

Autoren: M. Zehringer

Mineralwasser / Radioaktivität

untersuchte Proben: 46 beanstandet: 0

Ausgangslage

Natürliches Mineralwasser ist mikrobiologisch einwandfreies Wasser, das seinen Ursprung in einer unterirdischen Schicht oder Lagerstätte hat und aus einer Quelle gewonnen wird, die über eine oder mehrere natürliche oder künstliche Austrittsstellen erschlossen ist. Gemäss dem Verband Schweizerischer Mineralwasserquellen und Softdrink-Produzenten (SMS) werden jährlich 980 Mio. Liter Mineralwasser in der Schweiz konsumiert, wobei 57% aus einheimischer Produktion stammte. Die Belastung von Mineralwasser mit natürlichen Radionukliden wurde in der Schweiz erstmals im Jahre 1990¹ systematisch untersucht. Es folgten vereinzelte Untersuchungskampagnen in den Jahren 2006 und 2007² der Kantone Basel-Landschaft und Basel-Stadt mit dem Schwerpunkt auf Uran.



Parallel zur Untersuchung von Schweizer Trinkwasser wurde 2018 eine umfassende Untersuchung von ausländischen und Schweizer Mineralwässern durchgeführt, um deren radiologische Belastung zu erfassen.

Untersuchungsziele

Aktualisierung des Kenntnisstandes bei Mineralwässern bezüglich der radiologischen Belastung mit natürlichen und künstlichen Radionukliden.

Gesetzliche Grundlagen

Mineralwässer sind in der Getränke-Verordnung geregelt. Dabei sind ausser Tritium keine weiteren Radionuklide geregelt. Vor 2018 waren Mineral- und Trinkwasser in der Fremd- und Inhaltsstoffverordnung (FIV) gleichermassen geregelt. Nebst Toleranzwerten für künstliche Radionuklide (z.B. Radiocäsium und -strontium) existierten Summengrenzwerte für natürliche Radionuklide der Uran- und Thoriumreihe. Diese Beurteilungskriterien sind seit Ausserkraftsetzung der Verordnung hinfällig geworden. Aus Analogiegründen werden deshalb Mineralwässer wie Trinkwasser beurteilt. Die Beurteilung erfolgt anhand der Trinkwasser-Verordnung³.

In der Verordnung des *EDI über Trinkwasser sowie Wasser in öffentlich zugänglichen Bädern und Duschanlagen (TBDV)*, Anhänge 2 und 3, sind vereinzelte Parameter geregelt (Tritium, Radon, Uran und Richtdosis). Als Parameter „Richtwert Gesamtdosis“ wird die Gesamtdosis aller Radionuklide verstanden, mit Ausnahme von Tritium, Kalium-40 sowie Radon und seinen kurzlebigen Tochternukliden. Dieser Parameter ist ein Richtwert, dessen Überschreitung eine weitergehende Überwachung erfordert. Die TBDV stützt sich auf die EU-Richtlinie 2013/51. In dieser Verordnung sind weitere Radionuklide als sogenannte abgeleitete Konzentrationswerte (AK-Werte) in der nachfolgenden Tabelle definiert.

¹ T. Aellen, Ch.Wernli, W. Görlich, O. Umbricht: Natürliche Radionuklide der Uran und Thorium Zerfallsreihe in Mineralwässern. In: Radioaktivität der Umwelt in der Schweiz, Bundesamt für Gesundheit, 1991, B.3.5.10-16.

² Mineralwasser / Zusammensetzung, org. Verunreinigungen, Elemente, Radioaktivität. In: Kantonales Labor Basel-Stadt, Jahresbericht 2007:70-72. Mineral- und Tafelwässer: Uran, Radium, Thorium, Tritium, Deklaration. In: Kantonales Labor Basel-Stadt, Jahresbericht 2006: 83-86.

