

**Bundesamt für Strahlenschutz
BfS**

**ERMITTLUNG VON ART UND MENGE CHEMOTOXISCHER
STOFFE IN ALLEN ARTEN RADIOAKTIVER ABFÄLLE UND
BEWERTUNG IHRER FREISETZUNG IM HINBLICK AUF
DAS SCHUTZZIEL DES WASSERHAUSHALTSGESETZES**

**CHEMISCHER ABBAU ODER AUFBAU
CHEMOTOXISCHER ORGANISCHER STOFFE
IN RADIOAKTIVEN ABFÄLLEN**

****** ANHANG F ******

**Verfasser: Buchheim Engineering
Fällanden/Zürich, 28. Juni 2005**

Dieser Bericht wurde im Auftrag des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS) erstellt. Das BfS behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf dieser Bericht nur mit Zustimmung des BfS zitiert, ganz oder teilweise vervielfältigt bzw. Dritten zugänglich gemacht werden. Dieser Bericht gibt die Meinung und Auffassung des Auftragnehmers wieder und muss nicht in jedem Fall mit der Meinung des BfS übereinstimmen.

INHALTSVERZEICHNIS

0	„EXECUTIVE SUMMARY“	1
1	EINLEITUNG	6
2	HERKUNFT UND RAHMENBEDINGUNGEN DER EINGELAGERTEN STOFFE	8
3	CHEMOTOXISCHE VERBINDUNGEN IM ENDLAGER	10
4	CHEMISCHE ABBAUREAKTIONEN	15
5	HYDROLYSEREAKTIONEN	16
5.1	Physikalische Bedeutung der tabellierten Konstanten	17
5.2	Umrechnung von Geschwindigkeitskonstanten auf andere Temperaturen (Arrhenius)	19
5.3	Alicyclische und aliphatische Verbindungen	21
5.3.1	Hexachlorcyclohexan (Lindan)	21
5.3.2	Dieldrin	23
5.3.3	Aldrin	24
5.3.4	Heptachlor	24
5.3.5	Heptachlor-Epoxid	25
5.3.6	Endosulfan	25
5.3.7	Telodrin	26
5.3.8	Toxaphen	26
5.3.9	Chlordan	27
5.3.10	Kelevan	28
5.3.11	Halogenierte Kohlenwasserstoffe (Paraffine)	29
5.3.12	Chlorierte Kohlenwasserstoffe	30
5.4	Halogenierte Benzole und Phenyllderivate	32
5.4.1	Chlorierte Benzole	32
5.4.2	Polychlorierte Biphenyle	34
5.5	Halogenierte Derivate von Diphenylmethan	36
5.5.1	DDT	36
5.5.2	Methoxychlor	37
5.5.3	Dicofol	39
5.5.4	Perthane	39
5.6	Anellierte Aromaten	40
5.7	Halogenierte Phenole und Phenoxyverbindungen	40
5.7.1	Chlorphenol	40
5.7.2	Halogenierte Diphenylether	42
5.8	Heterocyclische Verbindungen	42

5.9	Komplexbildner	42
5.9.1	EDTA	42
5.9.2	NTA	46
5.10	Tenside	46
5.10.1	Imidazoliumethosulfat (kationisch)	46
5.10.2	Alkylpolyglykolether (nichtionisch)	47
5.10.3	Ethylendiaminpropylenoxid (nichtionisch)	47
5.11	Halogenierte Triazine	47
6	ZUSAMMENFASSEND BEURTEILUNG DER RESULTATE	49
6.1	Alicyclische Halogenderivate und aliphatische Verbindungen	50
6.2	Halogenierte Benzole und Phenyllderivate	51
6.2.1	Chlorierte Benzole	51
6.2.2	Polychlorierte Biphenyle	52
6.3	Halogenierte Derivate von Diphenylmethan	52
6.4	Anellierte Aromaten	53
6.5	Halogenierte Phenole und Phenoxyverbindungen	54
6.5.1	Chlorierte Phenole	54
6.5.2	Phenoxyverbindungen	54
6.6	Heterocyclische Verbindungen	54
6.7	Komplexbildner	55
6.8	Tenside	55
6.9	Klassifizierung der Stoffe nach der Abbaugeschwindigkeit	55
7	REDUKTIONSREAKTIONEN	58
8	MÖGLICHE REAKTIONEN ZWISCHEN VERBINDUNGEN VERSCHIEDENER VERBINDUNGSKLASSEN	61
8.1	Gegenseitige Beeinflussung der Abbaukinetik verschiedener Reaktanden	61
8.2	Bildung neuer Reaktionsprodukte	62
8.2.1	Kondensationsreaktionen	62
8.2.2	Elektrophile Substitutionsreaktionen aromatischer Verbindungen	64
8.2.3	Strahlenchemischer vs. chemischer Abbau organischer Stoffe	64
9	WASSERSTOFFBILDUNG IN ABFALLGEBINDEN	66
9.1	Verhalten von hochdruckverpressten Mischabfällen	66
9.2	Verhalten der chlorierten Kohlenwasserstoffe in Zementstein, Zementmörtel, Beton	67

9.3	Verhalten der chlorierten Kohlenwasserstoffe in Bitumen	67
9.4	Schlussfolgerung	67
10	VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN	69
11	VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN UND TABELLEN	70
11.1	Verzeichnis der Abbildungen	70
11.2	Verzeichnis der Tabellen	71
12	LITERATURVERZEICHNIS	73

0 „Executive Summary“

Der vorliegende Bericht untersucht den chemischen Abbau und/oder Aufbau von organischen chemotoxischen Stoffen, die aufgrund von charakteristischen Strukturmerkmalen sowie ihrer Eigenschaften und Wirkungen auf 9 Verbindungsklassen verteilt wurden, wobei sich die Auswahl der organischen chemotoxischen Stoffe auch nach der Häufigkeit ihrer praktischen Anwendung richtete. Diese 9 Verbindungsklassen werden nachstehend genannt, ebenso eine Auswahl bekannter Vertreter der jeweiligen Klasse (in Klammern):

- 1.) Alicyclische und aliphatische Verbindungen (Lindan, Aldrin)
- 2.) Halogenierte Benzole und Phenylderivate (Hexachlorbenzol, PCB's)
- 3.) Halogenierte Derivate von Diphenylmethan (DDT)
- 4.) Anellierte Aromaten (Halogenierte Naphthaline, PAK's)
- 5.) Halogenierte Phenole und Phenoxyverbindungen (Trichlorphenol, Diphenylether)
- 6.) Heterocyclische Verbindungen (PCDD, PCDF)
- 7.) Komplexbildner (EDTA, NTA, Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure),
- 8.) Tenside (Alkylsulfonate, Fettalkoholethoxilate, quaternäre Ammoniumverbindungen),
- 9.) Halogenierte Triazine (Atrazin, Simazin).

Dieser Bericht geht von der Annahme aus, dass organische chemotoxische Stoffe in radioaktiven Abfällen bzw. Versatzmaterialien enthalten sein könnten und untersucht das Verhalten dieser Stoffe unter den Bedingungen eines Endlagers für schwach- und mittelradioaktive Abfälle. Für hochradioaktive Abfälle (d.h. abgebrannte BE, hochaktive verglaste Abfälle) ist keine Untersuchung des Abbauverhaltens erforderlich, weil darin keine organischen chemotoxischen Stoffe vorkommen. Das Gesamtinventar pro Wirtsgesteininformation setzt sich aus dem Basisinventar (Abfälle, Abfallbehälter, Fixierungsmittel, Verfüllmaterial) und dem Versatzmaterial zusammen. Das Inventar der eingelagerten Stoffe stützt sich auf die Angaben der Abfallverursacher/ Ablieferungspflichtigen, einer langjährigen Betriebserfahrung in der Charakterisierung radioaktiver Abfälle und/oder Kenntnis der zugänglichen Fachliteratur sowie dem geplanten Verfüll- und Verschlusskonzept für die jeweilige Wirtsgesteininformation mit der Verwendung von vorgesehenem Versatzmaterial (gesättigte NaCl-Lösung/Salzgrus/Salzbeton für das salinare Wirtsgestein; Bentonit/PZ-Mörtel für die nicht-salinaren Wirtsgesteine Kristallin, Ton, unter Tonüberdeckung). Mit dem Basisinventar und mit einigen Versatzmaterialien (z.B. Salzbeton) wird eine Vielzahl chemischer Stoffe ins Endlager eingebracht, von denen die meisten Stoffe, wenn sie in die Biosphäre gelangen, ökologisch kaum von Bedeutung sind, während eine begrenzte Zahl von Stoffen genauer zu betrachten ist, da diese ökologisch relevant sind. Nach der Einlagerung ist eine Rückkehr chemotoxischer Stoffe aus radioaktiven Abfällen aus dem

Endlager in die Biosphäre nur über eine Freisetzung der betreffenden Stoffe aus den Abfällen und/oder Versatzmaterialien und deren Transport mittels wässriger Lösungen als Transportmittel in die Biosphäre möglich.

Modellhafte Annahmen gehen davon aus, daß die Bedingungen für die im Endlager eingeschlossenen Stoffe nach Verschluss längere Zeit stationär bleiben. Der endlagerfähig konditionierte Abfall wurde mit Fixierungsmitteln wie Zement oder Bitumen verfestigt. Für das Szenario „Freisetzung aus dem Endlager in die Biosphäre“ wird im Anschluss an die stationäre Phase postuliert, dass im Fall des Wirtsgestein „Salinar“ in den Kavernen noch vorhandene Hohlräume (Porenvolumina) sich mit Sole bzw. im Fall der nicht-salinaren Wirtsgesteine (Kristallin, Ton, unter Tonüberdeckung) sich mit zufließendem Wasser auffüllen und damit allmählich die Elution der wasserlöslichen Stoffe und Reaktionsprodukte einsetzt, wobei die so entstehende wässrige bzw. salzhaltige (gesättigte) Lösung sich ausbreitet und nach Massgabe der Verdünnung über oberflächennahe Grundwässer schliesslich in die Biosphäre gelangt.

Der Bericht berücksichtigt den derzeitigen Kenntnisstand in bezug auf das Langzeitverhalten chemotoxischer Stoffe unter den anzunehmenden physikalisch-chemischen Bedingungen im Endlager. Entsprechend der unterstellten Tiefenlage der Abfallgebände im Endlager von 500 m beträgt die Temperatur etwa 30°C, während sich aufgrund der grossen Massen an Zementstein/Zementmörtel/Beton in den Abfallgebänden ein pH-Wert von ca. 12 einstellt, vergleichbar dem pH-Wert in einer gesättigten Calciumhydroxidlösung. Rechnet man für das Wirtsgestein „Salinar“ nur mit dem Zutritt von (gesättigter) NaCl-Lösung in das vorhandene Resthohlraumvolumen, so zeigt sich in Experimenten, dass der Gleichgewichts-pH-Wert von NaCl-Lösung und Salzbeton bei pH 10,6 liegt. Die einsetzende Verdünnung senkt den pH-Wert dann immer weiter auf den pH-Wert des Wassers mit dem die Verdünnung erfolgt und letztlich auf die pH-Werte von Grundwasser und entsprechend den Trinkwasserrichtlinien auf den empfohlenen und günstigen pH-Wert Bereich von 7,8 bis 8,5 für Trinkwasser. Der Anfangs-pH-Wert in einem Endlager passt sich sehr schnell dem dominierenden Einfluss des verdünnenden Grundwassers an, dass bei Bedarf zusätzlich einer Trinkwasseraufbereitung unterzogen wird. Für den vorliegenden Bericht wird für alle Wirtsgesteine im Tiefenwasser bzw. Sole (Salinar) und Versatzmaterialien ein pH-Wert von generell 8 angenommen.

Der Druck in den Gebinden entspricht den Verhältnissen bei der Befüllung, sofern sich durch chemische und/oder radiolytische Zersetzungsprozesse keine nennenswerten Druckänderungen einstellen. Aus der Vergangenheit bekannt sind Druckänderungen infolge Wasserstoffentwicklung in Abfallgebänden, die mit kompaktiertem Abfall befüllt sind. Nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser und wässrigen Elektrolyten kann die Gasentwicklung einsetzen, wobei vorhandene chlorierte Kohlenwasserstoffe die

Reaktion fördern können. Durch Mineralisation der organischen Anteile im Abfall mittels Verbrennung lässt sich die endzulagernde Menge an organischen Stoffen im allgemeinen und chlorierten Kohlenwasserstoffen im besonderen bedeutend verringern.

An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass die Anwesenheit von z.B. Aluminium, Zink und Kupfer im Abfall sowie Eisen als Bestandteil des Abfallproduktes in Verbindung mit einem Elektrolyten die Voraussetzungen für galvanische Systeme schafft und damit ebenfalls zur Bildung von Wasserstoff führen kann. Bei zementierten aluminium- bzw. zinkhaltigen Abfällen ist mit einer Reaktion zwischen dem Aluminium bzw. Zink und dem Fixierungsmittel Zement zu rechnen, da sich unter Entwicklung von Wasserstoff Aluminate bzw. Zinkate bilden.

Für die Beurteilung der Umwandlungs- und Abbauvorgänge vor Auflösung des Abfallproduktes im Tiefenwasser sind die physikalisch-chemischen Bedingungen in den Abfallgebinden selbst massgebend. Chemische Abbauvorgänge der organischen Stoffe können mit Hilfe kinetischer Daten beschrieben und das zu verschiedenen Zeithorizonten verbleibende Inventar chemotoxischer Stoffe im Endlager prognostiziert werden.

Die Untersuchungen über die chemische Abbaubarkeit organischer Verbindungen unter den im Endlager herrschenden Bedingungen konzentrierten sich auf die Hydrolyse der betreffenden Verbindung in neutraler, basischer bzw. saurer Lösung sowie auf den Stellenwert möglicher Redox- und Kondensationsreaktionen sowie thermischer Zerfallsreaktionen (Decarboxylierung). Aufgrund umfangreicher Literaturrecherchen liegt eine beachtliche Fülle von Daten zur Hydrolysekinetik vor, mit Hilfe derer sich das Verhalten fast aller betrachteten Verbindungen unter Endlagerbedingungen mit einiger Sicherheit prognostizieren lässt. Zwar existieren nicht immer experimentelle Zahlenwerte bei 30⁰C, mit Hilfe von publizierten, aus Originaldaten berechenbaren oder angenommenen mittleren Aktivierungsenergien können jedoch Umrechnungen auf 30⁰C vorgenommen werden (Arrhenius-Gleichung).

Darüber hinaus variieren die Reaktionsraten nicht nur in Abhängigkeit von der Temperatur, sondern auch vom pH-Wert. Experimentell gewonnene Erkenntnisse zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im alkalischen Bereich mit der OH⁻- bzw. in saurem Medium mit der H⁺-Konzentration linear zunimmt, während die Reaktionsgeschwindigkeit in neutralem Medium in den meisten Fällen einem Minimalwert entspricht.

Die Auswertung der experimentellen Daten zeigt, dass unter Endlagerbedingungen die Hydrolyse organischer (chemotoxischer) Stoffe inkl. thermischer Zerfallsreaktionen infolge Decarboxylierung (z.B. von Carbonsäuren) die dominierende Rolle bei den

Abbaureaktionen spielt, während Kondensationsreaktionen zwar theoretisch möglich, praktisch jedoch vernachlässigbar sind und Redoxreaktionen keine Rolle spielen.

