitschrift für Naturforschung - Section C Journal of Biosciences* **54**, 730–734 (1999).
144. Yanagisawa, K. & Muramatsu, Y. Transfer Factors of Technetium from Soil to Vegetables. *Radiochim. Acta* **63**, 83–86 (1993).
145. Murphy, C. E. & Johnson, T. L. Vegetative Uptake of Technetium-99 from Buried, Solidified, Low-Level Radioactive Waste. *J. Environ. Qual.* **22**, 793–799 (1993).
146. Dehut, J. P., Fonsny, K., Myttenaere, C., Deprins, D. & Vandecasteele, C. M. Bioavailability of Tc incorporated in plant material. *Health Phys.* **57**, 263–267 (1989).
147. Tagami, K. & Uchida, S. Soil-to-Plant Transfer Factors of Technetium-99 for Various Plants Collected in the Chernobyl Area. *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **6**, 261–264 (2005).
148. Vandecasteele, C. M., Dehut, J. P., Van Laer, S., Deprins, D. & Myttenaere, C. Long-term Availability of Tc Deposited on Soil After Accidental Releases. *Health Phys.* **57**, 247–254 (1989).
149. Till, J. E., Hoffman, F. O. & Dunning, D. E. A new look at Tc-99 releases to the atmosphere. *Health Phys.* **36**, 21–30 (1979).
150. Garland, T. R., Cataldo, D. A. & McFadden, K. M. Comparative behavior of Tc-99, I-129, I-127 and Cs-137 in the environment adjacent to a fuels reprocessing facility. *Health Phys.* **44**, 658–662 (1983).
151. Muramatsu, Y., Uchida, S., Sumiya, M., Ohmomo, Y. & Obata, H. Tracer experiments on transfer of radio-iodine in the soil - rice plant system. *Water. Air. Soil Pollut.* **45**, 157–171 (1989).
152. Hoffman, F. O., Garten, C. T., Lucas, D. M. & Huckabee, J. W. Environmental Behavior of Technetium in Soil and Vegetation. Implications for Radiological Assessments. *Environ. Sci. Technol.* **16**, 214–217 (1982).
153. Woodard-Blankenship, B., Neel, J. W. & Papin, P. J. Localization and morphological

- effects of technetium-99 on higher plant cells. *Water, Air, Soil Pollut.* **81**, 411–428 (1995).
154. Weng, H. X., Hong, C. L., Yan, A. L., Pan, L. H., Qin, Y. C., Bao, L. T. & Xie, L. L. Mechanism of iodine uptake by cabbage: Effects of iodine species and where it is stored. *Biol. Trace Elem. Res.* **125**, 59–71 (2008).
155. Weng, H. X., Hong, C. L., Xia, T. H., Bao, L. T., Liu, H. P. & Li, D. W. Iodine biofortification of vegetable plants-An innovative method for iodine supplementation. *Chinese Sci. Bull.* **58**, 2066–2072 (2013).
156. Gonzali, S., Kiferle, C. & Perata, P. Iodine biofortification of crops: agronomic biofortification, metabolic engineering and iodine bioavailability. *Curr. Opin. Biotechnol.* **44**, 16–26 (2017).
157. Humphrey, O. S., Young, S. D., Bailey, E. H., Crout, N. M. J., Ander, E. L., Hamilton, E. M. & Watts, M. J. Iodine uptake, storage and translocation mechanisms in spinach (*Spinacia oleracea* L.). *Environ. Geochem. Health* **41**, 2145–2156 (2019).
158. Cataldo, D. A., Garland, T. R., Wildung, R. E. & Fellows, R. J. Comparative Metabolic Behavior and Interrelationships of Tc and S in Soybean Plants. *Health Phys.* **57**, 281–287 (1989).
159. Cataldo, D. A., Garland, T. R. & Wildung, R. E. Plant Root Absorption and Metabolic Fate of Technetium in Plants. in *Technetium in the Environment* (Springer, 1986).
160. Lembrechts, J. F. & Desmet, G. Reaction mechanisms responsible for transformation of pertechnetate in photoautotrophic organisms. *Health Phys.* **57**, 255–262 (1989).
161. Hou, X., Yan, X. & Chai, C. Chemical species of iodine in some seaweeds II. Iodine-bound biological macromolecules. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **245**, 461–467 (2000).
162. Bundesregierung. *Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Ermittlung der Exposition von Einzelpersonen der Bevölkerung durch genehmigungs- oder anzeigebedürftige Tätigkeiten (AVV Tätigkeiten)*. (2020).
163. Bundesministerium für Umwelt Naturschutz und nukleare Sicherheit. *Verordnung über Sicherheitsanforderungen an die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle*

- (*Endlagersicherheitsanforderungsverordnung - EndlSiAnfV*). (2020).
164. Van Ham, R., Adriaens, A., Van Vaeck, L., Gijbels, R. & Adams, F. Molecular information in static SIMS for the speciation of inorganic compounds. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **161–163**, 245–249 (2000).
165. Van Ham, R., Van Vaeck, L., Adriaens, A., Adams, F., Hodges, B. & Groenewold, G. Inorganic speciation in static SIMS: a comparative study between monatomic and polyatomic primary ions. *J. Anal. At. Spectrom.* **17**, 753–758 (2002).
166. Trzyna-Sowa, M., Berchenko, N., Dziawa, P. & Cebulski, J. Molecular speciation analysis of oxidized metal surfaces by TOF SIMS. *Appl. Surf. Sci.* **577**, 151855 (2022).