³ Getränke-Verordnung

		TBDV	AK-Wert gemäss Euratom ⁴
Americium-241 (²⁴¹ Am)	Bq/l	0.1	0.7
Blei-210 (²¹⁰ Pb)	Bq/l		0.2
Cäsium-134 (¹³⁴ Cs)	Bq/l	11	7.2
Cäsium-137 (¹³⁷ Cs)	Bq/l		11
Iod-131 (¹³¹ I)	Bq/l	6.2	6.2
Kobalt-60 (⁶⁰ Co)	Bq/l		40
Polonium-210 (²¹⁰ Po)	Bq/l		0.1
Radium-226 (²²⁶ Ra)	Bq/l		0.5
Radium-228 (²²⁸ Ra)	Bq/l		0.2
Radon (²²² Rn)	Bq/l	100	100
Strontium-90 (⁹⁰ Sr)	Bq/l	4.9	4.9
Tritium (³ H)	Bq/l	100	100
Uran-238 (²³⁸ U)	Bq/l		3.0
Uran-234 (²³⁴ U)	Bq/l		2.8
Uran*	µg/l	30	---
Gesamtdosis (RD)	mSv	0.1	0.10

*chemische Konzentration, berechnet aus der ²³⁸U-Aktivität.

Mit Ausnahme des Urans sind sämtliche Limiten als Richtwerte zu verstehen. Für Uran ist ein Höchstwert definiert. AK: abgeleiteter Konzentrationswert.

Probenbeschreibung

Insgesamt 46 Mineralwässer wurden bei acht Grossverteilern und in fünf kleineren Lebensmittelläden erhoben. Zehn Mineralwässer enthielten keine Kohlensäure, fünf Mineralwässer waren mit Aromastoffen versetzt. Der Hauptanteil war Schweizer Mineralwasser (46%) sowie Mineralwasser aus Italien (siehe nachfolgende Tabelle).

Herkunft	Anzahl Proben
Deutschland	2
Fidschi Inseln	1
Frankreich	2
Italien	12
Kosovo	1
Kroatien	1
Norwegen	1
Portugal	1
Schweiz	21
Serbien-Montenegro	3
Spanien	1
Total	46

⁴ Richtlinie 2013/51/EURATOM DES RATES vom 2.10.2013 zur Festlegung von Anforderungen an den Schutz der Gesundheit der Bevölkerung hinsichtlich radioaktiver Stoffe in Wasser für den menschlichen Gebrauch.

Prüfverfahren

Alphaspektrometrie mit Silizium-Sperrschichtzählern

Radium (^{224}Ra und ^{226}Ra). Das Radium wurde aus 200 ml Wasserprobe in basischem Milieu während 20 Stunden an einer MnO_2 -Disk adsorbiert und anschliessend während 24 Stunden ausgezählt. Für die Identifizierung und Quantifizierung wurden folgende Alphaenergien verwendet. ^{226}Ra : 4.6-4.8 MeV (100%), ^{224}Ra : 5.7 MeV (95%).

Polonium (^{209}Po und ^{210}Po) wurde aus 100 ml Probe unter reduktiven Bedingungen während drei Stunden bei 80°C an einer Silberdisk adsorbiert und anschliessend während 24 Stunden ausgezählt. Als interner Standard wurde ^{209}Po verwendet. Die Alpha-Energien waren wie folgt: ^{209}Po : 5.2 MeV, ^{210}Po : 5.4 MeV.

Alpha-Flüssigszintillation (Perals)

Die Urannuklide ^{234}U und ^{238}U wurden mit 5 ml Uraex-Cocktail aus 500 ml Probe schwefelsauer extrahiert. 1.5 ml Extrakt wurden mit dem Perals-Counter während 24 Stunden ausgezählt. Als interner Standard wurde ^{232}U verwendet.

Die Thoriumnuklide ^{228}Th , ^{230}Th und ^{232}Th wurden mit 5 ml Thorex-Cocktail aus 500 ml Probe schwefelsauer extrahiert. 1.5ml des Extrakts wurden anschliessend mit dem Perals-Counter während 24 Stunden ausgezählt.

