

Pfister, H. (1979): Uran- und Radiumbelastung der Oberflächenwässer in der Bundesrepublik Deutschland durch Phosphatdüngemittel. – 1–9 p., Erlangen (Institut für Radiologie der Universität Erlangen).

# Uran- und Radiumbelastung der Oberflächenwässer in der Bundesrepublik Deutschland durch Phosphatdüngemittel

H. Pfister, G. Philipp und H. Pauly

Die nicht  
von Bedeutung

10.1.95

Ergänzender Bericht zum Forschungsvorhaben St.Sch. 611  
des Bundesministeriums des Innern

April 1979

UB/TIB Hannover  
101 395 221

89



HC 2123(Erg)

29469/2

Phosphatdüngemittel aus Sedimentrohphosphaten können aufgrund ihrer erhöhten Gehalte an natürlichen Radionukliden über verschiedene Pfade auch zu einer Erhöhung der natürlichen Radioaktivität im Oberflächenwasser führen. Im wesentlichen wird es sich dabei um die Bereiche Produktion und landwirtschaftliche Anwendung von Phosphatdüngemitteln handeln. Im folgenden wird der Beitrag von Uran und Radium aus Phosphatdüngemitteln zur natürlichen Radioaktivität in den Flüssen der Bundesrepublik abgeschätzt.

1. Uran- und Radiumbelastung der Oberflächenwässer durch landwirtschaftliche Anwendung von Phosphatdüngern.

Natürliche Radionuklide aus den Phosphatdüngemitteln können durch Abwaschung der jährlich ausgebrachten Phosphate in das Oberflächenwasser gelangen, insbesondere solange sie nicht nach chemischer Umsetzung der Phosphate im Boden mehr oder weniger fest gebunden sind. Die Menge der von der landwirtschaftlichen Nutzfläche abgewaschenen Phosphate, die insbesondere im Hinblick auf die Phosphatbelastung der Gewässer und die damit gegebene Gefahr der Eutrophierung intensiv diskutiert wird, hängt von zahlreichen bodenchemischen, bodenphysikalischen, meteorologischen, klimatischen und geographischen Faktoren ab und ist heute noch nicht hinreichend genau bekannt [1]. Je nach Bodenart und -beschaffenheit, Form der Ausbringung und Art des Düngers, Regenmenge und Geländeprofil wird der jährlich durchschnittlich abgewaschene Anteil zwischen 5 und 25 % der ausgebrachten Phosphatdüngermenge geschätzt [2, 3].

Uran- und Radium-Aktivitätserhöhungen in den Oberflächenwässern durch solche Abwaschvorgänge sind einer direkten Messung nur sehr schwer zugänglich, da eine Diskriminierung gegenüber dem "natürlichen" Uran- und Radiumgehalt äußerst schwierig ist. Daher ist man auf rechnerische Abschätzungen an-

gewiesen.

In der folgenden Abschätzung wird angenommen, daß im Mittel in der Bundesrepublik Deutschland 10 % der jährlich ausgetragenen Phosphate von der landwirtschaftlichen Nutzfläche abgewaschen werden, letztlich in gelöster oder suspendierter Form im Wasser der großen Flüsse erscheinen und mit ihm transportiert werden. Ferner wird angenommen, daß das in den Phosphatdüngemitteln enthaltene Uran und Radium mit den Phosphaten zusammen in das Fließwasser gelangt und dort verbleibt; eventuelle Ausfällungs- und Adsorptionsvorgänge, die zu einem teilweisen Verbleiben oder einer Anreicherung im Boden oder im Sediment führen, werden also nicht berücksichtigt. Schließlich wird mit über das gesamte Bundesgebiet konstanten mittleren spezifischen Uran- und Radiumaktivitäten der Phosphatdüngemittel von 63 nCi  $U_{\text{nat}}$ /kg  $P_2O_5$  und 43 nCi Ra-226/kg  $P_2O_5$  gerechnet, wie sie sich aus den von uns gemessenen spezifischen Aktivitäten [4] und dem Verwendungsanteil der einzelnen Düngemitteltypen für das Wirtschaftsjahr 1975/76 [5] ergeben.