7 Anhang

7.1 Daten

Tabelle 7 Übersicht der ermittelten K_d - Werte aus den Batch - Experimenten in RefeSol 01A - 04A.

ppb	$^{99}\text{TcO}_4^-$ nmol L ⁻¹	RefeSol 01A		RefeSol 02A		RefeSol 03G		RefeSol 04A	
		K_d / L kg ⁻¹	+/-	K_d / L kg ⁻¹	+/-	K_d / L kg ⁻¹	+/-	K_d / L kg ⁻¹	+/-
0,25	1,5	1,69	0,06	0,38	0,18	23,61	12,31	0,32	0,09
0,5	3,1	0,61	0,11	0,62	0,15	6,83	2,36	0,24	0,20
1	6,1	0,28	0,15	0,48	0,23	3,06	0,61	0,15	0,08
10	61,3	0,46	0,63	0,77	0,14	1,03	0,06	0,12	0,02
25	153,4	0,22	0,15	1,59	0,17	0,80	0,13	0,28	0,09
50	306,7	0,31	0,27	1,76	0,20	1,05	0,12	0,44	0,04
100	613,5	0,48	0,43	1,92	0,09	0,97	0,06	0,68	0,26

Tabelle 8 Übersicht der ermittelten Aktivitätskonzentration von ^{99}Tc aus den Säulen - Experimenten in RefeSol 01A-04A. Zusätzlich wurde der Anteil am eingesetzten Tracer, der in der Säule verblieben ist, aufsummiert und prozentual dargestellt.

Tiefe / cm	RefeSol 01A		RefeSol 02A		RefeSol 03G		RefeSol 04A	
	a / Bq g ⁻¹	+/-	a / Bq g ⁻¹	+/-	a / Bq g ⁻¹	+/-	a / Bq g ⁻¹	+/-
0-4	6,51	0,09	3,04	0,06	0,09	0,00	2,28	0,06
4-8	0,91	0,08	1,74	0,02	21,26	0,16	3,86	0,02
8-12	0,60	0,06	2,00	0,06	23,49	0,48	1,33	0,07
12-15	0,65	0,06	2,21	0,03	12,90	0,21	1,34	0,04
15-18	0,36	0,00	1,66	0,03	12,34	0,22	0,73	0,03
18-20	0,27	0,01	2,56	0,03	6,33	0,15	0,69	0,03
20-22	0,29	0,02	2,36	0,05	2,41	0,17	0,90	0,05
22-24	0,33	0,01	2,47	0,05	6,27	0,31	0,74	0,06
24-26	0,34	0,01	3,01	0,06	7,09	0,36	0,96	0,07
26-28	0,28	0,01	2,77	0,06	8,28	0,38	0,35	0,04
Tracer sorbiert	$\cong 12,2 \pm 0,26 \%$		$\cong 18,54 \pm 0,21 \%$		$\cong 96,19 \pm 1,22 \%$		$\cong 16,93 \pm 0,31 \%$	

Tabelle 9 Übersicht der ermittelten Aktivitätskonzentration von ^{99}Tc im Porenwasser der drei Tiefen im Lysimeter.

Versuchsdauer / d	Tiefe 3		Tiefe 2		Tiefe 1	
	$a / \text{Bq mL}^{-1}$	+/-	$a / \text{Bq mL}^{-1}$	+/-	$a / \text{Bq mL}^{-1}$	+/-
428	20,16	0,99	< LOD	-	< LOD	-
472	33,72	0,34	< LOD	-	2,43	0,03
476	25,89	1,01	10,37	0,19	3,44	0,07
540	8,71	0,43	16,15	0,55	10,88	0,25
554	3,08	0,10	9,45	0,32	11,10	0,62

Tabelle 10 Übersicht der ermittelten Aktivitätskonzentration von ^{99}Tc im Bohrkern, der aus dem Lysimeter entnommen wurde.