Betaspektrometrie

Zur Bestimmung von *Tritium (^3H)* wurden 8ml Wasserprobe mit 12 ml Ultimagold LLT-Cocktail gemischt und während 5 Stunden mit dem Flüssigszintillationszähler Hidex 300SL ausgezählt.

Radiostrontium (^{90}Sr) wurde mit 8ml Stronex-Cocktail bei basischen Bedingungen aus der Wasserprobe extrahiert und anschliessend mit dem Flüssigszintillationszähler Hidex 300SL während einer Stunde ausgezählt.

Für die Bestimmung der *Blei-210-Aktivität (^{210}Pb)* wurde das Radionuklid über dessen Tochternuklid Bismuth-210 (^{210}Bi) bestimmt. Nach 35 Tagen befinden sich die Radionuklide ^{210}Bi und ^{210}Pb im sekulären Gleichgewicht. Die β -Nuklide wurden aus 200ml angesäuerter Probe während 18 Stunden bei 60 °C an einer Nickeldisk adsorbiert. Nach dem Abklingen von kurzlebigen, mitadsorbieren β -Strahlern wurde das adsorbierte ^{210}Bi mit dem Gasproportionalzähler LB 4100 von Canberra während einer Stunde ausgezählt.

Für die Bestimmung des *Radons (^{222}Rn)* wurden 10 ml Wasserprobe mit 10 ml MaxiLight-Cocktail gemischt und nach drei Stunden mit dem Flüssigszintillationszähler Hidex 300SL die Alphazerfälle des Radons und zweier kurzlebigen Tochternuklide während 3600s gezählt.

Gammaskpektrometrie

Zur Bestimmung der Cäsiumnuklide, ^{228}Ra und weiterer Radionuklide wurde die Probe in eine 1L-Ringschale abgefüllt und mit hochauflösenden Gammaskpektrometern von Ortec und Canberra während drei Tagen ausgezählt. Für die Identifizierung und Quantifizierung der Radionuklide wurden folgende Emissionslinien (Emissionswahrscheinlichkeit in %) verwendet. ^{228}Ac : 338.3 keV (11.3), 911.2 keV (26.2) und 969.0 keV (16.2), ^{241}Am : 59.5 keV (35.9), ^{60}Co : 1'173 keV (99.9) und 1'333 keV (100), ^{134}Cs : 569 keV (15.4), 605 keV (97.6) und 796 keV (85.5), ^{137}Cs : 662 keV (84.6), ^{131}I : 284.3 keV (6.2), 364.5 keV (81.6) und 637.0 keV (7.1).

^{228}Ra wurde über dessen Tochternuklid, ^{228}Ac , bestimmt. Nach zwei Tagen befanden sich beide Radionuklide im sekulären Gleichgewicht.

Berechnungen

Richtwert Gesamtdosis

Gemäss TBDV ist die Gesamtdosis die Summe der Einzeldosen, die von natürlichen Radionukliden im Trinkwasser stammen. Dabei ausgenommen sind die Radionuklide ^{40}K , ^3H , ^{222}Rn und kurzlebige ^{222}Rn -Töchter (z.B. ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{218}Po etc.). Somit kann die Gesamtdosis von folgenden Radionukliden stammen: ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}U , ^{238}U , ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{228}Th , ^{230}Th und ^{232}Th . Die Einzeldosen wurden durch Multiplikation des Aktivitätswerts mit dem entsprechenden, nuklidspezifischen Ingestionsfaktor für erwachsene Personen⁵ und einer angenommenen Verzehrsmenge für erwachsene Personen von 720L pro Jahr ermittelt und aufsummiert.