Was die Bildung neuer Reaktionsprodukte aus möglichen Reaktionspartnern organischer Verbindungen betrifft, so werden Kondensationsreaktionen aus praktischen Gründen (bimolekulare Reaktionen, geringe Konzentration der an der Reaktion beteiligten Verbindungen, sehr geringe Löslichkeit der Verbindungen) in den Abfallgebinden von untergeordneter Bedeutung sein.

Im Hinblick auf Redoxreaktionen zeigt sich, dass die für eine Reduktion der untersuchten Stoffe notwendigen Potentiale zwischen -1.2 und -2.8 Volt liegen, das Potential im Zementmörtel bzw. Bitumen jedoch -0.1 bis -0.3 Volt beträgt und somit keine Reduktion der organischen Stoffe in den endzulagernden Abfallgebinden zu erwarten ist.

Ein Vergleich des strahlenchemischen mit dem chemischen Abbau von organischen Verbindungen zeigt am Beispiel von EDTA, dass die kürzeste Halbwertszeit für den radiolytischen Abbau ca. 955'000 Jahre beträgt (bei maximaler Gesamtdosis nach 20'000 Jahren in einem Abfallgebilde im Endlager), während die Halbwertszeit für den hydrolytischen Abbau von EDTA unter Endlagerbedingungen (30⁰C, pH 9.4) auf 420'000 Jahre abgeschätzt wurde. Bedeutend schneller verläuft die Hydrolyse von Fe(III)-EDTA bei 30⁰C und pH = 9.3, wobei die Halbwertszeit zu ca. 1'300 Jahren abgeschätzt wird, während die Halbwertszeit der Hydrolyse des Na₂-EDTA-Komplexes bei ebenfalls 30⁰C aber pH = 4.6 nur noch ca. 1'100 Jahre beträgt.

Von den im Endlagerinventar vorkommenden Stoffen sind die Komplexbildner EDTA, NTA, Citronensäure, Weinsäure, Oxalsäure und ihre jeweiligen Natrium-, Calcium-, Magnesium- und Eisen-Salze von Interesse, da sie in nennenswerten Mengen vorhanden sind. Die Halbwertszeit ihres hydrolytischen Abbaus unter den im Endlager geltenden Bedingungen variiert in weiten Grenzen, so z.B. ca. 1'300 Jahre für Fe(III)-EDTA (s.o.), ca. 9'100 Jahre für Oxalsäure, jedoch ca. 420'000 Jahre für EDTA, während NTA und die Ca- und Mg-Salze der EDTA unter Endlagerbedingungen als praktisch stabil angesehen werden müssen.

Tenside (anionisch, kationisch, nichtionisch) kommen in nennenswerten Mengen im Abfallinventar vor. Nichtionische Tenside (Derivate von Ethylendiaminpropylenoxid) werden hydrolytisch unter Endlagerbedingungen in wenigen Tagen bis Wochen und anionische Tenside (Alkylsulfonate) in wenigen Wochen bis Monaten hydrolytisch abgebaut.

Abschliessend sei noch auf ein Verfahren der Grundwassersanierung mit metallischem Eisen hingewiesen, wobei unerwünschte Organohalogenide wie z.B. Trichlorethylen rasch und vollständig in situ abgebaut werden, wenn diese in Kontakt mit metallischem Eisen kommen. Diese Abbaureaktion wird durch Eisen mit grossem Oberfläche/Volumenverhältnis (Eisenspäne) noch gefördert. Dabei wird das metallische Eisen zur Fe^{2+} -Stufe oxidiert und die Organohalogenide zu gewöhnlichen, bakteriell leicht abbaubaren Kohlenwasserstoffen reduziert. Im Grundwasser gelöst wird harmloses Eisenchlorid. Die Halbwertszeit dieses durch metallischen Eisens katalysierten Abbaus von Organohalogeniden beträgt z.B. ca. 5 Tage für Tetrachlorkohlenstoff, ca. 7 Tage für Trichlorethylen und ca. 14 Tage für Tetrachlorethylen. Der Zusatz von Palladium zum Eisen ermöglicht den katalytischen Abbau selbst schwer abzubauender Organohalogenide wie cis-1,2-Dichlorethylen innerhalb weniger Stunden.

Generell gilt, dass die Toxizität von Abbau- und Umwandlungsprodukten chemotoxischer organischer Stoffe gegenüber dem Ausgangsprodukt von Stufe zu Stufe abnimmt.

1 Einleitung

Dieser Bericht untersucht den chemischen Abbau und/oder Aufbau von organischen chemotoxischen Stoffen und geht von der Annahme aus, dass diese in radioaktiven Abfällen enthalten sein könnten und dass diese Abfälle in einem Endlager für schwach- und mittelradioaktive Abfälle eingelagert werden. Ein Einfluss chemotoxischer Stoffe auf die Biosphäre ist nur über eine Freisetzung der betreffenden Stoffe und deren Transport aus dem Endlager in die Biosphäre möglich. Das Endlager für radioaktive Abfälle wird modellhaft in verschiedenen Wirtsgesteinsschichten unterstellt, wobei eine Einlagerung der radioaktiven Abfälle in einer Tiefe von etwa 500 m angenommen wird. Mit den schwach- und mittelradioaktiven Abfällen wird eine Vielzahl von chemischen Stoffen eingebracht, von denen viele, wenn sie in die Biosphäre gelangen, ökologisch kaum von Bedeutung sind. Andere sind jedoch toxisch und müssen daher gesondert betrachtet werden. Weil bei der Entsorgung radioaktiver Abfälle der Schutz von Mensch und Umwelt oberster Grundsatz ist, müssen im Hinblick auf die Sicherheit eines Endlagerbergwerks in verschiedenen geologischen Formationen in der Nachbetriebsphase auch die Langzeitauswirkungen eventueller Freisetzungen auf dem Wasserpfad untersucht und bewertet werden. Nach § 34 Abs. 2 des Gesetzes zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz, WHG) dürfen Stoffe nur so gelagert oder abgelagert werden, dass eine schädliche Verunreinigung des Grundwassers oder eine sonstige nachteilige Veränderung seiner Eigenschaften nicht zu besorgen ist [1]. Dieser Besorgnisgrundsatz konkretisiert sich in der Grundwasserverordnung [2], insbesondere in der Anlage, Liste I und II. Hier werden in qualitativer Weise diejenigen Stofffamilien und Stoffgruppen genannt, die zu einer schädlichen Verunreinigung des Grundwassers oder einer sonstigen nachteiligen Veränderung seiner Eigenschaften führen können.

Modellhafte Annahmen gehen davon aus, daß die Bedingungen für die im Endlager eingeschlossenen Stoffe längere Zeit stationär bleiben. Entsprechend der unterstellten Tiefenlage der Abfallgebände im Endlager von 500 m beträgt die Temperatur etwa 30°C, während sich aufgrund der grossen Mengen an Zementmörtel/Beton in den Abfallgebänden ein pH-Wert von ca. 12 einstellt, vergleichbar dem pH-Wert in einer gesättigten Calciumhydroxidlösung. Im Gegensatz dazu wird im Tiefenwasser bzw. Sole (Salinar) für alle Wirtsgesteine ein pH-Wert von einheitlich 8 angenommen. Die endlagerfähig konditionierten Abfälle sind mit Fixierungsmitteln wie Zement oder Bitumen verfestigt. Für das Szenario „Freisetzung aus dem Endlager in die Biosphäre“ wird postuliert, dass in den Kavernen noch vorhandene Hohlräume sich mit Sole füllen und damit allmählich die Elution der wasserlöslichen Stoffe und Reaktionsprodukte einsetzt, wobei die so entstehende salzhaltige Lösung sich ausbreitet und nach Massgabe der Verdünnung über oberflächennahe Grundwässer schliesslich in die

Biosphäre gelangt.

Das Inventar der eingelagerten Stoffe stützt sich auf die Angaben der Abfallverursacher/Ablieferungspflichtigen. Hingegen richtet sich die Auswahl der zu untersuchenden Stoffe u.a. nach Kriterien wie Persistenz (d.h. Widerstand gegen Abbau der eingelagerten Stoffe unter den Bedingungen des Endlagers) und deren toxikologische Eigenschaften. Zum Vergleich werden auch in der Umwelt vorhandene toxische Stoffe einbezogen und auf ihr Verhalten unter den anwendbaren Endlagerbedingungen untersucht (z.B. Pestizide, Herbizide und Insektizide).

Es wurden 9 Verbindungsklassen mit typischen Eigenschaften zusammengefasst, wobei die Zuordnung zu den jeweiligen Klassen aufgrund von Ähnlichkeiten der Struktur und Wirkung erfolgte. Die Auswahl der chemotoxischen Stoffe richtete sich auch nach der Häufigkeit der praktischen Anwendung.

2 Herkunft und Rahmenbedingungen der eingelagerten Stoffe

Bei den im Endlager eingelagerten schwach- bis mittelradioaktiven Abfällen handelt es sich um:

- Abfälle aus Kernkraftwerken (K)
- Abfälle der Landessammelstellen (L)
- Abfälle von Forschungseinrichtungen (F)
- Abfälle aus der Stilllegung von Kernkraftwerken (S)
- Abfälle aus der kerntechnischen Industrie (I)
- Abfälle aus sonstiger Herkunft kerntechnischer Aktivitäten (U)
- Abfälle aus der Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente (W).

Neben geringen Mengen an Radionukliden enthalten die endzulagernden Abfallgebände vor allem nichtradioaktive Materialien, in denen organische und anorganische chemotoxische Verbindungen (inkl. Spurenverunreinigungen) enthalten sein können.

Eingelagert wurden feste unfixierte Abfälle wie Filter, Harze, verschlossene Strahlenquellen, Anlagekomponenten und feste Eindampfrückstände. Dazu kamen Abfälle in 200-l-Fässern, welche zum Teil mit Zement, Bitumen oder Harnstoffformaldehydharz (HFH) fixiert wurden.

Teilweise wurden auch flüssige Eindampfkonzentrate eingelagert, die in-situ mit ebenfalls eingebrachter Braunkohlefilterasche (BFA) verfestigt wurden. Diese Eindampfkonzentrate enthielten in erster Linie Borsäure/Borate, Nitrate, Phosphate, Metallhydroxide und in geringerem Masse Komplexbildner wie z.B. Citrate, Na₃-NTA sowie Eisensalze der EDTA, allerdings in sehr geringen Mengen.

Mengenmäßig überwiegt Braunkohlefilterasche als Verfüllmaterial für Hohlräume und als Fixiermaterial für flüssige Abfälle, gefolgt von den (z.T. mit Zement verfestigten) Abfallprodukten sowie den Abfallbehältern (Stahl und Beton).

Nach Ende der Betriebsphase wird das Endlager verschlossen. Danach bleiben die Lagerbedingungen für einen längeren Zeitraum stationär. Angenommen wird, dass sich danach das Endlager mit Tiefenwässern auffüllt und dabei das eingelagerte Inventar an radioaktiven Stoffen sowie chemotoxischen Verbindungen und deren Umwandlungsprodukte partiell in Lösung gehen. Aufgrund der grossen Mengen an Zement wird sich ein pH-Wert von ca. 12 einstellen, entsprechend dem pH-Wert einer gesättigten Ca(OH)₂-Lösung.

Für die Beurteilung der Umwandlungs- und Abbauvorgänge sind jedoch die physikalisch-chemischen Bedingungen in den Abfallgebinden selbst maßgebend, d. h. also vor der Auflösung des Abfallprodukts im Tiefenwasser. Mittels kinetischer Daten können chemische Abbauvorgänge der organischen Stoffe beschrieben und das zu verschiedenen Zeithorizonten verbleibende "Inventar" an chemotoxischen Stoffen im Endlager geschätzt werden.

Die in den Gebinden herrschenden physikalischen Bedingungen sind vor dem Zutritt wässriger Lösungen wie folgt angenommen:

Die Temperatur beträgt 30°C entsprechend der Tiefenlage der Abfallgebinde im Endlager. Der Druck in den Gebinden entspricht den Verhältnissen bei der Befüllung, sofern sich durch chemische und/oder radiolytische Zersetzungsprozesse keine Druckänderungen einstellen.

3 Chemotoxische Verbindungen im Endlager

Von verschiedenen chemotoxischen organischen Substanzen, die als Pestizide, Herbizide und Insektizide gebraucht wurden, ist heute bekannt, daß sie sich in der Natur akkumuliert haben und sich deshalb in oberflächennahen Grundwässern, im Trinkwasser und in der Nahrungskette befinden können. In kerntechnischen Anlagen können als Quelle organischer chemotoxischer Stoffe waschaktive Substanzen dienen, wie sie z.B. zur Reinigung und Dekontamination von Oberflächen, in den Aktivwäschereien und zur Körperreinigung in den Garderoben von Kernkraftwerken benutzt werden. Deshalb werden diese Stoffe bei der Abschätzung des chemotoxischen Inventars organischer Stoffe mitberücksichtigt.

Nachstehend ist, in neun Verbindungsklassen unterteilt, eine Aufstellung jener chemischen Verbindungen wiedergegeben, die in dieser Studie untersucht wurden.

Aufnahme in diese Liste fanden Substanzen, welche gleichzeitig

- persistent und hochtoxisch für den Menschen oder für andere lebende Organismen

- kanzerogen bzw. teratogen sind,

und für die aufgrund dieser Eigenschaften in der Vergangenheit bereits Vorschriften erlassen worden sind.

Als Grundlage zur Erstellung der Liste dienten folgende Unterlagen:

- Liste des "International Register of Potentially Toxic Chemicals" (IRPTC) über „Products whose consumption and/ or sale have been banned, withdrawn, severely restricted or not approved by governments“
- Arbeitsliste des "International Program on Chemical Safety" (IPCS)
- Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) „Empfehlungen für die Erkundung, Bewertung und Behandlung von Grundwasserschäden“ Stand: Oktober 1993“
- LAWA-Arbeitsgruppe 'Grundwasserschutz bei Abfallverwertung und Produkteinsatz' „Aktualisierte Prüfwerte der LAWA-Empfehlungen für die Erkundung, Bewertung und Behandlung von Grundwasserschäden“ Stand: 02. Dezember 1996“
- Eignung von Oberflächenwasser als Rohstoff für die Trinkwasserversorgung DVGW-Regelwerk, Arbeitsblatt W 151, Juli 1975
- Eignung von Fließgewässern für die Trinkwasserversorgung DVGW-Regelwerk, Technische Mitteilung, Merkblatt W 251, Stand August 1996
- Übereinkommen über die Verhütung der Meeresverschmutzung durch das Versenken von Abfällen und anderen Stoffen

- Klärschlammverordnung vom 25. Juni 1982, Bundesgesetzblatt, Jahrgang 1982, Teil I, S. 734-736
- Liste der kanzerogenen Stoffe der "International Agency for Research on Cancer" (IARC)
- Erklärung der Minister der dritten internationalen Nordseeschutz-Konferenz, Den Haag, 8. März 1990
- Bekanntmachung der Neufassung der Trinkwasserverordnung vom 5. Dezember 1990, Bundesgesetzblatt, Jahrgang 1990, Teil 1 und der Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001
- World Health Organization „Guidelines for Drinking-Water Quality, Vol. 1: Recommendations“ WHO-Publications, Geneva (1984 + 1993/1998)
- Abfallbestimmungs-Verordnung – AbfBestV vom 03.04.1990
- Abfallgesetz – AbfG vom 27.08.1986 (Gesetz zur Vermeidung und Entsorgung von Abfällen)
- Einschlägige Literatur zur Ökologie

Die Zuordnung zu den jeweiligen Klassen erfolgte aufgrund von Ähnlichkeiten der Verbindungen bezüglich Struktur und Eigenschaften.