Tiefenprofil / cm	$a / \text{Bq g}^{-1}$	+/-
0-4	7,82	0,08
4-8	5,92	0,17
8-12	10,73	0,21
12-16	4,85	0,14
16-20	4,49	0,14
20-24	4,01	0,20
24-28	3,66	0,21
28-32	3,74	0,15
32-36	3,57	0,23
36-40	6,03	0,12

Tabelle 11 Experimentell ermittelte Daten, die als Grundlage der Modellierungen dienten. Tiefe 2 wurde aufgrund der unterschiedlichen Eh-Werte in Tiefe 2.1 und 2.2 unterteilt.

chemische Eingangsform		TcO_4^-
Konzentration / mg L⁻¹		7,5
K_d / L kg⁻¹		0,28
Porenvolumen / L		13,34
	Tiefe 1	7,26
pH-Wert	Tiefe 2	7,30
	Tiefe 3	7,54
	Tiefe 1	394
Eh-Wert / mV	Tiefe 2.1/2.2	-226/358
	Tiefe 3	604
	Tiefe 1	49,38
DOC / mg L⁻¹	Tiefe 2	53,49
	Tiefe 3	40,80

Tabelle 12 Übersicht der ermittelten Aktivitätskonzentrationen von ⁹⁹Tc aus den sequentiellen Extraktionen aus drei Tiefen des Bohrkerns aus dem Lysimeter.

	Calciumchlorid-Fraktion		Essigsäure-Fraktion	
	<i>a</i> / Bq mL ⁻¹	+/-	<i>a</i> / Bq mL ⁻¹	+/-
Tiefe 1	0,229	0,014	0,005	0,0002
Tiefe 2	0,066	0,003	0,016	0,0007
Tiefe 3	0,047	0,004	0,040	0,002

Tabelle 13 Mittelwerte der Transferfaktoren aus den Gefäßversuchen mit dazugehöriger Standardabweichung.

		RefeSol 01A		RefeSol 02A		RefeSol 03G		RefeSol 04A	
		TF	+/-	TF	+/-	TF	+/-	TF	+/-
Erbse	Wurzel	8,21	3,80	88,9	5,58	4,72	0,06	32,3	7,09
	essb. Anteil	1,23	0,58	3,89	0,61	0,43	0,27	4,14	1,04
	Blatt	602,6	215	748	87,9	93,1	17,4	920	203
Karotte	Wurzel	46,0	35,1	3,39	3,17	23,7	6,83	13,3	3,28
	essb. Anteil	21,9	6,67	3,50	2,22	57,5	20,2	2,91	0,63
	Blatt	2131	426	849	582	1180	215	1899	137
Kartoffel	Wurzel	3,07	2,17	18,3	3,82	78,4	52,8	0,89	0,04
	essb. Anteil	13,0	7,26	0,74	0,17	0,96	0,90	0,15	0,10
	Blatt	3675	852	890	108	197	166	235	221
Weizen	Wurzel	51,0	11,2	9,85	4,40	18,0	3,79	4,69	0,92
	essb. Anteil	0,10	0,03	0,19	0,06	0,62	0,28	1,74	0,30
	Blatt	468	59,2	102	5,39	475	61,0	218	22,3

Tabelle 14 Übersicht der Übersicht der ermittelten Aktivitätskonzentrationen von ⁹⁹Tc aus der zeitlichen Untersuchung in Pfahlwurzel und Blatt von Karottenpflanzen zu unterschiedlichen Erntezeitpunkten.

Zeit / d	Pfahlwurzel		Blatt	
	a / Bq g ⁻¹	+/-	a / Bq g ⁻¹	+/-
0,08	0,45	0,31	0,33	0,26
0,17	3,24	2,53	3,94	0,95
1	4,67	1,13	19,29	2,58
2	19,57	2,62	148,27	44,71
3	38,17	11,51	224,89	39,02
4	14,19	2,46	118,96	9,29
8	152,66	11,92	1235,40	54,60
10	95,65	4,23	965,41	83,14
14	67,63	5,82	843,31	85,26

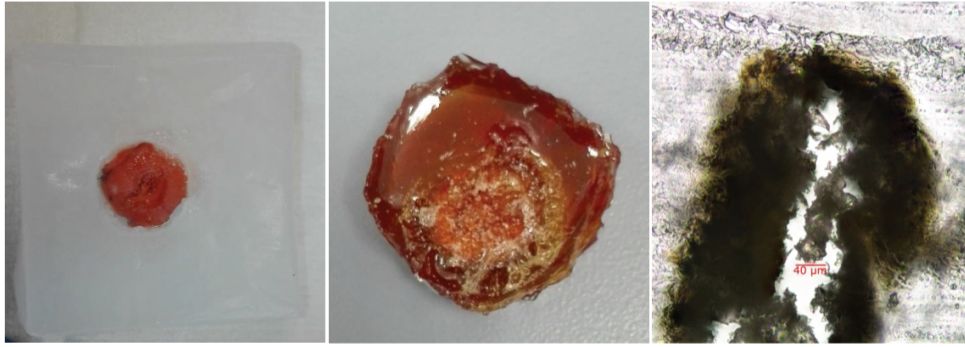


Abbildung 44 In PEG (links) und Epoxidharz (Mitte) eingebettete Karottenproben und Lichtmikroskopieaufnahme einer in Epoxidharz eingebetteten Erbsenwurzel (rechts).