Aus der Düngemittel-Kreisstatistik 1975/76 [6] und geographischen Karten wurde der jährliche Gesamtaufwand an  $P_2O_5$  im Einzugsgebiet der verschiedenen großen Flüsse des Bundesgebietes ermittelt. Mit den oben angegebenen spezifischen Aktivitäten und unter der Annahme einer 10 %-igen Abwaschung ergibt sich daraus die jährliche Gesamtbeaufschlagung der Flüsse bzw. ihrer Zuflüsse mit Uran und Radium. Zusammen mit den Daten der Abflußbilanz der Gewässer in der BRD [7] erhält man daraus schließlich die Aktivitätskonzentrationszunahme im Jahresmittel am Ort des Abflusses aus der Bundesrepublik bzw. über alle Zuflüsse der großen Flüsse oder der kleineren Abflüsse zu Nord- und Ostsee gemittelt.

Eingangsdaten und Ergebnisse dieser Abschätzung sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Aktivitätszunahme im Jahresmittel beträgt demnach in den Flüssen der Bundesrepublik: für  $U_{\text{nat}}$  0,01 (Elbe) bis 0,20 pCi/l (direkte Abflüsse zur Ost-

see); für Ra-226 0,01 (Rhein, Elbe) bis 0,14 pCi/l (direkte Abflüsse zur Ostsee). Über alle Zuflüsse aus der BRD gemittelt ergeben sich 0,06 pCi  $U_{\text{nat}}$ /l und 0,04 pCi Ra-226/l im Jahresmittel.

Die "natürliche" Aktivitätskonzentration in Oberflächenwässern beträgt 0,015 bis 1 pCi  $U_{\text{nat}}$ /l und 0,1 bis 2 pCi Ra-226/l, der mittlere Urangehalt des Rheins liegt bei etwa 0,3 pCi /l [8].

Unsere Abschätzung zeigt, daß durch abgewaschene Phosphatdüngemittel der durchschnittliche Uran- und Radiumgehalt der Oberflächenwässer in der Bundesrepublik im Jahresmittel nur um einige Prozent, maximal um 20 Prozent erhöht wird. Unter besonderen Bedingungen - starke Regenfälle unmittelbar nach der Phosphatausbringung im Frühjahr oder Herbst, Sandboden, starkes Geländegefälle - könnten in einigen Flüssen jedoch kurzzeitig erheblich höhere Aktivitätszunahmen an Uran und Radium aus Phosphatdüngemitteln auftreten.

## 2. Uran- und Radiumbelastung der Oberflächenwässer durch die Phosphatdüngemittelproduktion.

Uran und Radium aus Rohphosphaten können über die Abwässer von Phosphatdüngemittel-Produktionsanlagen in die Flüsse gelangen. Da bei der Herstellung von Einnährstoff - Phosphatdüngern und den aus ihnen gemischten PK-Düngern Uran und Radium entweder nahezu vollständig in den Endprodukten verbleibt oder das Radium mit dem Gips ausgefällt wird [4], kommen hierfür vor allem die Komplexdüngerherstellungsverfahren (vor allem NP-, NPK-Dünger) in Frage. Bei dem dabei durchgeführten Ammonisieren von Superphosphat oder Naßphosphorsäure oder aus dem Rohphosphataufschluß mit Salpetersäure mit anschließender Neutralisation mit Ammoniak verbleibt insbesondere ein größerer Teil des Radiums in Nitratform in den Abfallprodukten und kann daher mit dem Abwasser den Vorfluter erreichen, während sich

Uran zum größten Teil im Endprodukt wiederfindet [4] (vergl. hierzu auch Anhang, Tabelle 2).

Um die maximal mögliche Uran- und Radiumbelastung des Rheins durch die Phosphatdüngemittel-Produktionsanlagen in seinem Einzugsgebiet abzuschätzen, wird von folgenden Annahmen ausgegangen:

- a) Das gesamte Uran- und Radium-Aktivitätsdefizit zwischen den Sediment-Rohphosphaten und den NP- und NPK-Düngern wird mit dem Abwasser dem Vorfluter zugeleitet;
- b) 80 % der Phosphatdüngemittelherstellung in der BRD liegen im Einzugsgebiet des Rheins.

Die spezifischen Aktivitäten von Sediment-Rohphosphaten betragen nach unseren Messungen im Mittel 124 nCi  $U_{\text{nat}}$  und 115 nCi Ra-226 pro Kilogramm  $P_2O_5$  [4]. Für die NP- und NPK-Dünger ergeben sich aus unseren Meßwerten [4] und den Verwendungsanteilen im Wirtschaftsjahr 1977/78 [9] mittlere spezifische Aktivitäten von 91 nCi  $U_{\text{nat}}$  und 49 nCi Ra-226 pro Kilogramm  $P_2O_5$ . Daraus folgt ein mittleres Aktivitätsdefizit von 33 nCi  $U_{\text{nat}}$  und 66 nCi Ra-226 pro Kilogramm  $P_2O_5$  (Sedimentphosphat).