Tabelle 3.1: Liste bekannter chemotoxischer organischer Stoffe in 9 Verbindungsklassen

Klasse 1	ALICYCLISCHE UND ALIPHATISCHE VERBINDUNGEN
	<ul style="list-style-type: none"> γ-Hexachlorcyclohexan (Lindan) Aldrin Chlordan Dieldrin Endrin Heptachlor Heptachlor-Epoxid Telodrin Stroban Toxaphen Mirex Kelevan Kepone Halogenierte Kohlenwasserstoffe (Paraffine)

Klasse 2	HALOGENIERTE BENZOLE UND PHENYLDERIVATE
	Hexachlorbenzol Chlorierte Benzole Polychlorierte Biphenyle (PCB's) Andere halogenierte Biphenyle Halogenierte Terphenyle
Klasse 3	HALOGENIERTE DERIVATE VON DIPHENYLMETHAN
	DDT seine Abbauprodukte DDE und DDD Methoxychlor Dicofol Perthane
Klasse 4	ANELLIERTE AROMATEN
	Halogenierte Naphthaline Polykondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK's mit 4 und mehr Ringen)
Klasse 5	HALOGENIERTE PHENOLE UND PHENOXYVERBINDUNGEN
	Pentachlorphenol Tetrachlorphenol Trichlorphenol Halogenierte Diphenylether
Klasse 6	HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN
	Halogenierte Dibenzodioxine (TCDD) Halogenierte Dibenzofurane (TCDF)
Klasse 7	KOMPLEXBILDNER

EDTA
 NTA
 Citronensäure
 Weinsäure
 Harnstoff

Klasse 8

TENSIDE

Fettaminethoxylat (C₁₆ - C₁₈, Oelsäuretyp)
 Fettalkoholethoxylat (C₁₆ - C₁₈, Oelsäuretyp)
 Alkylsulfonat
 Alkylphenolpolyglykoether
 Diethylenglykolmonobutylether
 Ethylendiaminpropylenoxid (Blockpolymerisat)
 Quaternäre Ammoniumverbindungen

Klasse 9

HALOGENIERTE TRIAZINE

Atrazin
 Simazin

Neben den möglicherweise auftretenden organischen chemotoxischen Stoffen gibt es noch eine Reihe von anorganischen Stoffen und Verbindungen, die chemotoxisch sind und an anderer Stelle berücksichtigt werden. Zwecks Vollständigkeit der Darstellung gibt Tab. 3.2 einen Überblick über die Liste der anorganischen chemotoxischen Stoffe.

Hinsichtlich der Herkunft der anorganischen chemotoxischen Stoffe sei angemerkt, daß z.B. Blei als Abfall und als Material zur Abschirmung ionisierender Strahlung anfällt. Cadmium liegt entweder als Metall oder als Legierungselement, in Absorberblechen und -folien, in Schrauben oder in Akkumulatoren vor. Silber findet sich als Versilberung von Kabeln oder ebenfalls wie Cadmium als Legierungselement. Chrom wird als Legierungselement in Edelstählen benutzt oder findet sich als Chromat in Zementstein. Ausserdem finden sich noch Nickel, Beryllium, Kobalt oder Antimon als Legierungsbestandteile oder als Verunreinigungen in metallischen Werkstoffen im radioaktiven Abfall.

Tabelle 3.2: Liste bekannter anorganischer chemotoxischer Stoffe

Antimon und Antimonverbindungen
Arsen und Arsenverbindungen
Asbest
Barium und Bariumverbindungen
Beryllium und Berylliumverbindungen
Bismut und Bismutverbindungen
Blei und Bleiverbindungen
Bor und Borverbindungen
Cadmium und Cadmiumverbindungen
Chrom und Chromverbindungen
Cyanide
Kobalt und Kobaltverbindungen
Kupfer und Kupferverbindungen
Molybdän und Molybdänverbindungen
Nickel und Nickelverbindungen
Quecksilber und Quecksilberverbindungen
Selen und Selenverbindungen
Silber und Silberverbindungen
Tellur und Tellurverbindungen
Thallium und Thalliumverbindungen
Titan und Titanverbindungen
Uran und Uranverbindungen
Vanadium und Vanadiumverbindungen
Zink und Zinkverbindungen
Zinn und Zinnverbindungen

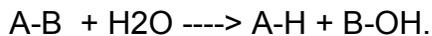
Es muß an dieser Stelle betont werden, daß die vorliegende Auswahl von Verbindungen keineswegs aufgrund von verfügbaren Angaben der Abfallverursacher/ Ablieferungspflichtigen zusammengestellt ist. Mit dieser Liste wird eine Beurteilungsgrundlage geschaffen für den Fall, daß die eine oder andere Verbindung in feststellbarer Menge im Abfall enthalten ist oder sein könnte.

4 Chemische Abbaureaktionen

Den im Kapitel 2 definierten chemisch-physikalischen Bedingungen im Endlager für schwach- bis mittelradioaktive Abfälle bzw. in den zur Einlagerung gelangenden Abfallgebinden entsprechend werden im vorliegenden Bericht nachfolgende Reaktionstypen als relevant zur Beantwortung der Stabilitätsfrage von chemotoxischen Stoffen beurteilt:

- Hydrolyse in neutraler oder alkalischer Lösung
- Redoxreaktionen

Bei Hydrolysereaktionen wird eine Bindung mit Hilfe von Wasser gespalten:



Redoxreaktionen sind mit einer Abgabe und Aufnahme von Elektronen verbunden. Bei der Abgabe von Elektronen spricht man von Oxidation, die Aufnahme von Elektronen entspricht einer Reduktion.

In den Kapiteln 5 und 6 sind die aus der Literatur erhältlichen Kinetikdaten von Hydrolysereaktionen zusammengestellt. In Kapitel 5 sind am Ende jedes Unterkapitels die verfügbaren Daten und die auf Endlagerbedingungen umgerechneten Reaktionsraten tabellarisch wiedergegeben. Kapitel 6 enthält sodann eine Übersicht über die Verbindungsklassen sowie eine tabellarische Aufteilung der Verbindungsklassenvertreter in drei Stabilitätskategorien, welche die Beurteilung der Stabilität der Verbindungen erleichtern soll. In Kapitel 7 werden für verschiedene Verbindungen experimentell bestimmte Redoxpotentiale präsentiert. Mittels dieser Zahlenwerte kann zumindest beurteilt werden, ob Reduktionsreaktionen ablaufen können, wenngleich kinetische Daten nicht verfügbar sind. Zur Frage der Beeinflussung von Reaktionsraten als Folge des Vorliegens von chemischen Reaktionsgemischen in den Abfallgebinden wird in Kapitel 8 qualitativ Stellung genommen. Auf das von Lammertz und Kroth [3] beschriebene Phänomen der Wasserstoffbildung ("Blähfässer") in Abfallgebinden, die mit Presslingen gefüllt sind, wird in Kapitel 9 eingegangen.

5 Hydrolysereaktionen

In diesem Kapitel sind die aus der Fachliteratur gewonnenen Erkenntnisse zum hydrolytischen Abbauverhalten der Verbindungen gemäß Kapitel 3 zusammengestellt. Die Suche nach geeigneten Hydrolysedaten erwies sich als sehr aufwendig und zeitraubend, es wurde sehr rasch klar, daß ein die hydrolytischen Abbauraten sämtlicher Verbindungen umfassendes Nachschlagewerk nicht existiert. In einer Vielzahl von Studien sind jedoch eine grosse Zahl der für diese Arbeit interessierenden Verbindungen oder Verbindungsklassen bearbeitet, wenn auch selten bei den für diesen Bericht benötigten Temperaturbedingungen.

Zwei Studien, nämlich diejenige von Eichelberger und Lichtenberg [4] sowie jene von Ellington et al. [5] stellen die bislang umfassendsten Grundlagen dar, die auf dem Gebiet der Hydrolyse von halogenierten organischen Pestiziden verfügbar sind.

Eichelberger und Lichtenberg [4] haben nachfolgende Verbindungen auf ihre Stabilität in Flusswasser untersucht: Lindan, Heptachlor, Heptachlor-Epoxid, Aldrin, Telodrin, Endosulfan, Dieldrin, DDT (techn.), DDE, DDD, Chlordan (techn.) und Endrin. Fünf dieser zwölf Verbindungen, nämlich Heptachlor, Telodrin, Endosulfan, Aldrin und Chlordan erfuhren innerhalb der Untersuchungszeit von acht Wochen eine chemische Veränderung. Bei den übrigen Verbindungen war im selben Zeitraum kein merklicher Abbau nachweisbar. Die Autoren [4] halten fest, daß für die untersuchten Verbindungen in destilliertem Wasser ähnliche Reaktionsmechanismen und -raten beobachtet werden wie in Flusswasser. Dies lässt den Schluss zu, daß für den Abbau dieser Stoffe eher chemische Umwandlungen (Hydrolyse) als biologische Zersetzung verantwortlich sind.

Ellington et al. [5] haben das hydrolytische Abbauverhalten folgender für die vorliegende Studie relevanten Verbindungen in einem Temperaturbereich von 20 bis 85°C in saurem, neutralem und alkalischen Medium untersucht: Lindan, Dieldrin, Aldrin, Endosulfan, Toxaphen und Chlordan. Ausserdem haben dieselben Autoren [5] auf der Basis ihrer Experimente den verschiedenen Temperaturen und pH-Bedingungen entsprechende Aktivierungsenergien berechnet. Mittels dieser Aktivierungsenergien haben sie die gemessenen Reaktionsraten auf Standardbedingungen (25°C, pH = 7) extrapoliert. Diese Werte sind in den Tabellen der nachfolgenden Kapitel zum besseren Verständnis des Temperatureinflusses auf die Hydrolysereaktion zusätzlich beigefügt.

5.1 Physikalische Bedeutung der tabellierten Konstanten

Die Reaktionsgeschwindigkeit r einer chemischen Reaktion kann mathematisch folgendermaßen formuliert werden:

$$r = -dA/dt = k[A]^m[B]^n.$$

Dabei entspricht die Summe der Exponenten m und n der Reaktionsordnung, mit welcher die Konzentrationen der Reaktionspartner A und B in die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit eingehen. Bei der Hydrolyse setzt sich die Geschwindigkeitskonstante k einer Reaktion häufig zusammen aus einer Linearkombination von verschiedenen Konstanten:

$$k_{TOT} = k_{OH} [OH] + k_N + k_H [H^+]$$

Dabei bedeuten:

k_{TOT} = Totale Geschwindigkeitskonstante in s^{-1}

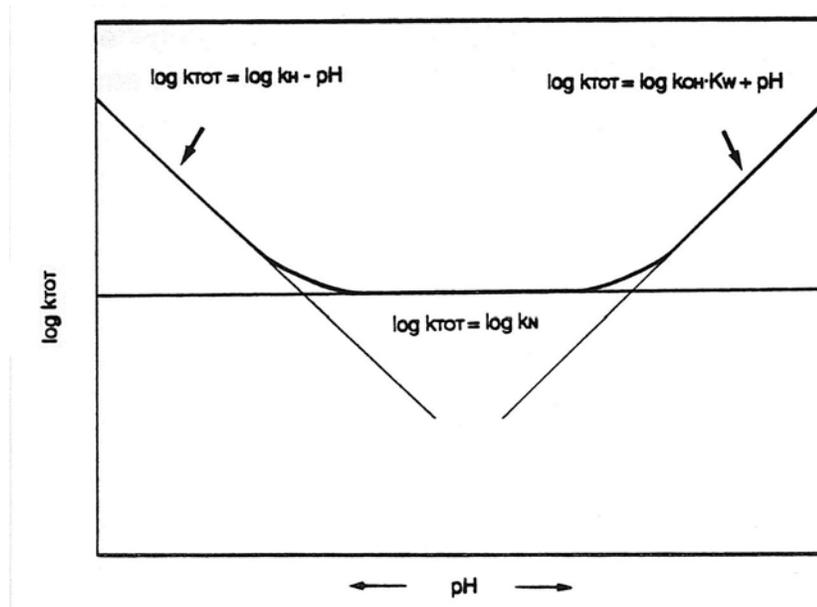
k_N = Neutrale Geschwindigkeitskonstante in s^{-1}

k_{OH} = Geschwindigkeitskonstante der basenkatalysierten Hydrolyse in $l \cdot mol^{-1} s^{-1}$

k_H = Geschwindigkeitskonstante der säurekatalysierten Hydrolyse in $l \cdot mol^{-1} s^{-1}$

Die pH-Abhängigkeit von k_{TOT} beruht auf dem experimentell gewonnenen Erkenntnis, daß gemäß untenstehender Abbildung 5.1. häufig eine lineare Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit im alkalischen Bereich mit der OH^- - bzw. in saurem Medium mit der H^+ -Konzentration beobachtet wird.

Abbildung 5.1: Schematische Darstellung von $\log k_{TOT}$ als Funktion des pH-Wertes



Dies wiederum ist ein Hinweis dafür, daß bei der Hydrolyse einer Verbindung je nach pH-Verhältnissen verschiedene Reaktionsmechanismen dominant sein können.

Den in der Einleitung definierten Bedingungen im Endlager entsprechend werden nachfolgend nur Angaben zur Hydrolyse im neutralen und basischen Bereich gemacht. Dabei sind in den verschiedenen Tabellen meist totale Hydrolysekonstanten k_{TOT} bei den entsprechenden pH- und Temperaturbedingungen aufgeführt. Wenn bekannt, sind auch k_N oder k_{OH} beigefügt.

Die nachfolgend wiedergegebenen Geschwindigkeitskonstanten besitzen Gültigkeit unter folgenden Annahmen:

- 1) Das sich im Fixierungsmittel befindende Porenwasser verhält sich wie eine homogene wässrige Phase.
- 2) Der makroskopisch bestimmbare pH entspricht auch dem mikroskopischen pH, d.h. lokale pH-Unterschiede werden als vernachlässigbar angenommen.
- 3) Aus den Metallwänden oder Verfestigungsmatrizen der Gebinde stammende Metalloxide wirken nicht katalytisch für die Hydrolyse der organischen Verbindungen.

- 4) Die Diffusion der organischen Reaktanden durch die Phasengrenze „organisch/wässrig“, d.h. der Lösungsvorgang von wenig wasserlöslichen Verbindungen verläuft viel rascher als die Reaktion selbst (keine Transportlimitierung).

Diese Annahmen müssen gewährleistet sein, damit die unter Laborbedingungen ermittelten Abbauraten zur Beurteilung des Verhaltens der organischen Verbindungen im Endlager verwendet werden können. Die getroffenen Annahmen sind durchaus zulässig, obwohl beispielsweise eine Abweichung im Punkt 4 zu einer Reaktionsverlangsamung, eine solche im Punkt 3 zu einer starken Beschleunigung der Abbauraten führen müßte.