Ergebnisse

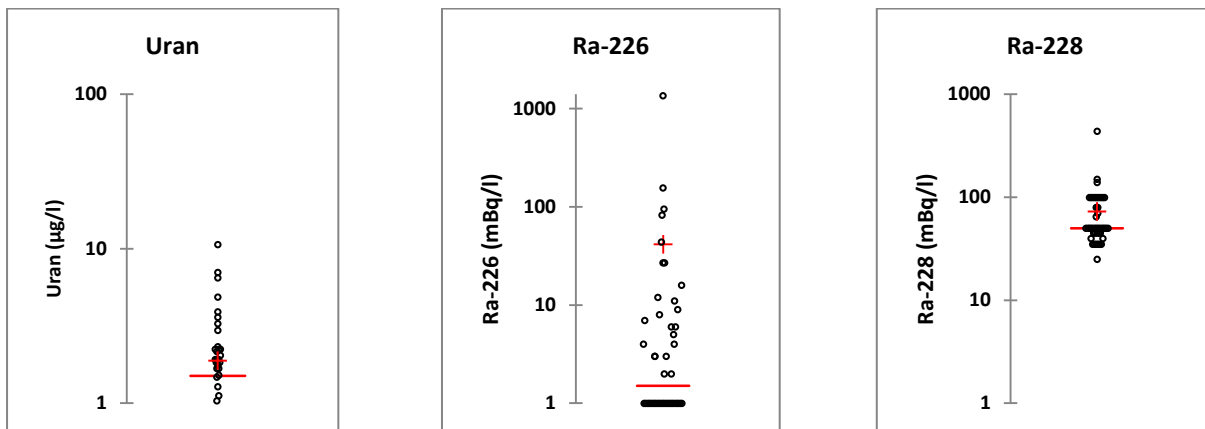
	TBDV AK-	Mittelwert \pm SD	Median	Anzahl Positivbefunde	Aktivitätsbereich
Americium-241 (^{241}Am)	0.1	<0.5		0	<0.5
Blei-210 (^{210}Pb)	0.2	0.10 \pm 0.06	0.085	14	<0.05 – 0.27
Cäsium-134 (^{134}Cs)	11	<0.01	<0.01	0	<0.02
Cäsium-137 (^{137}Cs)		0.014 \pm 0.01	0.01	8	<0.02 – 0.05
Iod-131 (^{131}I)	6.2	<0.5		0	<0.5
Kalium-40 (^{40}K)	---	1.1 \pm 2.5	0.5	14	<0.5 – 1.3
Kobalt-60 (^{60}Co)	40	<0.05		0	<0.05
Polonium-210 (^{210}Po)	0.1	0.04 \pm 0.06	0.023	14	<0.01 – 0.23
Radium-224 (^{224}Ra)	---	0.003 \pm 0.02	0.001	2	<0.002 – 0.11
Radium-226 (^{226}Ra)	0.5	0.04 \pm 0.21	0.002	23	<0.002 - 1.4
Radium-228 (^{228}Ra)	0.2	0.07 \pm 0.05	0.10	11	<0.050 – 0.44
Radon (^{222}Rn)	100	1.3 \pm 1.4	0.95	27	<0.4 – 4.4
Strontium-90 (^{90}Sr)	4.9	0.05 \pm 0.001	0.05	1	<0.05 – 0.06
Thorium-228 (^{228}Th)	---	0.003 \pm 0.002	0.002	22	<0.002 – 0.01
Thorium-230 (^{230}Th)	---	0.002 \pm 0.002	0.001	12	<0.002 – 0.01
Thorium-232 (^{232}Th)	---	0.003 \pm 0.004	0.001	20	<0.002 – 0.02
Tritium (^3H)	100	1.2 \pm 0.9	1.0	2	<2– 5.5
Uran-238 (^{238}U)	3.0	0.02 \pm 0.03	0.02	45	<0.002 – 0.13
Uran-234 (^{234}U)	2.8	0.02 \pm 0.02	0.02	45	<0.002 -0.14
Uran*	30	1.9 \pm 2.0	1.5	45	0.1 – 11
Gesamtdosis (RD)	0.1	0.06 \pm 0.6	0.03	46	0.001 – 0.5

Zusammenfassung aller untersuchten Mineralwässer. Alle Werte in Bq/l. SD: Standardabweichung