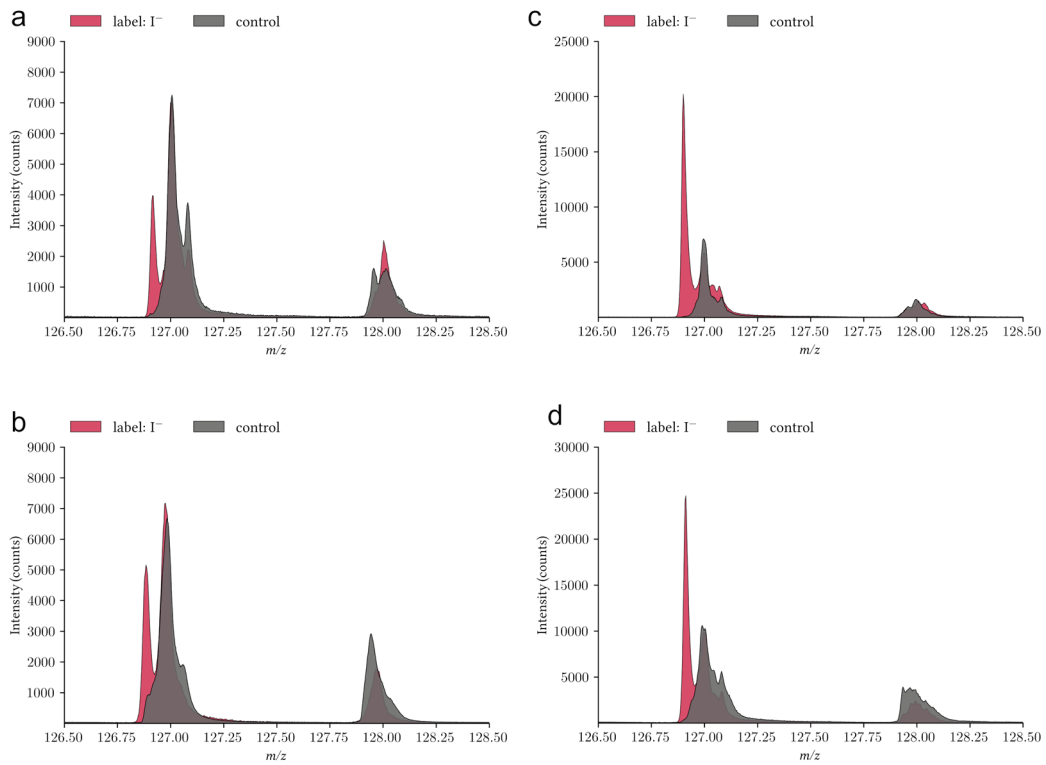


Abbildung 45 Massenspektren der SIMS - Messungen von Iodid in der Pfahlwurzel (a) und dem Blattstängel (b) einer Karotte und der Wurzel (c) und dem Blattstängel (d) einer Erbse. Das ^{127}I -Signal bei m/z 126,9 ist in Rot dargestellt, während die Messung an einer Kontrolle (die nicht mit Iod getracert wurde) in Grau dargestellt ist.