Die Komplexdüngererzeugung betrug im Wirtschaftsjahr 1977/78  $3,66 \times 10^5$  t  $P_2O_5$  [9]. Nimmt man an, daß davon 30 % aus Kola-Phosphat (mit nur geringem Radionuklidgehalt [4]) hergestellt wurden, so verbleiben  $2,56 \times 10^5$  t  $P_2O_5$  (Sedimentphosphat). Insgesamt können daher maximal 6,76 Ci  $U_{\text{nat}}$  und 13,52 Ci Ra-226 mit dem Abwasser in den Rhein gelangt sein.

Mit einer mittleren jährlichen Abflußmenge des Rheins an der niederländischen Grenze von  $68,5 \text{ km}^3/\text{a}$  [7] erhält man daraus eine maximale Aktivitätskonzentrations-Zunahme im Rhein im Jahresmittel von 0,10 pCi  $U_{\text{nat}}/1$  und 0,20 pCi R-226/1.

Diese Werte stellen einerseits mit Sicherheit eine erhebliche Überschätzung dar, da ein Teil des Uran- und Radiumgehaltes der Komplexdünger-Vorprodukte mit den Nebenprodukten

- wie zum Beispiel  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  - abfiltriert wird, in fester Form in Schlammfängern zurückgehalten wird oder als Sediment anfällt.

Andererseits können natürlich in unmittelbarer Umgebung der Abwassereinleitstelle lokal und zeitlich auch deutlich höhere Aktivitätskonzentrationen auftreten.

Insgesamt zeigt die hier durchgeführte Abschätzung, daß die Uran- und Radiumbelastung des Rheins durch die Phosphatdüngemittelherstellung um allerhöchstens 30 %, wahrscheinlich aber nur um wenige Prozent im Jahresmittel erhöht ist. Die Belastung der übrigen Flüsse der BRD durch die Phosphatdüngeproduktion dürfte wegen der wesentlich geringeren Anzahl der in ihren Einzugsgebieten liegenden Produktionsanlagen erheblich niedriger sein.

Unsere Abschätzungen unter 1. und 2. zeigen insgesamt, daß die Uran- und Radiumbelastung der Flüsse der Bundesrepublik durch Phosphatdüngemittelproduktion und -anwendung unter sehr konservativen Annahmen Werte von maximal etwa 0,2 pCi/l im Jahresmittel erreicht, was einer etwa 30 %-igen Zunahme der natürlichen Aktivitätskonzentration entspricht, wahrscheinlich aber im Mittel erheblich unter diesen Werten liegt - selbst wenn man einen inzwischen etwas höheren  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Verbrauch berücksichtigt (1977/78:  $8,73 \times 10^5$  t  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

## Literatur

- 1 Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen:  
Umweltgutachten 1978, S.101.  
Stuttgart und Mainz: Verlag W.Kohlhammer, 1978
- 2 Amt für Landwirtschaft und Gartenbau, Fürth/Bayern:  
persönliche Mitteilung von Herrn Schuh
- 3 Linser,H.:  
Die Auswaschung von Nährstoffen durch Niederschläge.  
In: H.Linser (Herausgeber): Handbuch der Pflanzenernährung und Düngung, Band II, 1.Hälfte, S.793 - 799.  
Wien - New York: Springer Verlag 1966
- 4 Pfister,H., Philipp,G., Pauly,H.:  
Population dose from natural radionuclides in phosphate fertilizers.  
Radiat.Environ.Biophys. 13, 247-261 (1976)  
  
s.a.:  
Pfister,H., Philipp,G., Pauly,H.:  
Natürliche Radionuklide in Phosphatdüngemitteln und ihr Beitrag zur externen Strahlenexposition der Bevölkerung in der Bundesrepublik Deutschland.  
Institut für Radiologie der Universität Erlangen-Nürnberg.  
Interner Bericht, Erlangen, August 1975
- 5 Statistisches Bundesamt:  
Fachserie D, Reihe 9, II: Düngemittelversorgung, Wirtschaftsjahr 1975/76.  
Stuttgart und Mainz: Verlag W.Kohlhammer 1976
- 6 Kreisstatistik über die Düngemittelversorgung im Bundesgebiet und Berlin West im Düngejahr 1975/76.  
Chemie Revisions- und Beratungs-GmbH., Fürth/Bay., 1977