Uran

- Uran war in 45 von 46 Mineralwässern nachweisbar. Die gemessenen Aktivitäten erfüllten den Höchstwert von 30 $\mu\text{g/l}$. Der Mittelwert betrug 1.9 \pm 2.0 $\mu\text{g/l}$ mit einem Höchstwert von 11 $\mu\text{g/l}$ in einem italienischen Mineralwasser. Das Aktivitätsverhältnis von ^{238}U zu ^{234}U beträgt 1,04. Dies weist auf ein ungestörtes Gleichgewicht zwischen beiden Urannukliden hin.

⁵ Ingestionsfaktoren aus der StSV, Anhang 5 „Dosisfaktoren bei Personen aus der Bevölkerung“



Scatterdiagramme von Uran und den Radiumnukliden mit Mittelwert (rotes Pluszeichen) und dem Median (roter Querstrich). Die Skalen sind logarithmisch.

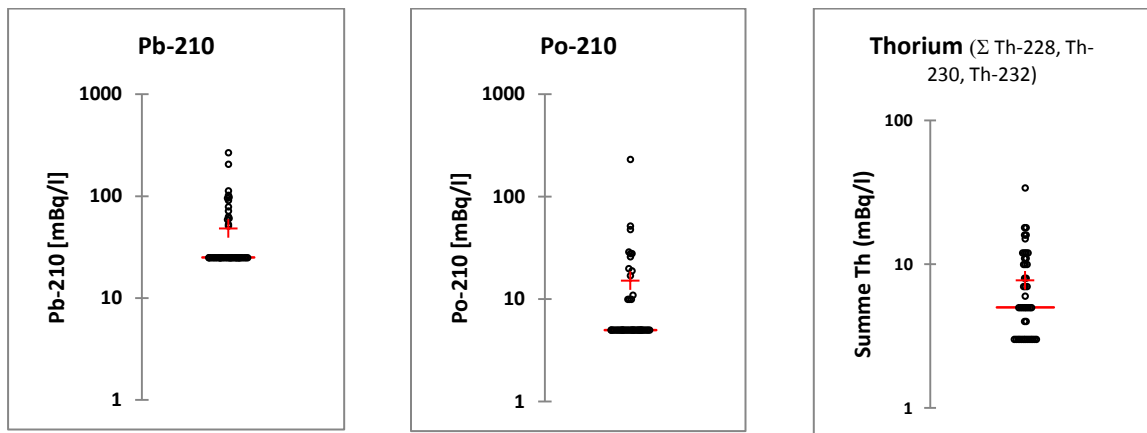
Radium

- Bei den Radiumnukliden waren ^{226}Ra und ^{228}Ra regelmässig nachweisbar. Hingegen spielte das ^{224}Ra eine untergeordnete Rolle. Spuren waren nur in zwei Mineralwässern nachweisbar (0.003 Bq/l).
- Eine messbare ^{228}Ra -Aktivität lag in 11 Mineralwässern vor: 0.07 ± 0.05 Bq/l im Mittel. Ein serbisches Mineralwasser enthielt 0.4 Bq/l. Der Richtwert von 0.2 Bq/l war deutlich überschritten.
- ^{226}Ra konnte in 23 von 46 Mineralwässern in Spuren nachgewiesen werden. Das Mittel betrug 0.04 Bq/l. Ein portugiesisches Mineralwasser enthielt eine Aktivität von 1.4 Bq/l. Hier war der Richtwert von 0.5 Bq/l deutlich überschritten. Dieses Mineralwasser war früher aufgrund dieses Befunds in der Schweiz nicht verkehrsfähig (Grenzwert der FIV⁶: 1 Bq/l für Radionuklide der Gruppe 2).

