

Radiometrische Überwachungspraxis von Trink- und Mineralwasser

Henning von Philipsborn, Universität Regensburg, www.ur.de/physik/philipsborn
Gesprochenes Wort des Vortrages am 7. November 2015

Das Adjektiv radiometrisch verleiht dem Substantiv Überwachung, das oft einen negativen Klang hat, einen positiven Sinn. Radiometrie ist die Wissenschaft und Technik, die Strahlung instabiler Atomkerne, der Radionuklide, zu erkennen, zu messen, zu verstehen und zu bewerten, heute und hier speziell in Trink- und Mineralwasser. Die natürlichen Radionuklide der chemischen Elemente Uran, Thorium, Radium, Radon und deren radioaktiven Zerfallsprodukte sind mir als Geowissenschaftler und Physiker wohlvertraut. Kerntechnische Radionuklide sind heute kein Thema.

In der Mittelbayerischen Zeitung erschienen Montag 10. April 2000 und Dienstag 11. April zwei Meldungen. Beide Zeitungsausschnitte habe ich damals in mein Labor Logbuch, Band 22, Seite 72, eingeklebt.

Erste Meldung: *Mineralwasser mit Radium belastet? Köln (ap). Viele Mineralwassersorten sind nach Recherchen des ARD-Wirtschaftsmagazins „Plusminus“ hoch mit radioaktivem Radium-226 belastet. Experten schlossen deshalb eine Gesundheitsgefahr vor allem für Kinder nicht aus.*

Zweite Meldung: *Radium-Wasser: Entwarnung. Die radioaktive Belastung in deutschen Mineralwässern durch Radium-226 ist nach Ansicht von Experten nicht gesundheitsgefährdend. Der Verband deutscher Mineralbrunnen in Bonn bezeichnete Berichte über mögliche Gesundheitsgefahren als unbewiesen.*

Auch erhielt ich von der MZ eine telephonische Anfrage für eine fachliche Äußerung. Ich erinnere mich gesagt zu haben: *Für Fernsehen spendiere ich keine Zeit, und für Mineralwasser kein Geld. Den Satz, ich würde mich schlau machen, hat die Anruferin nicht mehr gehört, da sie, offenbar in Eile, das Gespräch abbrach.*

Ein Jahr später, am 18. Mai 2001 hatte das 33. Radiometrische Seminar Theuern das Thema *Langlebige Radionuklide in Trink- und Mineralwasser – Vorkommen, Messungen, Regelungen*. Die Amberger Zeitung schrieb am 23. Mai 2001: *Langlebige Radio-Nuklide in Trink- und Mineralwasser. In Theuern rund 110 Teilnehmer beim 33. Radiometrischen Seminar – Brisantes Thema und namhafte Referenten.*

In Vorbereitung zu diesem Vortrag, fand ich im Netz mehrere Dissertationen der Jahre 2003, 2004, 2009, 2012 mit 100 und mehr Seiten, eine gute Anzahl von 20- bis 50-seitigen Untersuchungen, Berichten, Leitfäden und Empfehlungen vom Bayerischen Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (2007), Bundesamt für Strahlenschutz mit anderen (2012), Umweltbundesamt (2012), und kürzere Fragen und Antworten vom Bundesinstitut für Risikoforschung (2005, 2009).

Es ist zu erkennen: Die Fernsehsendung vom April 2000 hat einiges ausgelöst: Deshalb schrieb ich am 4. September 2015 an den Autor der Fernsehsendung, Dr. Jörg Heimbrecht, promovierter Chemiker und Journalist:

Ihr Beitrag für das ARD-Fernsehmagazin Plusminus im April 2000, Gesundheitsgefahr durch deutsche Mineralwässer – hohe Belastung mit Radium-226, war offenbar der notwendige Auslöser für die dann einsetzende und zunehmende radiometrische Publikationstätigkeit und Überwachungspraxis und die Aufnahme von Richt- und Grenzwerten in die deutsche Trinkwasser- und die Mineralwasserverordnung. Ihnen sei Dank.

Wissenschaftshistorisch ist von Interesse: Was war der Auslöser für Ihre Idee und Initiative, eine Auswahl von Mineralwässern von Hydroisotop analysieren zu lassen und darüber wirkungsvoll zu berichten? Ich hoffe, Sie können sich erinnern und lassen es mich wissen. Darf ich das als „private Mitteilung“ zitieren?