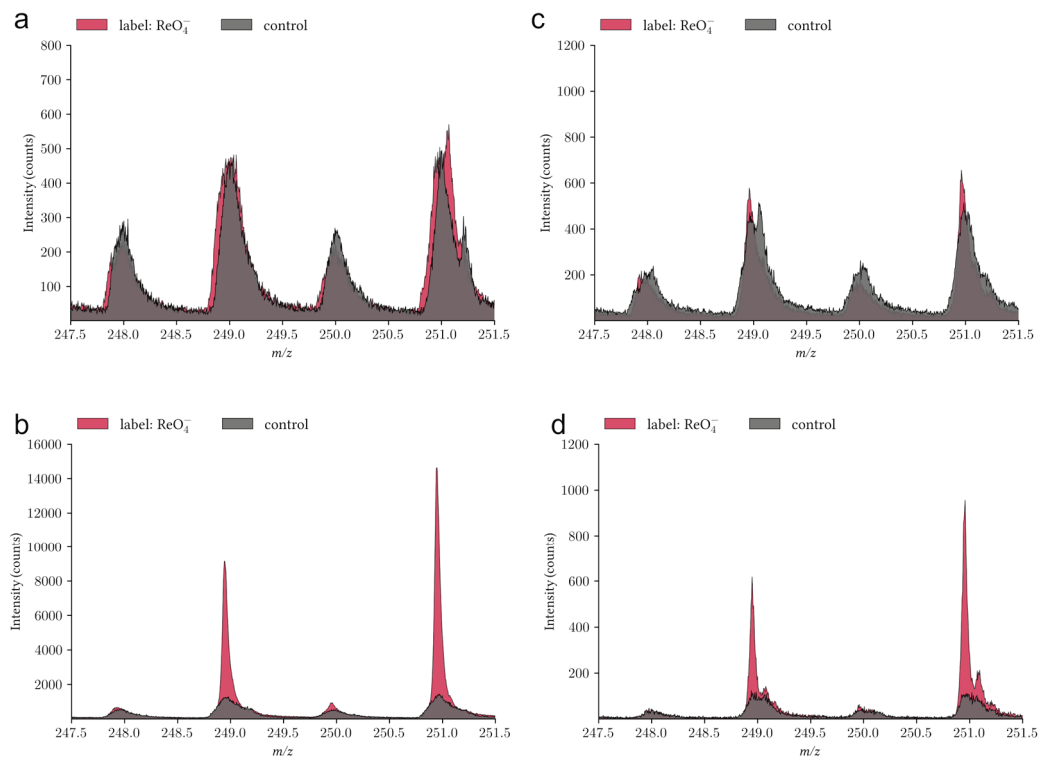


Abbildung 46 Massenspektren der SIMS - Messungen von Perrhenat in der Pfahlwurzel (a) und dem Blattstängel (b) einer Karotte und der Wurzel (c) und dem Blattstängel (d) einer Erbse. Das $^{185/187}\text{ReO}_4^-$ -Signal bei m/z 248,95 und 250,95 ist in Rot dargestellt, während die Messung an einer Kontrolle (die nicht mit Perrhenat getracert wurde) in Grau dargestellt ist.

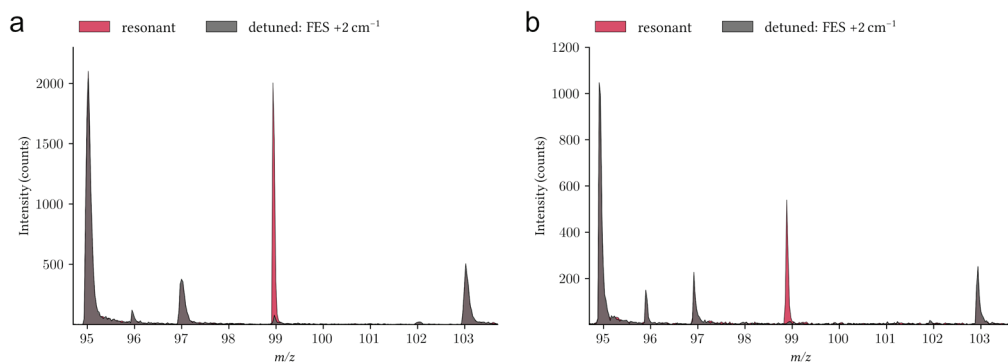


Abbildung 47 Massenspektrum des Blattstängels einer Karotte (a) und Erbse (b). Das resonante ^{99}Tc -Signal bei m/z 99 ist in Rot dargestellt, während das um $+2\text{cm}^{-1}$ verstimmt Signal in Grau dargestellt ist.

Tabelle 15 Übersicht über die Speziesverteilung von ^{99}Tc in der Pfahlwurzel und dem Blatt einer Karotte, die mit $^{99}\text{TcO}_4^-$ getracert wurde, nach dem Extraktionsschema von Shi et al. (2016).

	Pfahlwurzel		Blatt	
	Anteil / %	+/-	Anteil / %	+/-
alkalilöslich	18,37	0,19	58,39	0,20
Cellulose	9,92	0,07	14,66	0,11
Pigment	50,92	0,63	2,26	0,02
Protein	0,14	0,01	0,05	1,40E-03
säurelöslich	8,07	0,11	16,60	0,05
wasserlöslich	12,57	0,09	8,04	0,05