5.2 Umrechnung von Geschwindigkeitskonstanten auf andere Temperaturen (Arrhenius)

Zur Ermittlung der erforderlichen Basisdaten wurden umfangreiche Literaturrecherchen durchgeführt. Als Ergebnis bleibt festzuhalten, daß in den wenigsten Fällen geeignete Daten zur Hydrolysekinetik für die hier interessierenden Bedingungen im Endlager gefunden werden konnten. Daher müssen gemessene Geschwindigkeitskonstanten auf andere Temperaturbereiche umgerechnet werden. Diese Umrechnung erfolgt auf der Basis der Gleichung von Arrhenius, wobei den Aktivierungsenergien (E_a), wenn sie nicht aus publizierten Experimentaldaten hervorgehen, ein mittlerer Wert von 100 kJ/mol zugrunde gelegt wird. Dieser Wert ging einerseits aufgrund von publizierten, andererseits von in dieser Studie berechneten Aktivierungsenergien als ein typischer Mittelwert für halogenierte organische Verbindungen hervor.

Eine ganze Anzahl von Aktivierungsenergien konnte aufgrund von Angaben in einer oder mehreren Publikationen über Experimente bei verschiedenen Temperaturen berechnet werden. Da über die Zuverlässigkeit der auf diese Weise ermittelten Aktivierungsenergien eine gewisse Unsicherheit besteht, d.h. Fehlerbereiche nicht angegeben werden können, sind solche Werte grössenordnungsmässig bestimmt und auf 10 kJ/mol genau auf- oder abgerundet wiedergegeben. Publierte Aktivierungsenergien sind unverändert übernommen und mit der entsprechenden Literaturangabe versehen.

Arrhenius-Gleichung: $k = A \exp (-E_a/RT)$

oder $k_1/k_2 = \exp (E_a/R (1/T_2 - 1/T_1))$

Dabei bedeuten:

- E_a = Aktivierungsenergie (kJ/mol)
- A = präexponentieller Arrheniusfaktor
- K_1 = k bei Temperatur T_1 (T_1 in Kelvin)
- K_2 = k bei Temperatur T_2 (T_2 in Kelvin)
- R = 8.314 J/mol·K = universelle Gaskonstante

Die Geschwindigkeitskonstanten können zum besseren Verständnis auch als Halbwertszeiten $t_{1/2}$ für den hydrolytischen Abbau einer Verbindung dargestellt werden:

Halbwertszeit: $t_{1/2} = \ln 2/k = 0.693/k$ (Reaktion 1. Ordnung bzw. Pseudo 1. Ordnung)

Als Beispiele sind nachfolgend für drei Geschwindigkeitskonstanten k die zugehörigen Halbwertszeiten für die Reaktion einer Verbindung berechnet:

$$k = 1\text{E-}02 \text{ s}^{-1} \text{ ---} \rightarrow t_{1/2} = \text{ca. 1 Minute}$$

$$k = 1\text{E-}06 \text{ s}^{-1} \text{ ---} \rightarrow t_{1/2} = \text{ca. 8 Tage}$$

$$k = 1\text{E-}10 \text{ s}^{-1} \text{ ---} \rightarrow t_{1/2} = \text{ca. 220 Jahre}$$

Eine Halbwertszeit $t_{1/2}$ ist definiert als der Zeitraum, innerhalb dessen 50% einer Verbindung reagiert haben.

In den nachfolgenden Kapiteln 5.3. bis 5.10. sind die aus der Literatur gewonnenen Erkenntnisse bezüglich des hydrolytischen Abbauverhaltens chemotoxischer Verbindungen, geordnet nach den in Kapitel 3 aufgeführten Verbindungsklassen, zusammengefasst und die publizierten sowie auf Endlagerbedingungen umgerechneten Abbauraten tabellarisch aufgeführt.

5.3 Alicyclische und aliphatische Verbindungen

5.3.1 Hexachlorcyclohexan (Lindan)

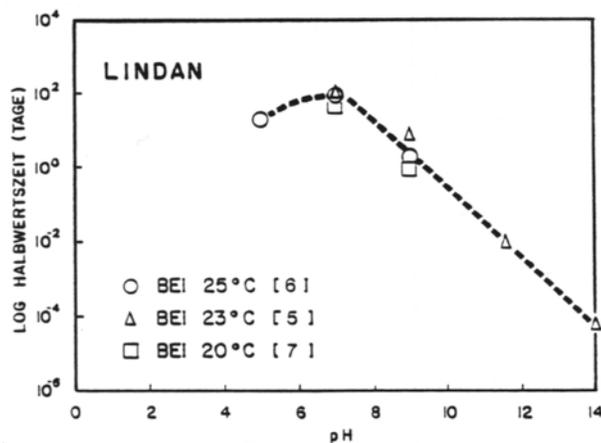
Die Hydrolysereaktion von Lindan entspricht einer basenkatalysierten nucleophilen Substitution der Art:



Die Abbauraten folgen einer Kinetik erster Ordnung. Die Hydrolyse von Lindan läuft dabei in basischem Milieu um einige Größenordnungen rascher ab als in saurem Medium, was dadurch erklärt wird, daß der Abbau von Lindan in Wasser besser durch Hydroxid- als durch Wasserstoffionen katalysiert wird [6].

In derselben Arbeit [6] wird der hydrolytische Abbau von Lindan in natürlichen Gewässern mit der Hydrolyse in destilliertem Wasser verglichen. Bei vergleichbarem pH sind die hydrolytischen Abbaugeschwindigkeiten in beiden „Lösungen“ nicht wesentlich verschieden.

Abbildung 5.2: Gemessene Hydrolysekonstanten von Lindan vs. pH in Wasser bei natürlichen Umweltbedingungen



Nach einem Hinweis der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft in Braunschweig [7] beträgt die Abbaugeschwindigkeit für die Hydrolyse von Lindan bei pH

= $9 k_{\text{TOT}} = \text{ca. } 4\text{E-}06 \text{ s}^{-1}$. Diese Angabe deckt sich recht gut mit den in [6] ermittelten Werten.

In der Studie von Ellington et al. [5] sind Hydrolyseraten für die basenkatalysierte Reaktion von Lindan bei den Temperaturen 23°C und 46°C bei einem pH von 11.6 bzw. 10.98 aufgeführt. Der hydrolytische Abbau erfolgt unter diesen Bedingungen auch bei tiefen Temperaturen relativ rasch. Die Halbwertszeit bei 23°C beträgt 1.15 Stunden; bei 46°C ist eine Halbwertszeit von 9.6 Minuten angegeben. Die neutrale Geschwindigkeitskonstante bei 65°C und pH = 7.24 ist ebenfalls publiziert; die daraus berechnete Halbwertszeit beträgt 2.4 Tage (vgl. Tab. 5.1.).

Für die Reaktion in neutraler Lösung konnte eine Aktivierungsenergie von 90 kJ/mol berechnet werden, für die basenkatalysierten Reaktionen ist eine solche von 63.2 ± 2.1 kJ/mol publiziert [5].

Tabelle 5.1: Publierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von Lindan_

EDUKTE	PRODUKTE	LSM.	T [°C]	k_{TOT} [s^{-1}]	pH	LITERATUR
Lindan	Trichlorbenzol Pentachlorcyclohexen	Wasser	25	2.1E-07	5	[6]
			25	4.4E-08	7	[6]
			25	3.3E-08	7	[5]
			30	8.0E-08 (*)	7	
			65	3.3E-06	7.2	[5]
			23	4.8E-07	9	[5]
			25	2.1E-06	9	[6]
			46	3.0E-06	9	[5]
			23	1.7E-04	11.6	[5]
			30	3.07E-04 (*)	11.6	
			23	4.8E-02	14	[5]
Lindan	Trichlorbenzol Pentachlorcyclohexen Trichlortrihydroxycyclohexan	Wasser	20	8.0E-08	7	[7]
			20	4.0E-06	9	[7]

(*) Diese Werte wurden mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung $k_1/k_2 = \exp(E_a/R(1/T_2 - 1/T_1))$

berechnet, wobei für die Reaktion in neutraler Lösung eine Aktivierungsenergie von $E_a = 90 \text{ kJ/mol}$, für die basenkatalysierte eine solche von $63.2 \pm 2.1 \text{ kJ/mol}$ verwendet wurde [5].

5.3.2 Dieldrin

Über den hydrolytischen Abbau von Dieldrin existiert die Studie von Ellington et al. [5]. Die Hydrolyseraten wurden bei 70°C sowohl in neutralem als auch in alkalischem Medium ermittelt. Die durchschnittlichen Halbwertszeiten betragen 28 Tage bei $\text{pH} = 7.2$ sowie 32 Tage bei $\text{pH} = 10.4$. Die auf 25°C und $\text{pH} = 7$ umgerechnete Halbwertszeit wird mit 10.5 Jahren angegeben. Mit Hilfe der aus den Experimentaldaten ermittelten Aktivierungsenergie von 100 kJ/mol konnte die Halbwertszeit für den hydrolytischen Abbau von Dieldrin bei 30°C und $\text{pH} = 7$ berechnet werden. Diese beträgt 5.61 Jahre. Über den Abbaumechanismus sowie über mögliche Produkte existieren keine Angaben.

Tabelle 5.2: Publierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von Dieldrin

EDUKTE	PRODUKTE	LSM.	T [$^\circ\text{C}$]	k_{TOT} [s^{-1}]	pH	LITERATUR
Dieldrin	Keine Angaben	Wasser	25	2.1E-09	7	[5]
			69.5	3.8E-07	7.2	[5]
			30	3.92E-09 (*)	7	
			69.5	2.8E-07	10.4	[5]
			30	2.8E-09 (*)	10.4	

(*) Diese Werte wurden mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung $k_1/k_2 = \exp(E_a/R(1/T_2 - 1/T_1))$ berechnet, wobei für die Reaktion in neutraler und in basischer Lösung eine Aktivierungsenergie von $E_a = 100 \text{ kJ/mol}$ verwendet wurde.

Zusätzlich zu den Angaben von Ellington et al. [5] existiert die Studie von Eichelberger und Lichtenberg [4], in welcher das hydrolytische Abbauverhalten in Flusswasser sowie in destilliertem Wasser bei 25°C . beschrieben wird. Diese Untersuchung ergab, daß nach acht Wochen noch praktisch 100% der Verbindung vorhanden war. Für einen abgeschätzten Fehlerbereich des Experimentes von $\pm 2.5\%$ [4] wurde eine Halbwertszeit der Hydrolyse von Dieldrin in destilliertem Wasser bei 25°C und $\text{pH} = 7$ von mindestens vier Jahren ermittelt.

5.3.3 Aldrin

Über die Hydrolyse von Aldrin in wässriger Lösung existieren praktisch keine Angaben. Lediglich in der Studie von Ellington et al. [5] konnten Werte für den hydrolytischen Abbau gefunden werden, welche eine gewisse Streuung aufweisen. So schwanken die Halbwertszeiten bei 70°C in einem pH-Bereich von 10 bis 11 zwischen 2.5 und 16.8 Tagen. Bei einem über alle Experimente gemittelten pH von 10.45 beträgt die durchschnittliche Halbwertszeit 8.8 Tage, bei pH = 7.1 3.8 Tage. Die auf 25°C umgerechnete Halbwertszeit wird mit 760 Tagen angegeben. Für Reaktionen in neutralem Medium beträgt die Aktivierungsenergie 100 kJ/mol. Die auf 30°C umgerechnete Halbwertszeit für den hydrolytischen Abbau von Aldrin ergibt bei pH = 7 einen Wert von 1.01 Jahren. Über den Abbaumechanismus sowie mögliche Produkte ist nichts bekannt.

Tabelle 5.3: Publierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von Aldrin

EDUKTE	PRODUKTE	LSM.	T [°C]	k_{TOT} [s ⁻¹]	pH	LITERATUR
Aldrin	Keine Angaben	Wasser	25	1.1E-08	7	[5]
			70.3	2.3E-06	7.1	[5]
			30	3.9E-09 (*)	7	
			70.3	1.3E-06	10.5	[5]
			30	2.8E-09 (*)	10.5	

(*) Diese Werte wurden mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung $k_1/k_2 = \exp(E_a/R(1/T_2 - 1/T_1))$ berechnet, wobei für die Reaktion in neutraler und in basischer Lösung eine Aktivierungsenergie von $E_a = 100$ kJ/mol verwendet wurde.

5.3.4 Heptachlor

Verschiedene Studien haben den Nachweis erbracht, daß die Hydrolyse von Heptachlor eine schnelle Reaktion ist [8], [9], [10]. Die Halbwertszeiten in neutralem Milieu bei Raumtemperatur betragen ein bis drei Tage. Als Hauptprodukt der Hydrolyse konnte 1 - Hydroxychloridan identifiziert werden.

Gemäß einer experimentellen Untersuchung von Demayo [8] beträgt die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Heptachlor bei 30°C in ungepuffertem destilliertem Wasser bei pH = 7 $k_{\text{TOT}} = 8.3\text{E-}06 \text{ s}^{-1}$, was einer Halbwertszeit von 23.1 Stunden entspricht. Diese Werte stimmen gut mit den Beobachtungen von Bevenue und Yeo [9] überein, welche berichten, daß Heptachlor in wässriger Lösung bei 22 bis 25°C innerhalb von 24 Stunden merklich abgebaut und nach 14 Tagen fast vollständig hydrolysiert wird. Über eine pH-Abhängigkeit der Hydrolyserate von Heptachlor ist nichts bekannt; es scheint, daß wie bei den halogenierten Allylen eine solche nicht existiert [10].

Tabelle 5.4: Publierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von Heptachlor gemäß [8]

EDUKTE	PRODUKTE	LSM.	T [°C]	k_{TOT} [s^{-1}]	pH	LITERATUR
Heptachlor	1-Hydroxychlordan	Wasser	30	8.3E-06	7	[8]

5.3.5 Heptachlor-Epoxid

Die Studie von Eichelberger und Lichtenberg [4,10] hält fest, daß Heptachlor-Epoxid sowohl in Flusswasser wie auch in destilliertem Wasser bei 25°C und pH = 7 auch nach drei Wochen nicht abgebaut wird. Für einen geschätzten Fehlerbereich des Experimentes von $\pm 2.5\%$ [4] wurde bei den oben genannten Bedingungen eine Halbwertszeit der Hydrolyse von Heptachlor-Epoxid in destilliertem Wasser von mindestens vier Jahren ermittelt.

5.3.6 Endosulfan

In der Studie von Ellington et al. [5] wurde für die Hydrolyse der beiden Isomere von Endosulfan in neutralem Milieu bei Temperaturen um 70°C Halbwertszeiten im Bereich von 1 bis 4.5 Stunden bestimmt. In alkalischem Milieu bei einer Temperatur von 38°C liegen diese im Bereich von 0.5 bis 2 Stunden.

Mit den Angaben von Ellington et al. [5] sowie von Greve und Wit [11] konnte die Aktivierungsenergie von Endosulfan für die Reaktion in neutralem Medium ermittelt werden. Für beide Isomere beträgt sie 110 kJ/mol. Die Umrechnung auf 30°C bei pH = 7 ergibt

Halbwertszeiten für die Hydrolyse von Endosulfan im Bereich von 9.5 Tagen. Die der Studie [5] entnommenen und in Tabelle 5.5. aufgeführten Daten sind Durchschnittswerte aus mehreren Versuchen.