Hier die Antwort vom 16. September 2015:

Auslöser für den Plusminus-Beitrag waren damals Hinweise von Mitarbeitern mehrerer Mineralwasser-Abfüller. Die waren unzufrieden damit, dass ihren Arbeitgebern und auch mehreren Überwachungsbehörden das Radium-226 Problem schon länger bekannt war. Weil eine gesetzliche Regelung fehlte, wurde das Problem aber vertraulich behandelt und keine Maßnahmen zur Verminderung der Belastung durchgeführt. Das können sie gerne als „private Mitteilung“ von mir zitieren.

Zu nennen sind drei Verordnungen, deren Regelungen die Radioaktivität betreffend durch die Fernsehsendung von April 2000 und darauf folgende Fachliteratur beeinflusst oder gar mitbestimmt wurden.

1. Trinkwasserverordnung in der Fassung vom 7. August 2013

§ 6 Chemische Anforderungen

(2) Im Trinkwasser dürfen die in Anlage 2 festgesetzten Grenzwerte für chemische Parameter nicht überschritten werden.

Anlage 2: laufende Nummer 15: Grenzwert Uran 0,010 mg/L (= 10 Mikrogramm/L).

Anlage 3: laufende Nummer 22, Gesamtrichtdosis 0,1 milliSievert pro Jahr.

2. Richtlinie 2013/51 Euratom vom 22. Oktober 2013 radioaktive Stoffe in Wasser für den menschlichen Gebrauch

Artikel 8 Umsetzung in innerstaatliches Recht

(1) Die Mitgliedstaaten setzen die Rechts- und Verwaltungsvorschriften in Kraft, die erforderlich sind, um dieser Richtlinie spätestens bis zum 28. November 2015 nachzukommen.

Anhang 1 Parameterwerte

Radon 100 Becquerel/L Richtdosis 0,10 milliSievert pro Jahr.

3. Mineralwasserverordnung in der Fassung vom 22. Oktober 2014

Anlage 6 (zu § 9 Abs. 3):

Geeignet für die Zubereitung von Säuglingsnahrung

Der Gehalt an Natrium darf 20 mg/L, an Nitrat 10 mg/L, an Nitrit 0,02 mg/L, an Sulfat 240 mg/L, an Fluorid 0,7 mg/L, an Mangan 0,05 mg/L, an Arsen 0,005 mg/L und an Uran 0,002 mg/L (= 2 µg/L) nicht überschreiten.

Bei Abgabe an den Verbraucher darf in natürlichem Mineralwasser die Aktivitätskonzentration von Radium-226 den Wert 125 mBq/L und von Radium-228 den Wert 20 mBq/L nicht überschreiten.

Radioaktivität im Wasser war Schwerpunktthema von Heft 1/2014 der StrahlenschutzPRAXIS, dem Organ des Fachverbandes für Strahlenschutz. Das Heft enthält auf 40 von 104 Seiten 11 Beiträge namhafter Experten zum Thema. Noch fehlt die Ausführungsvorschrift zur Gesamtrichtdosis im Wasser von 0,1 milliSievert pro Jahr (mSv/a), das sind etwa 5 % des Mittelwerts der gesamten natürlichen Strahlenexposition.

Die Strahlendosis mSv/a ist keine Messgröße, sondern eine Rechengröße des Strahlenschutzes. Berechnet wird die Strahlendosis aus den allein messbaren Aktivitätskonzentrationen unter Annahmen. Annahmen sind die Dosiskonversionsfaktoren, die Aufnahmemenge pro Jahr, die Personentalersgruppe und anderes mehr.

Im heutigen Vortrag beschränke ich mich auf messbare Größen, das sind: mBq/L für Ra-226 und Ra-228 und mg/L für Uran. Weshalb gilt eine Aktivität für Radium und eine Masse für Uran? Radium wirkt als Alphastrahler, mit potentiell Einbau in Knochen statt Calcium, radiotoxisch. Nach radiochemischer Probenaufbereitung ist Ra in Konzentrationen von mBq/L gammaspektrometrisch messbar.

Uran in Wasser wirkt als Schwermetall chemotoxisch, und, dies altersabhängig, insbesondere für Säuglinge, nierentoxisch. Massenspektrometrische Nachweisgrenze ist 1 % des Grenzwerts von 2 µg/L für Säuglinge in der Mineralwasserverordnung. Dem Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 10 µg/L Uran im natürlichen Isotopenverhältnis entspricht 123,6 mBq/L U-238 + 126,7 mBq/L U-234 + 5,8 mBq/L U-235.

Aus Wasser lassen sich Uran, Radium und das viel reichlicher vorkommende Radon und seine kurz- und langlebigen Zerfallsprodukte relativ leicht und effizient entfernen. Bei Mineralwässern dürfen nur Eisen und Mangan durch Belüften und Ausfällung entfernt werden, wobei Uran und Radium mitgerissen werden.