Blei und Polonium

- Der Betastrahler ^{210}Pb ist das Mutternuklid von ^{210}Po . Diese Nuklide stehen am Ende der Uran-Zerfallsreihe. Aufgrund ihrer Halbwertszeiten von 22.3 Jahren bzw. 138 Tagen, sind beide Radionuklide dosisrelevant. Rund die Hälfte der untersuchten Mineralwässer enthielten messbare ^{210}Pb -Aktivitäten (über 0.05 Bq/l). Das Mittel betrug 0.1 ± 0.06 Bq/l. Ein Mineralwasser aus Portugal wies eine Aktivität von 0.3 Bq/l auf, also über dem Richtwert von 0.2 Bq/l. 14 Mineralwässer enthielten ^{210}Po (0.04 ± 0.06 Bq/l). Der Maximalwert betrug 0.23 Bq/l in einem Italienischen Mineralwasser, was eine Überschreitung des Richtwerts von 0.1 Bq/l bedeutete.

⁶ FIV: Fremd- und Inhaltsstoffverordnung, 2018 ausser Kraft gesetzt



Scatterdiagramme von ^{210}Pb , ^{210}Po und der Summe der Thoriumnuklide mit Mittelwert (rotes Pluszeichen) und dem Median (roter Querstrich). Die Skalen sind logarithmisch.

Thorium (^{228}Th , ^{230}Th und ^{232}Th)

- Die Aktivitätssumme der drei Thoriumnuklide betrug durchschnittlich 0.008 Bq/l. Thoriumspuren waren in 45 Mineralwässern nachweisbar. Aufgrund der gemessenen Uranaktivitäten bzw. der gemessenen ^{228}Ra -Aktivitäten wären höhere Aktivitäten zu erwarten. Die geringen Aktivitäten sind dadurch erklärbar, dass Thorium sich an Partikel bindet und aus der Wasserphase entfernt wird.

Radon (^{222}Rn)

- Radonspuren waren in 27 von 46 Mineralwässern nachweisbar (Mittel 1.3 ± 1.4 Bq/l). Diese geringen Aktivitäten waren zu erwarten, geht doch der Hauptteil des Radons bei Produktion und Transport des Wassers durch Ausgasung verloren.

Tritium

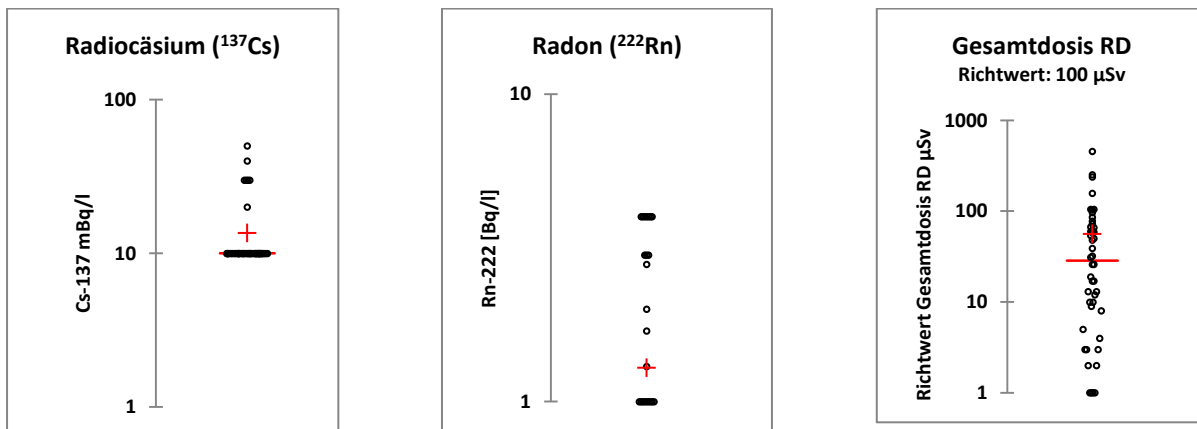
- Tritium war erfreulicherweise nur in zwei von 46 Mineralwasserproben in Spuren nachweisbar. Dies lässt darauf schliessen, dass die Mineralwasserproduktion keinen radiologischen Umwelteinflüssen ausgesetzt ist, da Tritium von menschlichen Aktivitäten stammt.