Gemäß den Studien von Martens [12] sowie von Greve und Wit [11] beträgt die Halbwertszeit der Hydrolyse von Endosulfan im Flusswasser bei pH = 7 und 20°C 21 bis 34 Tage. Eichelberger und Lichtenberg [4] berichten, daß in ihrem Experiment in Flusswasser nach einer Woche 70%, nach zwei Wochen 95% und nach drei Wochen 100% des Endosulfans abgebaut wurde.

Als Hauptprodukt der Hydrolyse von Endosulfan konnte Endosulfandiol ermittelt werden [11].

Tabelle 5.5: Publierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von α -Endosulfan

EDUKTE	PRODUKTE	LSM.	T [°C]	k_{TOT} [s ⁻¹]	pH	LITERATUR
α -Endosulfan	Endosulfandiol	Wasser	20	5.3E-08	5.5	[11]
			20	2.4E-07	7	[11]
			30	1.1E-06 (*)	7	
			69	1.3E-04	7.1	[5]

(*) Dieser Wert wurde mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung $k_1/k_2 = \exp(E_a/R(1/T_2 - 1/T_1))$ berechnet, wobei für die Reaktion in neutraler Lösung eine Aktivierungsenergie von $E_a = 110$ kJ/mol verwendet wurde.

5.3.7 Telodrin

Die Untersuchung von Eichelberger und Lichtenberg [4] über die Hydrolyse von Telodrin in Flusswasser bei 25°C ergab, daß 75% innerhalb einer Woche und 90% innerhalb von zwei Wochen abgebaut werden. Bei Endlagerbedingungen dürfte damit der hydrolytische Abbau innerhalb weniger Tage erfolgen. Laut Annahme der Autoren [4] weist das Hydrolyseprodukt ähnliche chemische Eigenschaften wie Telodrin auf.

5.3.8 Toxaphen

Wolfe et al. [13] berichten, daß Toxaphen in wässriger Lösung bei 65°C sowohl bei pH

= 3.7 als auch bei pH = 10 auch nach zwei Tagen nicht hydrolysiert wird. Benützt man diese Information und berücksichtigt eine Halbierung der Hydrolyserate pro 10°C, so ergibt gemäß Callahan et al. [10] die Extrapolation auf 25°C bei einem pH zwischen 5 und 8 eine Halbwertszeit von über 10 Jahren. Die Umrechnung auf 30°C mittels einer angenommenen Aktivierungsenergie von 100 kJ/mol ergibt eine Halbwertszeit für die Hydrolyse von Toxaphen in neutralem Milieu von ungefähr 7.85 Jahren.

In den Versuchen von Ellington et al. [5] wurde das hydrolytische Abbauverhalten von Toxaphen bei 85°C sowie den pH-Werten 3.24, 7.2 und 9.5 untersucht. Die Halbwertszeit im neutralen Bereich beträgt 5 bis 7 Tage, diejenige im alkalischen Milieu 1.5 bis 3 Tage.

Über den Abbaumechanismus sowie über mögliche Produkte ist nichts bekannt.

Tabelle 5.6: Publierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von Toxaphen

EDUKTE	PRODUKTE	LSM.	T [°C]	k_{TOT} [s ⁻¹]	pH	LITERATUR
Toxaphen	Keine Angaben	Wasser	85	1.3E-06	7.2	[5]
			30	2.8E-09 (*)	7.2	
			25	2.2E-09	7	[5]
			85	2.6E-06	9.4	[5]
			30	5.88.E-09 (*)	9.4	

(*) Dieser Wert wurde mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung $k_1/k_2 = \exp(E_a/R(1/T_2 - 1/T_1))$ berechnet, wobei für die Reaktion eine Aktivierungsenergie von $E_a = 100$ kJ/mol verwendet wurde.

5.3.9 Chlordan

Die zwei Hauptkomponenten des technischen Chlordans sind das cis-Chlordan- sowie das trans-Chlordan-Isomer. Ellington et al. [5] haben bei einer Versuchsdauer von fünf Tagen für trans-Chlordan bei 85°C sowohl bei pH = 3.7 als auch bei pH = 11 keinen hydrolytischen Abbau beobachtet.

Für das cis-Chlordan wurde die Hydrolyse nur in alkalischem Medium bei pH 10.18 bzw. 10.85 beobachtet. Bei pH = 10.18 und 84°C beträgt die Halbwertszeit 2 Tage, bei pH =

10.85 und 65°C 17 Tage. Das cis-Chlordan ist empfindlicher gegenüber basenkatalysierter Dehalogenierung, weil die 1-exo-, 2-exo-Orientierung der Chloratome die E₂-Eliminierung von HCl erleichtern [5]. Für die Hydrolyse in alkalischem Medium wurde eine Aktivierungsenergie von 146.3 ± 7.5 kJ/mol angegeben [5]. Die Aktivierungsenergie der Hydrolyse in neutralem Medium muß grösser oder zumindest gleich gross sein. Für die Rechnung wurde eine Aktivierungsenergie von 150 kJ/mol für die neutrale Hydrolyse verwendet.

Die Autoren [5] errechneten für 25°C und pH = 7 eine extrapolierte Halbwertszeit von über 197000 Jahren. Umgerechnet auf 30°C und pH = 7 ergibt dies mit einer angenommenen Aktivierungsenergie in neutraler Lösung von 150 kJ/mol eine Halbwertszeit der Hydrolyse von cis-Chlordan von mehr als 73000 Jahren.

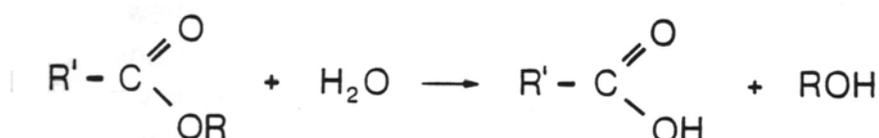
Tabelle 5.7: Publierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von Chlordan gemäß [5]

EDUKTE	PRODUKTE	LSM.	T [°C]	k _{TOT} [s ⁻¹]	pH	LITERATUR
Cis-Chlordan	Keine Angaben	Wasser	25	<1.1E-.13	7	[5]
			30	<3,0E-13 (*)	7	
			65	1.1E-05	10.9	[5]
			30	2.7E-08 (*)	10.9	
			84	9.4E-05	10.2	[5]

(*) Dieser Wert wurde mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung $k_1/k_2 = \exp(E_a/R(1/T_2 - 1/T_1))$ berechnet, wobei für die Reaktion in neutraler Lösung eine Aktivierungsenergie von $E_a = 150$ kJ/mol angenommen wurde.

5.3.10 Kelevan

Es darf erwartet werden, daß die Estergruppe von Kelevan hydrolytisch zur Carboxylsäure und Alkohol abgebaut werden kann.



Die Reaktionsgeschwindigkeiten können aus Mabey & Mill [14] entnommen werden. Bei 25°C und pH = 7 liegen die Halbwertszeiten für die Hydrolyse der Essigsäurealkylester im Bereich von 1 bis 3 Jahren. Die Umrechnung auf Endlagerbedingungen bei einer angenommenen Aktivierungsenergie von 100 kJ/mol ergibt Halbwertszeiten im Bereich von wenigen Minuten.

Tabelle 5.8: Errechnete Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von Kelevan

EDUKTE	LSM.	T [°C]	k_{TOT} [s ⁻¹]	pH
Kelevan	Wasser	30	1.9E-08 (*)	7
		30	1.9E-03 (*)	12

(*) Dieser Wert wurde mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung $k_1/k_2 = \exp(E_a/R(1/T_2 - 1/T_1))$ berechnet, wobei für die Reaktion eine Aktivierungsenergie von $E_a = 100$ kJ/mol angenommen wurde.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß obige Abbauraten für die in ihrer Struktur dem Kelevan ähnlichen Kepone und Mirex keine Gültigkeit besitzen, weil die Literatur über die hydrolytische Substitution von Chlor am schachtelähnlichen Gerüst dieser drei Verbindungen keine Angaben enthält.

5.3.11 Halogenierte Kohlenwasserstoffe (Paraffine)

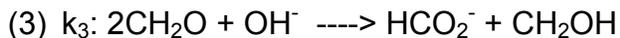
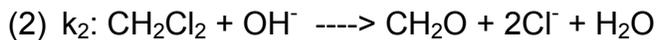
Die Hydrolyse von halogenierten Paraffinen verläuft in neutralem Medium bei Temperaturen um 60°C mäßig schnell ($t_{1/2}$ = Stunden bis Tage), bei Raumtemperatur beträgt die Halbwertszeit jedoch mehrere Monate [15]. Der Abbau erfolgt entweder über einen Eliminationsmechanismus, bei dem Halogenwasserstoff abgespalten wird, wobei relativ stabile halogenierte Olefine zurückbleiben, oder durch Substitution des Halogenids durch OH⁻-Ionen.

Bei vergleichbarem pH bestehen gemäß [15] keine bedeutenden Unterschiede in bezug auf die Reaktionskinetik oder die dabei entstehenden Produkte. Dies ist unabhängig davon, ob die Hydrolyse in natürlichen Gewässern oder in reinem destilliertem Wasser abläuft.

5.3.12 Chlorierte Kohlenwasserstoffe

Nach Mabey und Mill [14] beträgt die Abbaugeschwindigkeit der Hydrolyse von Chlormethan bei $\text{pH} = 7$ und 25°C $k_{\text{TOT}} = 1.9\text{E-}08 \text{ s}^{-1}$, was einer Halbwertszeit von ca. 14 Monaten entspricht.

Die Kinetik der Hydrolyse von Dichlormethan in alkalischer Lösung wurde von Fells und Moelwyn-Hughes [16] mit Kaliumhydroxid durchgeführt. Es existieren zwei Konkurrenzreaktionen (1) und (2), wobei bei beiden Formaldehyd entsteht, welches zu Methanol und zum Formiat-Ion weiterreagiert (3).



Die alkalische Hydrolysekonstante von Dichlormethan der Reaktion (2) beträgt $k_{\text{OH}} = 1.61 \text{ E-}05 \text{ l/mols}$. Bei $\text{pH} = 13$ würde dies eine totale Abbaurrate von $k_{\text{TOT}} = 1.61\text{E-}06 \text{ s}^{-1}$ ergeben, was einer Halbwertszeit von 12 Stunden entspricht.

Die von Dilling et al. [17] experimentell ermittelte Hydrolysegeschwindigkeit bei 25°C und $\text{pH} 7$ beträgt $k_{\text{TOT}} = 1.5\text{E-}08 \text{ s}^{-1}$; die Halbwertszeit beläuft sich somit auf knapp 18 Monate. Das Experiment wurde in einem geschlossenen und dunklen System durchgeführt, um den Einfluß von Konkurrenzreaktionen wie Photolyse oder Verflüchtigung auszuschalten. Trotzdem beurteilen Dilling et al. (17) die ermittelten Hydrolysegeschwindigkeiten als Maximalwerte, da in den Versuchen Abbaureaktionen durch Oxidation bzw. „Dampfphasenhydrolyse“ nicht ganz ausgeschlossen werden konnten.

Die Abbaurrate der Hydrolyse von Trichlormethan bei 25°C und $\text{pH} = 7$ wird mit $k_{\text{TOT}} = 1.7\text{E-}08 \text{ s}^{-1}$ angegeben, was einer Halbwertszeit von 15.7 Monaten entspricht [17].

Dieselbe Arbeit [17] enthält auch Angaben zu 1,1,1-Trichlorethan, welches bei höheren Temperaturen leicht zu Essigsäure und Salzsäure hydrolysiert werden kann. Die aus Laborversuchen ermittelte Abbaurrate von $k_{\text{TOT}} = 4.6\text{E-}08 \text{ s}^{-1}$ bei 25°C und $\text{pH} = 7$, entspricht einer Halbwertszeit von knapp 6 Monaten. In einem Bericht von Haag und Mill [15] wird die Halbwertszeit der Hydrolyse von 1,1,1-Trichlorethan bei 25°C mit ca. 10 Monaten angegeben, und zwar konstant über den pH-Bereich von 3 bis 11.

Gemäß Haag und Mill [15] beträgt die Halbwertszeit der Hydrolyse von 1,1,2,2-Tetrachlorethan bei 25°C und pH = 7 45 Tage. Bei 25°C und pH = 10 reduziert sich diese auf 90 Minuten. Diese Werte stammen aus Versuchen in gepuffertem destilliertem Wasser. Als Hauptprodukt entsteht Trichlorethylen.

Gemäß Dilling et al. [17] beträgt die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Trichlorethylen bei 25°C und pH = 7 $k_{TOT} = 2.5E-08 \text{ s}^{-1}$, was einer Halbwertszeit von 10.7 Monaten entspricht.

Tetrachlorethylen hydrolysiert gemäß den experimentellen Untersuchungen von Dilling et al. [17] bei 25°C und pH = 7 zu Trichloressigsäure und Salzsäure mit einer Geschwindigkeit von $k_{TOT} = 3.0E-08 \text{ s}^{-1}$, was einer Halbwertszeit von 8.9 Monaten entspricht.

Die Umrechnung mittels den entsprechenden Aktivierungsenergien auf 30°C ergibt für die Hydrolyse der chlorierten Paraffine in neutralem Milieu eine Halbwertszeit von 1,2 bis 147 Tagen.

Tabelle 5.9: Publierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen

EDUKTE	PRODUKTE	LSM.	T [°C]	$k_{TOT} [\text{s}^{-1}]$	pH	LITERATUR
Tetrachlormethan		Wasser	30	6.7E-06 (*)	7	
1,1,1-Trichlorethan	Essigsäure Salzsäure	Wasser	25	4.6E-08	7	[17]
			30	5.5E-08 (*)	7	
1,1,1-Trichlorethan	Dichlorethan Essigsäure		25	2.6E-08	3 -11	[15]
			30	5.8E-06 (*)	3 -11	
Tetrachlorethylen	Trichloressigsäure	Wasser	25	3.0E-08	7	[17]
			30	5.8E-08 (**)	7	
Dichlormethan	Formaldehyd Methanol Chlormethan Ameisensäure	Wasser	25	1.5E-08	7	[16], [17]
Trichlormethan	Keine Angaben	Wasser	25	1.7E-08	7	[17]
Chlorethan	Keine Angaben	Wasser	25	2.0E-07	7	[18]
1,1,2,2-Tetrachlorethan	Trichlorethylen	Wasser	25	1.8E-07	7	[15]
1,1,2,2-Tetrachlorethan	Trichlorethylen	Wasser	100	1.2E-04	10	[19]

EDUKTE	PRODUKTE	LSM.	T [°C]	k _{TOT} [s ⁻¹]	pH	LITERATUR
Trichlorethylen	Keine Angaben	Wasser	25	2.5E-08	7	[17]

(*) Dieser Wert wurde mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung $k_1/k_2 = \exp(E_a/R(1/T_2 - 1/T_1))$ berechnet, wobei für die Reaktion eine Aktivierungsenergie von $E_a = 120$ kJ/mol angenommen wurde.

(**) Dieser Wert wurde mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung $k_1/k_2 = \exp(E_a/R(1/T_2 - 1/T_1))$ berechnet, wobei für die Reaktion eine Aktivierungsenergie von $E_a = 100$ kJ/mol angenommen wurde.