Für Radon-222 gilt im Trinkwasser ein Richtwert von 100 Bq/L, der mancherorts überschritten wird. Wird selbst hochradonhaltiges Wasser stark belüftet oder kurz gekocht, entweicht das gasförmige Radon, und die radioaktiven Zerfallsprodukte sind nach 3 h zu 99 % zerfallen. Hohe Radonkonzentrationen im Rohwasser und damit in der Luft der Wasserspeicher einiger öffentlicher Trinkwasserversorger waren ein - inzwischen in Bayern behobenes - Problem für einige dort Beschäftigte.

Auf Mineralwasser-Etiketten mehrerer Getränkehersteller ist ein bedeutsamer Unterschied erkennbar. Die Hersteller offerieren Mineralwasser von einem Brunnen in zwei Varianten mit identischen Werten für die angegebenen Kationen und Anionen, ohne Nennung von Uran oder Radium: Variante 1 *ohne Kohlensäure*, Variante 2 *mit zugesetzter Kohlensäure*, und dem Satz *geeignet zur Zubereitung von Babynahrung*.

Getränkehersteller mit Mineralwasser-Etiketten, wie eben beschrieben, wurden im September unter Angabe meiner Homepage und meines Vortrages an dieser Veranstaltung angeschrieben und um Analysenberichte gebeten. Von einem Getränkehersteller, der nicht namentlich genannt werden möchte, wurde ich telephonisch kontaktiert. Ich hörte: *Variante 1 des Mineralwassers (ohne Kohlensäure) und Variante 2 (mit zugesetzter Kohlensäure und dem Prädikat für*

Babynahrung) sind das gleiche Wasser. Die Lagerfähigkeit beträgt für beide Varianten in PET Flaschen 8 Monate und in Glasflaschen 2 Jahre. Für die Variante 1 ohne Kohlensäure kann die Keimzahl nicht garantiert werden. Kohlensäure wirkt stabilisierend. Das hörte ich am Telefon.

Von in Wasser gelöster Kohlensäure ist schon lange bekannt, dass sie Keime tötet, aseptisch wirkt und die Lagerfähigkeit von Flaschenwasser erhöht. Dies steht z. B. in *Deutsches Bäderbuch*, 2. Auflage 2008, Seite 146. Es war ein Erlebnis, den Verfasser des Buches, Prof. Werner Käß, 90-jährig, rüstig, munter und geistig aktiv, im September in Sibyllenbad kennen zu lernen. Wir gingen gemeinsam ins Gelände, wo er vor 50 Jahren Quellen mit hohen Radongehalten entdeckt hatte.

Stabilisierend, so die Wortwahl des anrufenden Getränkeherstellers, klingt beruhigender als aseptisch. Gemäß der im Internet stehenden Liste von foodwatch *Übersicht Uran in Mineralwasser, Stand Mai 2009* ist der Urangehalt der in Rede stehenden Mineralwässer kleiner als 0,002 mg/L = 2 µg/L, d.h. radiologisch für die Zubereitung von Babynahrung unbedenklich.

Der Unterschied der Varianten 1 und 2 des gleichen Mineralwassers ist somit nicht ein radiologischer, sondern ein bakteriologischer. Es ist die zugesetzte, aseptisch wirkende Kohlensäure, die erst erlaubt, dem Wasser das Prädikat *geeignet zur Zubereitung von Babynahrung* zu verleihen. Übrigens, Hersteller von pulverförmiger Babynahrung empfehlen, so steht auf der Verpackung, zur Zubereitung gekochtes Wasser zu nehmen.

Weshalb wird in Deutschland so viel Mineralwasser getrunken?

Pro Kopf 1980 40 L pro Jahr und 2014 143 L pro Jahr.

Eine Hypothese: Badeorte und deren Mineralbrunnen waren im 18. und 19. Jahrhundert Orte, wo sich die Schönen und Reichen an Geld oder Geist trafen. Und heute?

Im Feuilleton der Neuen Zürcher Zeitung Fernausgabe stand vor 2 Tagen, am 5. November 2015, Seite 23 ein Beitrag von Norbert Hummelt: *Wo Hölderlin Mineralwasser trank:*

Im Sommer 1796, kam Friedrich Hölderlin als Hauslehrer der Frankfurter Bankiersfamilie Gontard auf der Flucht vor französischen Truppen in den Badeort Driburg. ...ungestört durch Hölderlins Brotgeber Jacob Gontard, der der Geschäfte halber am Main geblieben war.Es war die einzige Zeit in Friedrich Hölderlins Leben, in der er frei mit Susette Gontard umgehen konnte, die er in seinem Roman „Hyperion“ zur weiblichen Idealgestalt Diotima erhob.