7.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Übersicht über einen möglichen Eintragungspfad von Radionukliden aus einem Endlager in die Biosphäre und von dort aus in Pflanzen und zelluläre Strukturen.	2
Abbildung 2 Aufbau des Bodens mit den dazugehörigen Bodenhorizonten. ²⁴	7
Abbildung 3 Übersicht über das RefeSol - System vom Fraunhofer IME. Die RefeSols sind nach ihren Eigenschaften in insgesamt vier Ebenen eingeteilt. Die Bezeichnungen A bzw. G stehen für Ackerfläche bzw. Grünland und beziehen sich auf die Verwendung der Böden vor ihrer Probenahme. ²⁷	8
Abbildung 4 Schematische Darstellung der Sorptionsprozesse eines gelösten Ions (Sorptiv) an eine Feststoffoberfläche (Sorbent) und die daraus resultierende Bioverfügbarkeit. ²³	9
Abbildung 5 Schematischer Querschnitt einer Wurzel im Bereich der Wurzelhaarzone. ³⁰	12
Abbildung 6 Schematischer Querschnitt einer Sprossachse. ³⁰	13
Abbildung 7 Schematische Darstellung eines Flachblattes vom Laubblatt - Typ. ³⁰	14
Abbildung 8 Zerfallsschema von ⁹⁹ Tc mit Mutter- (⁹⁹ Mo) und Tochternuklid (⁹⁹ Ru).....	16
Abbildung 9 Pourbaix - Diagramm von Technetium ($c = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) in Wasser bei 25 °C. Der rot gestrichelte Bereich stellt den thermodynamisch stabilen Bereich von Wasser dar, in Abhängigkeit des pH-Wertes und des Redoxpotentials der Standard-Wasserstoffelektrode. Das Diagramm wurde mittels Hydra und Medusa erstellt.	18
Abbildung 10 Schematischer Aufbau eines Quadrupols. Dieser besteht aus vier Metallstäben, an die jeweils unterschiedliche Spannungen angelegt werden. ⁷²	22
Abbildung 11 Schematische Darstellung der SIMS. Über eine Ionenquelle werden primäre Ionen (z.B. Edelgas-, Gallium- oder Bismutionen) auf die Probenoberfläche beschleunigt und anschließend in ein TOF - MS extrahiert, in dem die Massen aufgetrennt und einzeln analysiert werden.	24
Abbildung 12 Temperaturverlauf des Programms im Muffelofen zur Probenveraschung.	27
Abbildung 13 Verwendete Materialien (links) und der Aufbau der Vakuumbbox (rechts) für die TEVA-Trennung.	28
Abbildung 14 Lineare Regression der Kalibrierreihe zur quantitativen Bestimmung von ⁹⁹ Tc mittels ICP - MS.	29
Abbildung 15 Experimentell ermittelte K_d Werte in Abhängigkeit der Konzentration für vier RefeSols nach Schüttelexperimenten mit SBW.	32

Abbildung 16 Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der Säulen-Experimente, bestehend aus einem Vorratsgefäß, in dem synthetisches Bodenwasser (SBW) vorgelegt wird, einer peristaltischen Pumpe, der 30 cm Säule aus Polyethylen, die mit RefeSol gefüllt ist, und einem Auffanggefäß, in dem das eluierte Porenwasser (PW) aufgefangen wird.	34
Abbildung 17 Experimentell ermittelte Tiefenverteilung der Aktivitätskonzentration von ^{99}Tc für RefeSol 01A bis 04A in Säulenexperimenten.	36
Abbildung 18 Schematische Darstellung der Seitenansicht eines Lysimeters mit den dazugehörigen Angaben über Einbautiefen der verschiedenen Sonden und Saugkerzen und einer angeschlossenen Mariotteschen Flasche.	37
Abbildung 19 Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit über den gesamten Versuchszeitraum, gemessen kurz oberhalb des Lysimeters.	40
Abbildung 20 Tension in drei verschiedenen Tiefen des Lysimeters in Abhängigkeit der Versuchsdauer.	41
Abbildung 21 pH-Wert in drei verschiedenen Tiefen des Lysimeters in Abhängigkeit der Versuchsdauer.	42
Abbildung 22 Eh-Werte der beiden Redoxelektroden in Tiefe 1 des Lysimeters in Abhängigkeit der Versuchsdauer.	43
Abbildung 23 Eh-Werte der beiden Redoxelektroden in Tiefe 2 des Lysimeters in Abhängigkeit der Versuchsdauer.	44
Abbildung 24 Eh-Werte der beiden Redoxelektroden in Tiefe 3 des Lysimeters in Abhängigkeit der Versuchsdauer.	45
Abbildung 25 Schematische Darstellung des Probenahmesystems für die Entnahme von Porenwasserproben über die Saugkerzen im Lysimeter.	47
Abbildung 26 Schematische Darstellung der Bohrung, die mit einem Verschluss über einen integrierten Dichtungsring verschlossen ist (links), und ein Foto des verwendeten Stempels (rechts).	48
Abbildung 27 Zeitabhängige Entwicklung der Aktivitätskonzentration im Porenwasser des Lysimeters in Tiefe 1 (grün), 2 (violett) und 3 (blau).	50
Abbildung 28 Tiefenverteilung der Aktivitätskonzentration von ^{99}Tc in RefeSol 01A im Bohrkern des Lysimeters.	51