5.4 Halogenierte Benzole und Phenyllderivate

5.4.1 Chlorierte Benzole

Ellington et al. [5] haben den hydrolytischen Abbau von 1,2,3- bzw. 1,2,4-Trichlor-benzol bei Temperaturen um 70°C und drei verschiedenen pH-Bereichen untersucht. Für 1,2,3-Trichlorbenzol wurde bei 70°C und pH = 7.1 eine durchschnittliche Halbwertszeit von 18.8 Tagen ermittelt, bei pH = 10.1 eine solche von 17.2 Tagen. Die Hydrolyse von 1,2,4-Trichlorbenzol verläuft bei vergleichbaren Bedingungen etwas schneller als diejenige des 1,2,3-Isomers. Die Halbwertszeit wird bei 70°C und pH = 7.1 mit 8.4 Tagen, bei 70°C und pH = 10 mit 8.0 Tagen angegeben.

Die Umrechnung auf 30°C bei pH 7 ergibt bei einer angenommenen Aktivierungsenergie von 100 kJ/mol eine Halbwertszeit von 1.88 Jahren für 1,2,4-Trichlorbenzol.

Wie in Tabelle 5.10. aufgeführt, kann die Hydrolyserate von 1,2,4-Trichlorbenzol als Grundlage zur Berechnung der Abbaugeschwindigkeiten für weitere chlorierte Benzole verwendet werden. Wedemeyer [20] hat relative Abbaugeschwindigkeiten für chlorierte Benzole publiziert und eine starke Zunahme der Hydrolyserate mit einer Zunahme des Chlorierungsgrades gefunden.

Für Chlorbenzol liegen überdies Angaben von Versuchen bei 300°C und stark alkalischen Bedingungen vor [20]. Bei pH = 13.3 findet man innerhalb von 2 Stunden eine Umsetzung von 97%, was einer Halbwertszeit von 24 Minuten entspricht. Als Produkte werden hauptsächlich Phenol und Diphenylether identifiziert. Die Umrechnung auf 30°C

ergibt bei einer angenommenen Aktivierungsenergie von 100 kJ/mol eine Halbwertszeit von ca. 5940 Jahren. Berücksichtigt man experimentelle Fehler bei der Ermittlung von Aktivierungsenergien, kann die Übereinstimmung zwischen den Arbeiten [5] und [20] für Chlorbenzol durchaus als befriedigend bezeichnet werden.

Tabelle 5.10: Relative Geschwindigkeiten der Hydrolyse von chlorierten Benzolen in einem Methanol/Natriumhydroxid-Gemisch bei 200°C gemäß [20]:

Chlorbenzol	1
1,4-Dichlorbenzol (p-)	19.5
1,2-Dichlorbenzol (o-)	39
1,3-Dichlorbenzol (m-)	41
1,2,4-Trichlorbenzol	450
Hexachlorbenzol	45000

Bei nucleophilen Substitutionen an Aromatringen wird der Austausch eines Halogens durch eine Hydroxygruppe durch zusätzlich vorhandene elektronenziehende Gruppen (beispielsweise Nitrogruppen) in ortho- oder para-Stellung zum Halogen bedeutend erleichtert [20].

Die Hydrolyse von o-Chlornitrobenzol wurde im Labor bei 140°C in 5%-iger NaOH-Lösung durchgeführt. In 9 Stunden hydrolysierten 96% des Ausgangsproduktes zu o-Nitrophenol [20].

Aufgrund seiner „guten Reaktionsfähigkeit“ wurde in der Arbeit von [21] 2,4-Dinitrochlorbenzol in einem Dioxan/Wasser-Gemisch bei 30°C untersucht. Die erhaltenen Halbwertszeiten bewegen sich im Bereich von einigen Stunden.

Die Umwandlung des monochlorierten Benzols zum Phenol erfolgt weniger rasch als die Substitution des ersten Chloratoms durch OH⁻ bei polychlorierten Aromaten. Im Weiteren sind para-Substituenten schlechter hydrolysierbar als Chloride in meta- oder ortho-Stellung (vgl. Tab. 5.10).

Tabelle 5.11: Publierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von chlorierten Benzolen

EDUKTE	PRODUKTE	LSM.	T [°C]	k_{TOT} [s ⁻¹]	pH	LITERATUR
Chlorbenzol	Phenol	Wasser	300	4.9E-04	13.3	[20]
	Diphenylether					
			30	3.7E-12 (*)	13.3	
1,2,3-Trichlorbenzol	Dichlorphenol	Wasser	70	5.5E-07	7.1	[5]
1,2,4-Trichlorphenol	Dichlorphenol	Wasser	70	1.2E-06	7.1	[5]
			30	1.2E-08 (*)	7.1	
Hexachlorbenzol	Keine Angaben	Wasser	30	1.2E-08 (*)	7.1	
o-Nitrochlorbenzol	o-Nitrophenol	Wasser	140	1E-04	14	[20]
2,4-Dinitrochlorbenzol	2,4-Dinitrophenol	Wasser	29.4	6.4E-05	13.3	[21]

(*) Diese Werte wurden mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung $k_1/k_2 = \exp(E_a/R(1/T_2 - 1/T_1))$ berechnet, wobei für die Reaktion eine Aktivierungsenergie von $E_a = 100$ kJ/mol angenommen wurde.

5.4.2 Polychlorierte Biphenyle

Zum hydrolytischen Abbauverhalten polychlorierter Biphenyle konnten keine kinetischen Daten gefunden werden, die direkt auf die im Endlager herrschenden Bedingungen übertragen werden könnten. Es sind aus der Literatur lediglich Laborreaktionen unter alkalischen Bedingungen bei Temperaturen über 200°C erhältlich. Dabei wird 75% Mono-Chlorbiphenyl durch Substitution des Chlors mit einer Hydroxylgruppe bei 350°C in wässriger NaOH-Lösung in ungefähr einer Stunde zu Hydroxybiphenyl umgesetzt [20]. Decachlorbiphenyl wird bei 245°C in wässriger NaOH-Lösung in etwa drei Stunden vollständig zu Oktachlor-4,4'-dihydroxybiphenyl umgewandelt [20].

Tabelle 5.12: Publierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von polychlorierten Biphenylen

EDUKTE	PRODUKTE	LSM.	T [°C]	k_{TOT} [s ⁻¹]	pH	LITERATUR
Chlorbiphenyl	Hydroxybiphenyl	Wasser	350	3.9E-04	NaOH	[20]
			30	5.4E-13 (*)	NaOH	
Decachlorbiphenyl	Oktachlor-4,4'-dihydroxybiphenyl	Wasser	245	7.7E-04	NaOH	[20]
			30	5.4E-11 (*)	NaOH	

(*) Diese Werte wurden mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung $k_1/k_2 = \exp(E_a/R(1/T_2 - 1/T_1))$ berechnet, wobei für die Reaktion eine Aktivierungsenergie von $E_a = 100$ kJ/mol angenommen wurde.

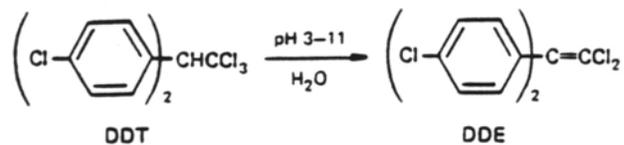
5.5 Halogenierte Derivate von Diphenylmethan

5.5.1 DDT

In saurem und neutralem Milieu beträgt die Halbwertszeit des hydrolytischen DDT--Abbaus mehrere Jahre, während DDT bei pH = 12 und bei 27°C in knapp zwei Stunden zur Hälfte hydrolytisch abgebaut werden kann.

Bei pH = 7 und 85°C hydrolysiert DDT hauptsächlich zu DDE. Weitere Studien haben gezeigt, daß auch bei pH = 3.5 als Hauptprodukt der Hydrolyse von DDT DDE entsteht [22].

Abbildung 5.3: Hauptprodukt der Hydrolyse von DDT gemäß [22]



Aufgrund der Angaben zur Stabilität der Transformationsprodukte in [22] kann man davon ausgehen, daß DDE wie auch DDD (ein weiteres bekanntes Umwandlungsprodukt von DDT) um ungefähr eine Größenordnung stabiler gegen hydrolytische Zersetzung sein dürften als DDT.

Die in [22] berechneten Hydrolysedaten werden durch das Experiment von Eichelberger und Lichtenberg [4] bestätigt. Sie beobachteten, daß die Konzentration von DDT sowie von DDE in Flusswasser bei pH = 7 bis 8 und Raumtemperatur während acht Wochen unverändert blieb.

Tabelle 5.13: Publierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von DDT gemäß [22]

EDUKTE	PRODUKTE	LSM.	T [°C]	$k_{\text{TOT}} [\text{s}^{-1}]$	pH	LITERATUR
DDT	DDE	Wasser	27	1.9E-09	3.9	[22]
			27	9.9E-05	12	[22]
			30	1.5E-04 (*)	12	
			65	2.8E-06	3.5	[22]

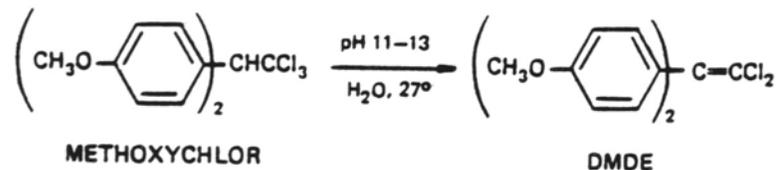
EDUKTE	PRODUKTE	LSM.	T [°C]	k_{TOT} [s ⁻¹]	pH	LITERATUR
			85	7.6E-06	7	[22]
			30	1.3E-08 (*)	7	

(*) Diese Werte wurden mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung $k_1/k_2 = \exp(E_a/R(1/T_2 - 1/T_1))$ berechnet, wobei für die Reaktion eine Aktivierungsenergie von $E_a = 100$ kJ/mol angenommen wurde.

5.5.2 Methoxychlor

Bei Raumtemperatur und in neutralem Milieu beträgt die Halbwertszeit von Methoxychlor ca. 1 Jahr [22]. Es besteht aber wie bei DDT eine starke pH-Abhängigkeit der Reaktionsrate (vgl. Abb. 3.1.). Bei 27°C und pH = 12 ist Dimethoxyphenyldichlorethylen (DMDE) das Hauptprodukt der Hydrolyse von Methoxychlor. Die Bildung von DMDE erfolgt durch HCl-Abspaltung.

Abbildung 5.4: Hauptprodukt der Hydrolyse von Methoxychlor in basischem Milieu [22]



In neutralem Milieu bei einer Temperatur von 85°C treten vorwiegend Anisoin und Anisil als Hauptprodukte der Hydrolyse auf, eine geringe Menge von DMDE konnte zusätzlich nachgewiesen werden.

(*) Diese Werte wurden mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung $k_1/k_2 = \exp(E_a/R(1/T_2 - 1/T_1))$ berechnet, wobei für die Reaktion eine Aktivierungsenergie von $E_a = 120 \text{ kJ/mol}$ angenommen wurde.

5.5.3 Dicofol

Die Halbwertszeiten von Dicofol betragen in alkalischem Milieu bloß einige Minuten, in neutralem und saurem Medium einige Tage [7].

Walsh und Hites [23] stellten bei pH 8.2 und 10.2 und einer Temperatur von 20°C eine vollständige Hydrolyse in 24 Stunden fest. Ihre Versuche bei pH-Werten von 5 und 7 ergaben keine reproduzierbaren Ergebnisse.

Als Abbauprodukt wurde in beiden Studien p,p'-Dichlorbenzophenon identifiziert.

Tabelle 5.15: Publierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von Dicofol

EDUKTE	PRODUKTE	LSM.	T [°C]	$k_{TOT} [s^{-1}]$	pH	LITERATUR
Dicofol	p,p'Dichlorbenzophenon	Wasser	20	4E-07	5	[7]
			20	2E-06	7	[7]
			30	6.2E-06 (*)	7	
			20	8E-04	10	[7]
			30	3.1E-03 (*)	10	

(*) Diese Werte wurden mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung $k_1/k_2 = \exp(E_a/R(1/T_2 - 1/T_1))$ berechnet, wobei für die Reaktion eine Aktivierungsenergie von $E_a = 100 \text{ kJ/mol}$ angenommen wurde.

5.5.4 Perthane

Obschon für Perthane keine Hydrolysekonstanten vorliegen, müßte aufgrund seiner Strukturähnlichkeit mit DDD eine Halbwertszeit im Endlager von Stunden resultieren [22].

5.6 Anellierte Aromaten

Ellington et al. [5] haben die Hydrolyse von 2-Chlornaphthalin zu 2-Naphthol bei einer Temperatur von 85°C untersucht. In saurem (pH = 3) und neutralem Medium (pH = 7.2) wurden Halbwertszeiten von 15 bis 16 Tagen ermittelt; im basischen Bereich sank die Halbwertszeit geringfügig auf etwa 9 bis 10 Tage. Rechnet man diese Halbwertszeiten unter Zuhilfenahme einer angenommenen Aktivierungsenergie von 100 kJ/mol auf neutrale Verhältnisse und 30°C um, so resultiert eine Halbwertszeit von 15.7 Jahren. Unter den Bedingungen, wie sie im Endlager vorherrschen, können nichtsubstituierte anellierte Aromaten wie beispielsweise Naphthacen oder Pyren, hydrolytisch nicht abgebaut werden.

Tabelle 5.16: Publierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von 2-Chlornaphthalin gemäss [5]

EDUKTE	PRODUKTE	LSM.	T [°C]	k_{TOT} [s ⁻¹]	pH	LITERATUR
2-Chlornaphthalin	2-Naphthol	Wasser	85.5	6.2E-07	7.2	[5]
			30	1.4E-09 (*)	7.2	
			85.5	1.0E-06	9.6	[5]
			30	2.3E-09 (*)	9.6	

(*) Diese Werte wurden mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung $k_1/k_2 = \exp(E_a/R(1/T_2 - 1/T_1))$ berechnet, wobei für die Reaktion eine Aktivierungsenergie von $E_a = 100$ kJ/mol angenommen wurde.

5.7 Halogenierte Phenole und Phenoxyverbindungen

5.7.1 Chlorphenol

Die Hydrolyse von Chlorphenol ist eine langsame Reaktion. Eine quantitative Umsetzung im Labor innerhalb von Minuten bis Stunden kann nur unter extremen Bedingungen (pH = 13.6 und 14, Temperaturen > 200°C) erreicht werden. Es liegen Angaben zu o-, m- und p-Chlorphenol bei 265°C vor [20] (vgl. Tabelle 5.17). Die Umrechnung dieser Daten mittels einer angenommenen Aktivierungsenergie von 100 kJ/mol auf 30°C und stark alkalische Verhältnisse führt für o-Chlorphenol auf Halbwertszeiten von 3540

Jahren, für m-Chlorphenol auf 2130 Jahre und p-Chlorphenol auf 28900 Jahre. Diese Halbwertszeiten sind als Minimalwerte zu betrachten, es ist davon auszugehen, daß in neutralem Medium die hydrolytische Umsetzung gleich schnell oder langsamer verläuft. Auf der anderen Seite müssen höher chlorierte Phenole analog zu den chlorierten Benzolen mit zunehmendem Chlorierungsgrad leichter hydrolysierbar sein. Als Produkte werden Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon sowie Dihydroxy-Diphenylether und Dihydroxy-Diphenoxybenzole erwartet.