„Ich brauchte das Bad ein wenig und trank das köstliche und reinigende Mineralwasser und befinde mich ungewöhnlich gut davon“, schrieb Hölderlin, vom eigenen Wohlsein überrascht, an seinen Bruder.

Dieselbe Wirkung und poetische Inspiration darf heute jeder, in passender Gesellschaft, erwarten, sofern er jährlich 143 L Mineralwasser trinkt, sogar aus PET Flaschen, statt in der Brunnenhalle und aus Pappbechern, statt aus geschliffenem Kristallglas. Vor 220 Jahren genügten wenige Wochen täglich zwei Gläschen.

Es gibt eine Vereinbarung vom 7. Dezember 2011 der Verbände Deutscher Mineralbrunnen und der Trinkwasserversorger: Im Internet steht: *Der BDEW und der VDM unterlassen wettbewerbsrechtlich unzulässige Äußerungen über das andere Produkt. (Kritisch sind z. B. abwertende Hinweise auf gesetzliche Regelungen, Grenzwerte, Kontrollen, Qualitäten und zweckfremde Eigenschaften des Konkurrenzproduktes sowie irreführende Werbeaussagen).*

Dieser Vortrag ist ein wissenschaftlicher Beitrag zur Werbeforschung. Forscher und Hochschullehrer unterstehen keiner Verbändevereinbarung. Es gilt Artikel 5 Absatz 3 Grundgesetz: Kunst und Wissenschaft, Forschung und Lehre sind frei.

Aufklärung ist vornehmste Aufgabe des Hochschullehrers. Deshalb ist ein Vergleich von Trinkwasser mit anderen Getränken wie Mineralwasser geboten. Die öffentlichen Trinkwasserversorger sind ökologisch und ökonomisch und in Deutschland und den meisten Staaten auch gesundheitlich die besten Getränkehersteller.

Der Trinkwasserversorger für Regensburg, die REWAG, publiziert vollständige chemische Analysen, einschließlich Uran, im Internet und auf einem Faltblatt. Für 1,45 € erhält man einen Kubikmeter Trinkwasser, das sind 1000 L. Für 1,45 € erhält man nur zwei Halbliterflaschen Mineralwasser. Mit Trink- statt Mineralwasser können Studenten Geld für Bücher sparen: jede Woche ein Taschenbuch, jeden Monat ein Lehrbuch.

Radon im Wasser, genauer die mit Radon im radioaktiven Gleichgewicht stehenden Radonzerfallsprodukte lassen sich ganz einfach messen – mit dem unerwarteten, von mir vor 20 Jahren entdeckten Glasfaserfiltereffekt. Es ist die quantitative Adsorption der kurzlebigen radioaktiven Zerfallsprodukte von Radon-222, das sind: Polonium-218, Blei-214, Bismuth-214 und Polonium-218, am Glasfaserfilter bei Filtration von Wasser in einem zylindrischen Büchnertrichter aus Porzellan.

Die vielerorts vorkommenden 5 bis 10 Bq/L Radon im Wasser, oder etwa 100 Bq/L in frischem Regenwasser, nach einigen trocknen Tagen, können Schüler in 10 min mühelos und didaktisch wertvoll messen mit einem Glasfaserfilter von 50 mm Durchmesser und einem Schulmessgerät mit Detektor von 45 mm Durchmesser.

Ein umgangsgenehmigungsfreier Uranglasknopf als Strahlenquelle, Glasfaserfilter, die Philionplatte u. a. m. sind Teile des Philion-Experimentiersets zur Radioaktivität zum Anfassen. Vom Jahr 2000 bis zum Jahr 2013 wurden zweimal 100 der von mir hergestellten Sets zugunsten meines universitären Drittmittelkontos an Schulen und andere Ausbildungsstätten verkauft.

Seit 2013 wird das Experimentier-Set in modifizierter Ausstattung von der angesehenen Lehrmittelfirma Leybold Didactic hergestellt und verkauft. Es deckt durch eine Gebühr für die Uranglasknöpfe weiter einen Teil der Kosten für Unterhalt und ständiger instrumentellen Verbesserung meines universitären Radiometrischen Labors für Forschung, Lehre, Praxis und Messbedarfsfälle.

Literaturangaben und weiteres auf schriftliche Anfrage: henning.philipsborn@ur.de