Abbildung 29 Anteile der modellierten Spezies am gesamten ⁹⁹ Tc-Inventar des Lysimeters für die drei Tiefen des Lysimeters. Tiefe 2 wurde aufgrund der unterschiedlichen Eh-Werte in Tiefe 2.1 und 2.2 unterteilt.	55
Abbildung 30 Durch Modellierung ermittelte Speziesverteilung der in Tiefe 2.1 dominierenden Tc(IV)-Oxidationsstufe.	56
Abbildung 31 Verteilung der ⁹⁹ Tc - Aktivitätskonzentration in Bodenschichten der Tiefen 1, 2 und 3 des Lysimeters nach Extraktionsversuchen mit einer CaCl ₂ -Lösung (0,05 mol L ⁻¹) und einer Essigsäurelösung (0,5 mol L ⁻¹). Die ermittelten Daten sind in Tabelle 12 im Anhang tabellarisch aufgelistet.	57
Abbildung 32 links: Aufbau der Pflanzenversuche in Glasschalen mit einem Sandbett zur Bewässerung von unten. rechts: Unterbringung der Pflanzen in der Phytokammer zur Regulierung der Temperatur und Tag/Nacht-Länge.	59
Abbildung 33 Übersicht der experimentell ermittelten Transferfaktoren für ⁹⁹ Tc in vier Nutzpflanzen und vier Referenzböden.	62
Abbildung 34 Bestimmung der Aktivitätskonzentration in der Pfahlwurzel („essbarer Anteil“) und den Blättern von Karotten, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten geerntet wurden. Die ermittelten Daten sind in Tabelle 14 im Anhang tabellarisch aufgelistet.	64
Abbildung 35 Lichtmikroskopieaufnahmen von mit verschiedenen Kryopräparationsvarianten (mittels flüssigem Stickstoff) eingefrorenen Stängeln der Karotte. a: Einfrieren ohne Kryopräparationslösung, b: Einfrieren mit einer Zwei-Schritt-Kryopräparation. ¹⁰⁶	69
Abbildung 36 Abbildung des Ionensignals von Iodid in der Pfahlwurzel (a) und dem Blattstängel (b) einer Karotte und der Wurzel (c) und dem Blattstängel (d) einer Erbse. Die dazugehörigen Massenspektren sind in Abbildung 45 im Anhang abgebildet. Das Iodid-Signal ist in Rot dargestellt. C: Collenchym, E: Epidermis, P: Parenchym, TK: Transportkanal, X: Xylem ¹⁰⁶	71
Abbildung 37 Abbildung des Ionensignals von Perrhenat in der Wurzel und dem Stiel einer Karotte (links) und einer Erbse (rechts). Die dazugehörigen Massenspektren sind in Abbildung 46 im Anhang abgebildet. Das Perrhenat-Signal ist in Rot dargestellt. C: Collenchym, E: Epidermis, P: Parenchym, X: Xylem ¹⁰⁶	73
Abbildung 38 Abbildung des resonanten ⁹⁹ Tc-Signals im Blattstängel (a), dem Xylem des Blattstängels (b) und dem Massenspektrum (c) des Blattstängels einer Karotte, sowie dem Blattstängel (d), dem Xylem des Blattstängels (e) und einer Epidermiszelle (f) der Erbse.	

Die dazugehörigen Massenspektren sind in Abbildung 47 im Anhang abgebildet. Das Pertechetat-Signal ist in Rot dargestellt. C: Collenchym, E: Epidermis, P: Parenchym, X: Xylem ¹⁰⁶	76
Abbildung 39 Extraktionsschema nach Shi et al. (2016), das für die hier durchgeführte Speziesextraktion aus der Pfahlwurzel und dem Blatt einer Karotte angepasst wurde. ¹¹⁸	78
Abbildung 40 Prozentuale Verteilung der Fraktionen, an die ⁹⁹ Tc in der Pfahlwurzel gebunden ist. Aus Extraktionsversuchen nach Shi <i>et al.</i> (2016). ¹¹⁸ Die dazugehörigen Daten sind in Tabelle 15 im Anhang aufgelistet.	79
Abbildung 41 Prozentuale Verteilung der Fraktionen, an die ⁹⁹ Tc im Blatt gebunden ist. Aus Extraktionsversuchen nach Shi <i>et al.</i> (2016). ¹¹⁸ Die dazugehörigen Daten sind in Tabelle 15 im Anhang aufgelistet.	80
Abbildung 42 Seitenansicht des Lysimeters mit Blick auf Tiefe und Tiefe 2. Im Bereich oberhalb der Tiefe 2 sind deutliche Ablagerungen zu erkennen, die aufgrund ihrer Verteilung auf einen schwankenden Wasserspiegel schließen lassen.	86
Abbildung 43 Vergleich der modellierten Spezies (mod.) mit den Ergebnissen der Extraktionsversuche (exp.) bezogen auf den Anteil der jeweiligen Fraktion.	88
Abbildung 44 In PEG (links) und Epoxidharz (Mitte) eingebettete Karottenproben und Lichtmikroskopieaufnahme einer in Epoxidharz eingebetteten Erbsenwurzel (rechts).	125
Abbildung 45 Massenspektren der SIMS - Messungen von Iodid in der Pfahlwurzel (a) und dem Blattstängel (b) einer Karotte und der Wurzel (c) und dem Blattstängel (d) einer Erbse. Das ¹²⁷ I-Signal bei m/z 126,9 ist in Rot dargestellt, während die Messung an einer Kontrolle (die nicht mit Iod getracert wurde) in Grau dargestellt ist.	125
Abbildung 46 Massenspektren der SIMS - Messungen von Perrhenat in der Pfahlwurzel (a) und dem Blattstängel (b) einer Karotte und der Wurzel (c) und dem Blattstängel (d) einer Erbse. Das ^{185/187} ReO ₄ -Signal bei m/z 248,95 und 250,95 ist in Rot dargestellt, während die Messung an einer Kontrolle (die nicht mit Perrhenat getracert wurde) in Grau dargestellt ist.	126
Abbildung 47 Massenspektrum des Blattstängels einer Karotte (a) und Erbse (b). Das resonante ⁹⁹ Tc-Signal bei m/z 99 ist in Rot dargestellt, während das um +2cm ⁻¹ verstimmt Signal in Grau dargestellt ist.	126