Tabelle 5.17: Publierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von Chlorphenolen gemäß [20]

EDUKTE	PRODUKTE	LSM.	T [°C]	k_{TOT} [s ⁻¹]	pH	LITERATUR
o-Chlorphenol	Brenzkatechin Dihydroxy-Diphenylether Dihydroxybenzole Trihydroxybiphenyle	Wasser NaOH	265	2.1E-04	13.6	[20]
			30	6.2E-12 (*)	13.6	
			265	6.1E-04	14	[20]
m-Chlorphenol	Resorcin Dihydroxy-Diphenylether Dihydroxybenzole Trihydroxybiphenyle	Wasser NaOH	265	3.5E-04	13.6	[20]
			30	1.0E-11 (*)	13.6	
			265	1.1E-03	14	[20]
p-Chlorphenol	Hydrochinon Dihydroxy-Diphenylether Dihydroxybenzole Trihydroxybiphenyle	Wasser NaOH	265	2.6E-05	13.6	[20]
			30	7.6E-13 (*)	13.6	
			265	9.2E-05	14	[20]

(*) Diese Werte wurden mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung $k_1/k_2 = \exp(E_a/R(1/T_2 - 1/T_1))$ berechnet, wobei für die Reaktion eine Aktivierungsenergie von $E_a = 100$ kJ/mol angenommen wurde.

5.7.2 Halogenierte Diphenylether

Zum hydrolytischen Abbau halogener Diphenylether konnten keine kinetischen Daten ermittelt werden. Die Hydrolyse dieser Verbindungen verläuft jedoch langsamer als diejenige der chlorierten Benzole bzw. der chlorierten Phenole (vgl. Kap. 5.4. bzw. 5.7.1.). Der Grund liegt darin, daß die im Vergleich zum Kohlenstoffatom stärkere Elektronegativität von Sauerstoffatomen bei Diphenylethern zu einer asymmetrischen Ladungsverteilung in den Aromatrings führt. Die Elektronenwolken werden in Richtung der substituierbaren Kohlenstoffatome verschoben, wodurch ein nucleophiler Angriff einer Hydroxylgruppe auf die Kohlenstoff-Halogenid-Bindung erschwert wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der nucleophilen Substitution nimmt ab mit abnehmender Anzahl der Halogenidsubstituenten sowie mit zunehmender Zahl substituierter Sauerstoff- oder Stickstoffatome am Molekül.

5.8 Heterocyclische Verbindungen

Zum hydrolytischen Abbau heterocyclischer Verbindungen wie halogenierte Dibenzodioxine oder halogenierte Dibenzofurane konnten keine kinetischen Daten ermittelt werden. Die Hydrolyse dieser Substanzen verläuft jedoch langsamer als diejenige der chlorierten Benzole (vgl. Kapitel 5.4.). Die Begründung dafür ist bereits in Kapitel 5.7.2. angegeben.

5.9 Komplexbildner

5.9.1 EDTA

Zur Hydrolyse von EDTA liegen verschiedene Arbeiten vor [24, 25, 26, 27]. Da EDTA in der Praxis oft in wässriger alkalischer Lösung bei relativ hohen Temperaturen Verwendung findet, sind verschiedene Untersuchungen bei diesen Bedingungen durchgeführt worden. Es liegt auch eine Arbeit bei sauren Bedingungen vor [24].

Motekaitis et al. [25] haben die EDTA-Hydrolyse über einen Temperaturbereich von 145 bis 175°C und pH 9.3 für das EDTA/NH₃-System detailliert untersucht. Dieselbe Arbeit

enthält aber auch eine Geschwindigkeitskonstante bei 175°C und pH = 9.4, wobei die pH-Einstellung in jenem Fall mit NaOH erfolgte. Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit entspricht einer Halbwertszeit von 4.5 Stunden.

In einer weiteren Studie, welche aus demselben Labor stammt, haben Martell et al. [26] für das EDTA/NaOH - System (pH = 9.3) bei 200°C eine Halbwertszeit von einer halben Stunde ermittelt. Die Berechnung der Aktivierungsenergie mittels der Werte von 175 und 200°C ergibt ungefähr 160 kJ/mol. Die Extrapolation auf 30°C (bei pH = 9.4) führt auf eine Halbwertszeit der EDTA-Hydrolyse von 420'000 Jahren.

Als Hauptabbauprodukte bei obigen Bedingungen wurde HEIDA und IDA identifiziert. Der Abbaumechanismus wird mit der Spaltung der „ethylenischen“ C-N-Bindung erklärt. HEIDA wird hydrolytisch weiter abgebaut zu Ethylenglykol und IDA.

In der Studie von Boles et al. [24] wird über den thermischen Abbau von Na₂-EDTA in saurer Lösung berichtet. Die experimentell bestimmte Halbwertszeit bei 125°C und pH = 4.6 beträgt 200 Stunden, während sie sich bei 200°C auf 1.1 Stunden reduziert. Als Produkt konnte MIDA identifiziert werden. Die Autoren ermittelten aus ihren Messungen bei verschiedenen Temperaturen eine Aktivierungsenergie von 114.3 ± 7.9 kJ/mol. Die im Vergleich zu den Angaben von [25] und [26] bedeutend tiefere Aktivierungsenergie bei pH = 4.6 könnte als Hinweis verstanden werden [24], daß die EDTA-Abbauraten mit sinkendem pH ansteigen. Ein Vergleich der vorliegenden Geschwindigkeitskonstanten (Tab. 5.19) scheint auf den ersten Blick diesen Schluß jedoch nicht zuzulassen.

Auffällig ist, daß bei den Temperaturen von 175 und 200°C die Abbaugeschwindigkeiten von Na₂-EDTA [24] und der zur pH-Kontrolle mit NaOH eingestellten EDTA-Lösung von [25, 26] vergleichbare Werte annehmen. Es ist daher naheliegend, daß alle drei Autoren dasselbe System untersucht haben und daß aufgrund der vorliegenden Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion eine pH-Abhängigkeit nicht nachgewiesen werden kann. Schätzt man jedoch die präexponentiellen Faktoren A für die Reaktionen von [25, 26], bzw. [24], so findet man für die Reaktion in basischer Lösung A = ca. 2E14 s⁻¹, während in saurem Medium nur A = ca. 1E08 s⁻¹ resultiert. Damit dürfte die Antwort auf die Frage nach den unterschiedlichen Aktivierungsenergien gefunden sein, denn die Reaktionsmechanismen in saurer und basischer Lösung können somit nicht dieselben gewesen sein. Dieser Sachverhalt wird durch die gefundenen Abbauprodukte - HEIDA und IDA in basischer, MIDA in saurer Lösung - bestätigt.

Motekaitis et al. [27] berichten, dass EDTA in Gegenwart von Fe(III) oder Cu(II) zu Ethylendiamintriessigsäure (ED3A) und Glyoxylsäure oxidiert wird, während Fe(III) zu Fe(II) bzw. Cu(II) zu Cu(0) reduziert werden. Die Halbwertszeit für Fe(III)-EDTA bei pH = 9.3 und 125°C beträgt ca. 3 h. In Rotations-Dünnschicht-Verdampfern (RDV) mit Temperaturen im Verdampferkonzentrat von z.B. 148°C verringert sich diese Halbwertszeit auf nur noch 12.9 min. Bemerkenswert ist, dass EDTA durch diese Redoxreaktion bei Temperaturen, die knapp über der Siedetemperatur des Wassers liegen, bereits weitgehend hydrolytisch zersetzt wird. Der sich im Gefolge dieser Redoxreaktion bildende Fe(II)-EDTA-Komplex blieb demgegenüber bei gleichen oder sogar höheren Temperaturen sogar nach einer Testdauer von mehreren Tagen stabil.

Die Arbeiten von [27] haben gezeigt, daß die Chelatbildung von EDTA mit beispielsweise Ca^{2+} oder Mg^{2+} zu einer deutlichen Stabilitätszunahme von EDTA gegen hydrolytischen Abbau führt. Die Reaktionstemperatur mußte von 190°C auf über 300°C erhöht werden, um vergleichbare Abbaugeschwindigkeiten zwischen nicht komplexiertem und komplexiertem EDTA zu erhalten (vgl. Tabelle 5.18.)

In derselben Arbeit berichten Motekaitis et al. [27] aber auch von den Ergebnissen früherer Experimente, die in silikatischen Pyrexgläsern durchgeführt wurden und zu einer Vervierfachung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Ca^{2+} -EDTA führten. Bei Mg^{2+} -EDTA war dieser Effekt noch stärker ausgeprägt. Weitere Untersuchungen in der Gegenwart von Phosphationen führten ebenfalls zu einer Zunahme der Abbaugeschwindigkeit bei Ca^{2+} -EDTA, Mg^{2+} -EDTA und Zn^{2+} -EDTA.

Dieser Effekt wird von den Autoren mit der Bildung unlöslicher Calcium- bzw. Magnesiumsilikate und Calcium-, Magnesium- oder Zinkphosphate erklärt. Durch die Formierung dieser unlöslichen Salze wird EDTA aus den ursprünglichen Metall-EDTA-Komplexen freigesetzt, wodurch die Stabilitätszunahme durch Chelatbildung gegen den hydrolytischen Abbau aufgehoben wird.

Da im Endlager aufgrund der grossen eingelagerten Mengen an silikatischen Stoffen (z.B. aus Bauschutt und Zement) grössere Mengen an Silikationen zur Verfügung stehen, wird dieser Effekt für den hydrolytischen Abbau der thermisch und/oder katalytisch noch nicht abgebauten EDTA zum Tragen kommen.

Tabelle 5.18: Publierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von EDTA

EDUKTE	PRODUKTE	LSM.	T [°C]	k_{TOT} [s ⁻¹]	pH	LITERATUR
EDTA	HEIDA IDA Ethylenglykol	Wasser	175	4.3E-05	9.4	[25], [27]
			200	3.9E-04	9.4	[26]
			30	5.2E-14 (*)	9.4	
			190	1.0E-04	10.4	[27]
Na ₂ -EDTA	MIDA	Wasser	125	9.7E-07	4.6	[24]
			175	5.6E-05	4.6	[24]
			200	1.8E-04	4.6	[24]
			30	1.9E-15 (**)	4.6	
Ca ²⁺ -EDTA	Keine Angaben	Wasser	310	7.5E-05	10.4	[27]
			30	4.3E-18 (***)	10.4	
Mg ²⁺ -EDTA	Keine Angaben	Wasser	307	1.4E-04	10.4	[27]
			30	9.5E-18 (***)	10.4	
Fe ³⁺ -EDTA	ED3A, Glyoxylsäure	Wasser	125	6.4E-05	9.3	[27]
			30	1.7E-11 (***)	9.3	
Fe ²⁺ -EDTA	Keine Angaben	Wasser	310	8.6E-05	10.4	[27]
			30	4.9E-18 (***)	10.4	

(*) Dieser Wert wurde mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung $k_1/k_2 = \exp(E_a/R(1/T_2 - 1/T_1))$ berechnet, wobei für die basenkatalysierte Reaktion eine Aktivierungsenergie von $E_a = 160$ kJ/mol ermittelt wurde.

(**) Dieser Wert wurde mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung $k_1/k_2 = \exp(E_a/R(1/T_2 - 1/T_1))$ berechnet, wobei für die säurekatalysierte Reaktion eine Aktivierungsenergie von $E_a = 114.3 \pm 7.9$ kJ/mol publiziert wurde.

(***) Dieser Wert wurde mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung $k_1/k_2 = \exp(E_a/R(1/T_2 - 1/T_1))$ berechnet, wobei für die Reaktion eine Aktivierungsenergie von $E_a = 160$ kJ/mol angenommen wurde.

5.9.2 NTA

Angaben zur Stabilität von NTA sind kaum erhältlich. Martell et al. [25] haben gefunden, daß NTA hydrolytisch nicht aufgebrochen werden kann, daß die Verbindung jedoch bei 293°C thermisch zersetzt wird (schrittweise Decarboxylierung). Die Berechnung der Halbwertszeit für die Decarboxylierung von NTA bei 30°C erfolgte unter Annahme einer Aktivierungsenergie von 160 kJ/mol und ergab im neutralen Bereich eine Halbwertszeit von etwa 2.2 Millionen Jahren, d.h. NTA ist unter diesen Bedingungen als praktisch stabile Verbindung zu betrachten, wenn nur die Chemie der NTA betrachtet wird. Die Praxis der Verwendung von Na₃-NTA als Phosphat-Teilersatz in Haushaltwaschmitteln zeigt jedoch, dass die biologische Abbaubarkeit von Na₃-NTA selbst unter ungünstigen klimatischen Bedingungen bei mehr als 95% (adaptierte Bakterienstämme) liegt, so dass in der Nähe der Einleitungsstelle in Oberflächengewässern NTA-Konzentrationen im ppb-Bereich (ca. 5 ppb) gemessen werden und in grösserer Entfernung von der Einleitungsstelle die analytische Nachweisgrenze von NTA in Oberflächengewässern unterschritten wird [41].

5.10 Tenside

Zum hydrolytischen Abbau von Tensiden liegen Experimentaldaten einzig für den kationischen Verbindungstyp vor; für anionische Tenside (Alkylsulfonate) bzw. nichtionische Tenside waren nur spärliche Hinweise vorhanden. Hydrolysedaten existieren jedoch für Etherverbindungen. Diese Geschwindigkeitsraten können stellvertretend für die Hydrolyse von Ethoxygruppen in nichtionischen Tensiden (z.B. Alkylphenolpolyglykoether u.a.) verwendet werden.

5.10.1 Imidazoliumethosulfat (kationisch)

Imidazoliumethosulfat besitzt ein quaternäres Ammoniumion, das die basenkatalysierte Hydrolyse begünstigt. Schutt [28] ermittelte bei 20°C in ammoniakalischer Lösung (pH = 11) eine hydrolytische Halbwertszeit von 12.3 Minuten. Die Stabilität der Verbindung erhöht sich für tiefe pH-Werte stark. Der Autor gibt bei 20°C für pH = 8 eine Halbwertszeit von 40 bis 102 Tagen an, bei pH = 6.2 steigt diese bei denselben Temperaturbedingungen auf 435 bis 515 Tage an.

Als Abbauprodukte können bei der Hydrolyse Amide entstehen.

5.10.2 Alkylpolyglykoether (nichtionisch)

Die Suche nach Hydrolysedaten für Polyglykoether blieb erfolglos, aber es liegen Angaben über Phenylether vor [29].

Alkylphenylether hydrolysieren mit Kaliumhydroxid in Ethanol gemäss folgendem Schema:



Patai [29] hat Untersuchungen dieser Reaktion mit Anisol durchgeführt. Dabei wurde die Substanz bei 180 bis 200°C und Kaliumhydroxid-Überschuss nach 15 Stunden zu 15% umgesetzt, während in einer 20%-igen Kaliumhydroxidlösung in Ethanol nach 7 Stunden 7% umgesetzt worden waren. Die Halbwertszeit von Anisol bei 200°C mit einem Überschuss an Kaliumhydroxid beträgt ungefähr 2 Tage. Unter den Bedingungen des Endlagers ergibt sich mit einer angenommenen Aktivierungsenergie von 100 kJ/mol eine Halbwertszeit von mehreren tausend Jahren.