- 7 Bundesanstalt für Gewässerkunde:  
Karte "Abflußbilanz der Gewässer in der Bundesrepublik  
Deutschland", Mittel der Periode 1931 - 1960
- 8 Aurand,K., Gans,T., Rühle,H.:  
Vorkommen natürlicher Radionuklide im Wasser.  
In: K.Aurand et al. (Herausgeber): Die natürliche Strah-  
lenexposition des Menschen, S.30 - 50.  
Stuttgart: Georg Thieme Verlag 1974
- 9 Statistisches Bundesamt:  
Fachserie 4, Reihe 8.2 : Düngemittelversorgung, Wirt-  
schaftsjahr 1977/78.  
Stuttgart und Mainz: Verlag W.Kohlhammer 1978

Tabelle 1

\*) Gesamtabsatz in der BRD; Abweichung von Spaltensumme durch geringfügige Unvollständigkeit der Kreisstatistik-Daten [6].

	Mittlerer jährlicher Abfluß in km <sup>3</sup> /a	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Aufwand im Einzugsgebiet in 10 <sup>4</sup> t/a	Gesamtflußwasserbeaufschlagung bei 10 % Abwaschung in Ci/a		Aktivitätskonzentrationszunahme im Jahresmittel in pCi/l	
			U <sub>nat</sub>	Ra-226	U <sub>nat</sub>	Ra-226
<u>Rhein</u> insgesamt	68,49	23,10	1,45	1,00	0,02	0,01
davon: Main	6,31	6,74	0,424	0,293	0,07	0,05
<u>Zuflüsse aus BRD</u> insgesamt	29,70	23,10	1,45	1,00	0,05	0,03
<u>Elbe</u>	25,72	4,23	0,266	0,183	0,01	0,01
Zuflüsse aus BRD	4,26	4,23	0,266	0,183	0,06	0,04
<u>Weser</u>	11,36	12,29	0,773	0,533	0,07	0,05
<u>Ems</u>	3,41	3,50	0,220	0,152	0,06	0,04
<u>Donau</u>	45,13	19,13	1,20	0,830	0,03	0,02
Zuflüsse aus BRD	24,52	19,13	1,20	0,830	0,05	0,03
<u>Zuflüsse zur Maas</u>	1,04	1,17	0,074	0,051	0,07	0,05
<u>Zuflüsse zur IJssel</u>	0,82	0,59	0,037	0,026	0,05	0,03
<u>Direkte Zuflüsse</u>						
zur <u>Nordsee</u>	2,15	2,43	0,153	0,106	0,07	0,05
zur <u>Ostsee</u>	1,01	3,18	0,200	0,138	0,20	0,14
<u>Gesamtabfluß aus BRD</u>	159,11	70,94 *)	4,46	3,08	0,03	0,02
<u>Gesamtzuflüsse aus BRD</u>	77,00	70,94	4,46	3,08	0,06	0,04

Anhang

Tabelle 2: Spezifische Aktivitäten in Neben- und Abfallprodukten der Phosphatdüngemittelproduktion und in Phosphatfuttermitteln.

Produkt	Spezifische Aktivität in nCi/kg			
	$^{238}\text{U}_{\text{nat}}$	Ra-226	$^{232}\text{Th}_{\text{nat}}$	K-40
<u>1. Neben- und Abfallprodukte</u>				
" $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gips" (Castrop-Rauxel)	-	28,6	0,1	-
" $\text{HNO}_3$ -Gips" (Castrop-Rauxel)	-	0,4	0,1	-
Gipshalbhydrat aus Kola-phosphat (Lüneburg)	-	0,4	1,0	-
Gips vom Planfilter (Nordenham)	8,7	18,2	0,5	-
"Umwandlungskalk" (Ludwigshafen)	-	0,9	0,03	-
Kalk aus Sedimentphosphat (Nordenham)	-	4,5	0,05	-
Kalkammonsulfat (Ludwigshafen)	-	0,3	-	-
Agrivec KB 30 (Lüneburg)	-	2,2	2,0	1,0
Ablagerung aus Aufschlußtank (Nordenham)	n.b. *)	161,4	2,8	n.b. *)
Rückstand aus Rohphosphat-Aufschluß (Castrop-Rauxel)	2,0	2,5	1,9	0,9
Abwasser (Ausgang Waschanlage, Castrop-Rauxel)	2,0	0,03	0,09	1,5
<u>2. Phosphat-Futtermittel</u>				
Mineral-Kraftfutter	0,6	0,04	-	13,0
Futtermittel 18 SE	7,4	0,5	0,2	3,7

\*) nicht bestimmt