Künstliche Radionuklide (^{241}Am , ^{60}Co , ^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs und ^{90}Sr)

- Von den künstlichen Betanukliden waren einzig ^{137}Cs und ^{90}Sr in wenigen Mineralwässern nachweisbar. Beide Radionuklide stammen vom Bombenfallout und vom AKW-Brand in Tschernobyl. ^{90}Sr war in einer Probe nachweisbar (0.05 Bq/l), ^{137}Cs -Spuren konnten in acht Proben bestimmt werden (Mittelwert: 0.01 Bq/l). Die anderen, aufgeführten Radionuklide waren in keiner Probe nachweisbar.

Richtwert Gesamtdosis (RD)

- Die mittlere Gesamtdosis aller Mineralwässer betrug 0.06 ± 0.6 mSv. Die Mehrheit der untersuchten Mineralwässer erfüllte somit den Richtwert von 0.1 mSv.
- Fünf der untersuchten Mineralwässer wiesen eine Gesamtdosis über dem Richtwert von 0.1 mSv auf. Die höchste Gesamtdosis von 0.46 mSv errechnete sich bei einem portugiesisches Mineralwasser aufgrund erhöhter Gehalte an ^{226}Ra , und ^{210}Pb auf. Das betreffende Mineralwasser war früher aufgrund zu hoher Radiumaktivität in der Schweiz nicht verkehrsfähig (Grundlage war die damals gültige Fremd- und Inhaltstoffverordnung). Vier weitere Mineralwässer wiesen Gesamtdosen zwischen 0.12 und 0.27 mSv auf. Massgebliche Dosisanteile stammten von den Radionukliden ^{228}Ra , ^{210}Pb und ^{210}Po .



Scatterdiagramme von ¹³⁷Cs, ²²²Rn und der Gesamtdosis mit Mittelwert (rotes Pluszeichen) und dem Median (roter Querstrich). Die Skalen sind logarithmisch.

- Der Vergleich der Resultate mit der Untersuchung des BAG von 1990 zeigt für Uran, Thorium, Blei und Radium (²²⁶Ra) ähnliche Aktivitätsverteilungen in den Mineralwässern. Da die Untersuchung im 1990 nicht vollständig war (es fehlte ²²⁸Ra), konnte eine Gesamtdosis nicht berechnet werden.

Vergleich		TBDV	Aktivitätsbereich	
1990 mit 2018			1990	2018
Blei-210 (²¹⁰ Pb)	mBq/l	200	<5 – 232	<50 – 300
Polonium-210 (²¹⁰ Po)	mBq/l	100	<2 - 18	<10 – 200
Radium-224 (²²⁴ Ra)	mBq/l	---	n.a.	<2 – 100
Radium-226 (²²⁶ Ra)	mBq/l	0.5	5 – 400	2 – 1'400
Radium-228 (²²⁸ Ra)	mBq/l	0.2	n.a.	<50 – 400
Radon (²²² Rn)	Bq/l	100	n.a.	<0.4 – 4.4
Thorium-228 (²²⁸ Th)	mBq/l	---	<1 – 200	<2 – 10
Thorium-230 (²³⁰ Th)	mBq/l	---	<1 – 10	<2 – 10
Thorium-232 (²³² Th)	mBq/l	---	<1 – 20	<2 – 20
Tritium (³ H)	Bq/l	100	n.a.	<2 – 5.5
Uran*	µg/l	30	0.1 - 10	0.1 – 11
Gesamtdosis (RD)	µSv/a	100	n.b.	1 – 500

n.b.: nicht berechenbar, da keine vollständige Analyse vorliegt, n.a.: nicht analysiert

Schlussfolgerungen

- Abgesehen von wenigen Ausnahmen erfüllten die in der Schweiz erhältlichen Mineralwässer die gesetzlichen Richtwerte gemäss TBDV.