7.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Physikochemische Eigenschaften der verwendeten RefeSols.	30
Tabelle 2 Chemische Zusammensetzung des synthetischen Bodenwassers (SBW) nach Bors et al. ⁸⁸	31
Tabelle 3 Gesamtgewicht des eingefüllten RefeSol 01A und das aus der Dichte resultierende Porenvolumen für das ⁹⁹ Tc - Lysimeter.....	39
Tabelle 4 Übersicht über die verwendeten Tracerlösungen und die dazugehörige Konzentration der SIMS/SNMS-Experimente.	67
Tabelle 5 Übersicht über die Massenauflösung und laterale Auflösung der SIMS und rL - SNMS sowie das Anregungsschema für ⁹⁹ Tc für die rL - SNMS nach Wendt <i>et al.</i> und Franzmann <i>et al.</i> ⁷⁶⁻⁷⁸	68
Tabelle 6 Übersicht über die effektive Folgedosis $E_{g,Tc-99}$ pro Jahr durch Ingestion der durchschnittlichen Verzehrsmengen ¹⁰² pro Jahr U^{Pf} und denen in dieser Arbeit ermittelten Transferfaktoren (TF) pro Bq/L.	102
Tabelle 7 Übersicht der ermittelten K_d - Werte aus den Batch - Experimenten in RefeSol 01A - 04A.....	121
Tabelle 8 Übersicht der ermittelten Aktivitätskonzentration von ⁹⁹ Tc aus den Säulen - Experimenten in RefeSol 01A-04A. Zusätzlich wurde der Anteil am eingesetzten Tracer, der in der Säule verblieben ist, aufsummiert und prozentual dargestellt.	121
Tabelle 9 Übersicht der ermittelten Aktivitätskonzentration von ⁹⁹ Tc im Porenwasser der drei Tiefen im Lysimeter.....	122
Tabelle 10 Übersicht der ermittelten Aktivitätskonzentration von ⁹⁹ Tc im Bohrkern, der aus dem Lysimeter entnommen wurde.	122
Tabelle 11 Experimentell ermittelte Daten, die als Grundlage der Modellierungen dienten. Tiefe 2 wurde aufgrund der unterschiedlichen Eh-Werte in Tiefe 2.1 und 2.2 unterteilt.	123
Tabelle 12 Übersicht der ermittelten Aktivitätskonzentrationen von ⁹⁹ Tc aus den sequentiellen Extraktionen aus drei Tiefen des Bohrkerns aus dem Lysimeter.....	123
Tabelle 13 Mittelwerte der Transferfaktoren aus den Gefäßversuchen mit dazugehöriger Standardabweichung.	124

Tabelle 14 Übersicht der Übersicht der ermittelten Aktivitätskonzentrationen von ^{99}Tc aus der zeitlichen Untersuchung in Pfahlwurzel und Blatt von Karottenpflanzen zu unterschiedlichen Erntezeitpunkten.	124
Tabelle 15 Übersicht über die Speziesverteilung von ^{99}Tc in der Pfahlwurzel und dem Blatt einer Karotte, die mit $^{99}\text{TcO}_4^-$ getracert wurde, nach dem Extraktionsschema von Shi et al. (2016).	127

7.4 Lebenslauf

Name	Marcus Mandel
akademischer Grad	M.Sc. Analytik
Anschrift	Glockseestraße 3b, 30169 Hannover
Email	marcusmandel@gmx.de
Geburtsdatum	09.08.1993
Geburtsort	Gehrden
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig
Ausbildung	2012-2016 B.Sc. Chemie, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
	2015-2017 M.Sc. Analytik, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
	2016-2017 Stipendiat des „Deutschlandstipendiums“
	2017-2021 Promotion am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
Veröffentlichung	M. Mandel, L. Holtmann, M. Raiwa, A. Wunnenberg-Gust, B. Riebe, C. Walther, <i>Imaging of I, Re and Tc plant uptake on the single-cell scale using SIMS and rL-SNMS</i> , J. Hazard. Mater. 423 , 127143 (2022)