5.10.3 Ethylendiaminpropylenoxid (nichtionisch)

Über den hydrolytischen Abbau von Ethylendiaminpropylenoxid konnten keine Angaben gefunden werden. Es darf jedoch angenommen werden, dass die Hydrolyse dieser Verbindung am Epoxidring erfolgt und zu dessen Aufspaltung zum Diol führt.

Über die Hydrolyse einfacher Epoxid-Verbindungen liegen mehrere Arbeiten vor [15, 30,31,32].

In [30] sind Hydrolyseraten von Ethylenoxid aufgeführt. Gemäss dieser Studie wird Ethylenoxid bei 25°C in neutralem Medium innerhalb von 12 Tagen abgebaut.

Für Ethylendiaminpropylenoxid wurde bei 30°C und pH = 10 eine Halbwertszeit von weniger als 7 Tagen ermittelt bei einer Aktivierungsenergie von 79.5 kJ/mol.

5.11 Halogenierte Triazine

Über den hydrolytischen Abbau von Atrazin (2-Chloro-4-ethylamino-6-isopropylamin-s-triazin) und Simazin (2-Di-(ethylamino)-6-chloro-s-triazin) gibt es sehr viele Arbeiten, hier erwähnt werden [36, 37, 38]. Atrazin und Simazin werden bei 30°C und pH = 7 mit

folgender Hydrolysegeschwindigkeit abgebaut:

$k_{TOT} = 1.6E-07 \text{ bis } 1.8E-07 \text{ s}^{-1}$
$t_{1/2} = \text{ca. } 43 \text{ bis } 51 \text{ Tage}$

Für die basenkatalysierte Hydrolyse dieser Verbindungsklasse gilt ebenfalls, daß die Reaktionen in basischem Milieu rascher ablaufen als bei pH 7, nämlich bei 32°C und pH = 12:

$k_{TOT} = 3.0E-05 \text{ s}^{-1}$
$t_{1/2} = \text{ca. } 6 \text{ Stunden}$

Als Aktivierungsenergie sind Werte von $E_a = 84 \text{ kJ/mol}$ für Atrazin und $E_a = 102 \text{ kJ/mol}$ für Simazin bekannt.

6 Zusammenfassende Beurteilung der Resultate

In Kapitel 5 wurde ein Überblick über den gegenwärtigen Wissensstand zur Hydrolysekinetik der betrachteten Verbindungen vermittelt. Kapitel 6 enthält die zusammenfassende Beurteilung dieser Literaturangaben und die Übertragung auf die im Endlager herrschenden Bedingungen, soweit dies möglich ist.

Wie ein Vergleich der Liste der zu untersuchenden Verbindungen (vgl. Kap. 3) mit den Angaben in Kapitel 5 zeigt, konnten geeignete Angaben zum hydrolytischen Abbauverhalten der Verbindungen nicht in jedem Fall ermittelt werden. Immerhin liegt aber eine beachtliche Fülle von Daten vor, mit Hilfe derer sich das Verhalten fast aller betrachteten Verbindungen unter Endlagerbedingungen mit einiger Sicherheit prognostizieren lässt.

In einer Übersicht sind nachfolgend, zusammengefasst in Verbindungsklassen, die minimalen bzw. maximalen Halbwertszeiten jeder Klasse dargestellt. Im Weiteren sind jene Verbindungen ausgewiesen, auf welche die Angaben nicht zutreffen. Die Reaktionsraten sind für die Temperatur im Endlager von 30°C und pH = 7 berechnet worden. Dies entspricht einer insgesamt eher konservativen Beurteilung der Abbaugeschwindigkeiten, sind doch normalerweise die Geschwindigkeitskonstanten in neutralem Medium minimal. Die wahren Abbaugeschwindigkeiten sind entweder gleich gross oder aber bedeutend grösser.

Es gilt allerdings noch einen weiteren wichtigen Punkt zu berücksichtigen. In etlichen Fällen musste für die Aktivierungsenergie ein mittlerer Wert von 100 kJ/mol eingesetzt werden. Ist also bei unbekanntem E_a die wahre Aktivierungsenergie grösser als die angenommene, so wird die Reaktionsrate überschätzt, im anderen Fall unterschätzt. Die auf einem Fehler in der Aktivierungsenergie basierende Abweichung einer Reaktionsrate oder Halbwertszeit vom wahren Wert ist von ΔE_a selbst sowie vom zu überbrückenden Temperaturintervall abhängig, für welches eine Umrechnung vorgenommen werden soll.

Für viele Verbindungen oder ganze Verbindungsklassen sind die Aktivierungsenergien bekannt oder konnten näherungsweise mittels Experimentaldaten abgeschätzt werden. Gravierende Fehler sind nur bei Umrechnungen über grosse Temperaturintervalle zu erwarten.

Um einen raschen Überblick gewinnen zu können, sind am Ende eines Kapitels die

unter Endlagerbedingungen gültigen Halbwertszeiten tabellarisch zusammengefasst und in drei Geschwindigkeitsklassen unterteilt wiedergegeben. Die Abbauraten werden unterteilt in: (1) schneller Abbau ($t_{1/2} < 1$ Jahr), (2) mässig schneller Abbau ($t_{1/2} = 1$ bis 1000 Jahre) und (3) langsamer Abbau ($t_{1/2} > 1000$ Jahre).

6.1 Alicyclische Halogenderivate und aliphatische Verbindungen

Viele Verbindungen dieser Verbindungsklasse werden in neutralem Medium mit folgender Hydrolysegeschwindigkeit abgebaut:

$$k_{\text{TOT}} = 8\text{E-}06 \text{ bis } 2\text{E-}09 \text{ s}^{-1} \text{ bei pH 7 und } T = 25^{\circ}\text{C}.$$

Die entsprechenden Halbwertszeiten betragen 1 Tag bis 11 Jahre. Die Umrechnung der Geschwindigkeitskonstanten auf die Endlagertemperatur von 30°C und pH 7 ergibt:

$k_{\text{TOT}} = 8.3\text{E-}06 \text{ bis } 3.9\text{E-}09 \text{ s}^{-1}$
$t_{1/2} = 23.2 \text{ Stunden bis } 5.6 \text{ Jahre}$

Für die basenkatalysierte Hydrolyse dieser Verbindungsklasse liegen nur sehr wenige Messdaten vor. Es darf jedoch als gesichert gelten, daß die Reaktionen in basischem Milieu rascher ablaufen als bei pH 7:

$k_{\text{TOT}} > 8.3\text{E-}06 \text{ bis } 3.9\text{E-}09 \text{ s}^{-1}$
$t_{1/2} < 23.2 \text{ Stunden bis } 5.6 \text{ Jahre}$

Auf folgende Verbindungen dieser Verbindungsklasse sind obige Werte nicht anwendbar, weil die Kenntnisse über ihre Hydrolysekinetik zur Zeit noch unzureichend sind und deshalb keine Analogiebetrachtungen zulassen:

Stroban, Mirex, Kepone, trans-Chlordan.

6.2 Halogenierte Benzole und Phenylderivate

6.2.1 Chlorierte Benzole

Der hydrolytische Abbau von chlorierten Benzolen verläuft unterschiedlich rasch und ist abhängig vom Chlorierungsgrad der Moleküle (vgl. Tab. 5.11.) Die Reaktion von Monochlorbenzol ist um Grössenordnungen langsamer als diejenige von Hexachlorbenzol. Über den Reaktionsverlauf in alkalischem Milieu und niedrigen Temperaturen liegen nur wenige Zahlenwerte vor.

Diese deuten an, daß die basenkatalysierte Reaktion nicht wesentlich schneller ist. Es erscheint als wichtig, den weiteren Abbauweg von höher chlorierten Benzolen, soweit heute bekannt, etwas genauer zu untersuchen. Man weiss, daß die Bildung von chlorierten Dibenzodioxinen über Kondensationsreaktionen von Chlorphenolen ablaufen kann.

Gemäss obigen Angaben wird Trichlorbenzol ziemlich rasch zu Dichlorphenol umgewandelt ($t_{1/2} = 42$ Tage), welches seinerseits zu Chlordihydroxybenzol oder Dichlordibenzochinon weiterreagieren kann. Die Halbwertszeit der Hydrolyse von Chlorphenolen (o-, m-, p-) liegt im Bereich 220 bis ca. 29.000 Jahre (vgl. Tab. 5.17.), die Reaktionsgeschwindigkeit von Kondensationsreaktionen ist nicht bekannt.

Ebenso wird Tetrachlorbenzol mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} < 42$ Tagen zu Trichlorphenol umgewandelt, welches über eine Kondensationsreaktion zu Tetrachlordibenzodioxin weiterreagieren kann. Die hydrolytische Konkurrenzreaktion führt auf Dichlordihydroxybenzol. Höher chlorierte Benzole können analog reagieren.

Es bleibt im Weiteren anzumerken, daß Lindan (Verbindungsgruppe 1) zu Trichlorbenzol abbaubar ist [7] und gemäss obigem Schema ebenfalls zu den eben besprochenen Produkten weiterreagieren kann.

6.2.2 Polychlorierte Biphenyle

Die Hydrolyse von polychlorierten Biphenylen ist je nach Milieu eine mässig schnelle bzw. langsame Reaktion. Die für 30°C berechneten Halbwertszeiten betragen in alkalischem Milieu Jahrzehnte bis zu einem Jahrtausend. In neutralem Milieu sind noch längere Halbwertszeiten zu erwarten.

$k_{TOT} = 4.3E+02 \text{ bis } 4.3E+04 \text{ s}^{-1}$
$t_{1/2} = 43 \text{ bis } 4300 \text{ Jahre}$

6.3 Halogenierte Derivate von Diphenylmethan

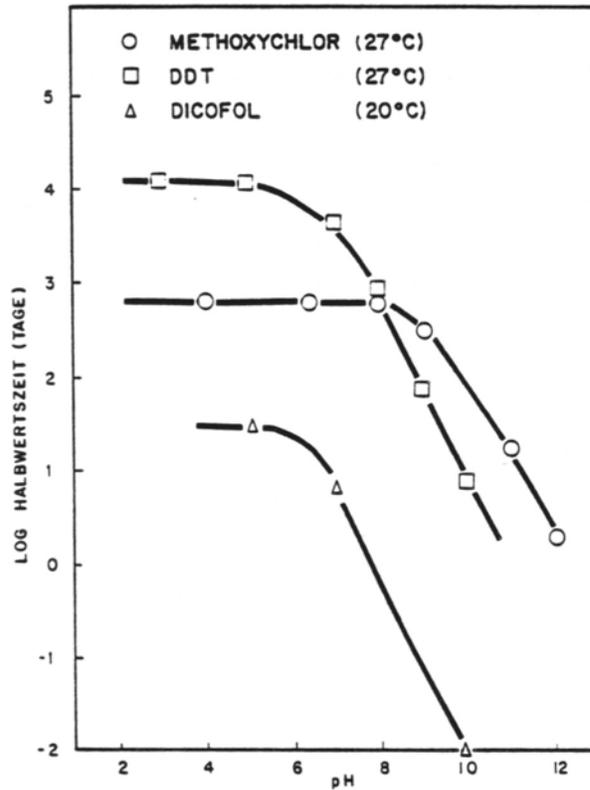
Der hydrolytische Abbau der halogenierten Derivate von Diphenylmethan ist stark pH-abhängig. Während für den sauren und neutralen Bereich die Hydrolysegeschwindigkeit relativ konstant ist, kann für die drei Verbindungen DDT, Methoxychlor und Dicofol eine starke Abnahme der Halbwertszeit mit zunehmendem pH beobachtet werden (vgl. Abb. 6.1.).

Nach Umrechnung gemäß Arrhenius ergeben sich für neutrale Bedingungen bei 30°C folgende Werte:

$k_{TOT} = 6.1E-06 \text{ bis } 3.6E-08 \text{ s}^{-1}$
$t_{1/2} = 1.3 \text{ bis } 225 \text{ Tage}$

Im alkalischen Bereich verläuft der Abbau wie erwähnt bedeutend rascher.

Abbildung 6.1: Halbwertszeit vs. pH für den hydrolytischen Abbau von DDT, Methoxychlor und Dicofol in Wasser bei 27 bzw. 20°C



6.4 Anellierte Aromaten

Nicht substituierte anellierte Aromaten wie Anthracen, Naphthalin etc. sind nicht hydrolysierbar.

Chlorierte anellierte Aromaten hingegen gehen dieselben Hydrolysereaktionen ein wie chlorierte Benzole. Infolge der Ähnlichkeit der Reaktion erscheint es zulässig, die Reaktionsgeschwindigkeiten der Chlorbenzole auf die chlorierten anellierten Aromaten zu übertragen. Die für 2-Chlornaphthalin unter Endlagerbedingungen ermittelte Halbwertszeit liegt innerhalb dieses Bereiches (vgl. Kapitel 5.6.).

6.5 Halogenierte Phenole und Phenoxyverbindungen

6.5.1 Chlorierte Phenole

Die Hydrolyse von chlorierten Phenolen ist stark vom Chlorierungsgrad abhängig; niedrig chlorierte Verbindungen hydrolysieren langsam. Ein Vergleich der Halbwertszeiten von beispielsweise Chlorphenol mit Chlorbenzol zeigt, daß diese bei beiden in derselben Größenordnung liegen. Dabei ist jedoch zu beachten, daß die für Chlorphenol vorliegenden Daten in stark alkalischer Lösung ermittelt worden sind. Geht man davon aus, daß wie bei den Chlorbenzolen nur eine beschränkte Abhängigkeit der Hydrolyse vom pH besteht, so ergeben sich nachfolgende Abbauraten bzw. Halbwertszeiten (bei 30°C und pH = 13.6):

$k_{TOT} = 1.0E-11 \text{ bis } 7.6E-13 \text{ s}^{-1}$
$t_{1/2} = 2130 \text{ bis } 28900 \text{ Jahre}$

6.5.2 Phenoxyverbindungen

Die Gründe für die langsame Hydrolyse von halogenierten Diphenylethern wurden bereits in Kapitel 5.7.2. dargelegt.

6.6 Heterocyclische Verbindungen

Über den Abbau halogenierter Dibenzodioxine bzw. -furane lässt sich wenig konkretes sagen. Die Hydrolysekinetik müßte etwa derjenigen von chlorierten Phenolen bzw. Phenoxyverbindungen entsprechen. Es ist wahrscheinlich, daß Dibenzodioxine stabiler als Dibenzofurane gegen hydrolytischen Abbau sind (vgl. Ausführung in Kap. 5.7.2.)

6.7 Komplexbildner

Die für EDTA vorliegenden Angaben erlauben eine ungefähre Beurteilung des EDTA--Abbaus bei Endlagerbedingungen. Die Halbwertszeit der Hydrolyse von Fe(III)-EDTA bei 30⁰ C und pH = 9.3 wird zu ca. 1300 Jahren berechnet, während die Halbwertszeit der Hydrolyse des Na₂-EDTA-Komplexes bei ebenfalls 30⁰ C aber pH = 4.6 ca. 1100 Jahre beträgt.

$k_{\text{TOT}} = 2.0\text{E-}11 \text{ s}^{-1} \text{ (30}^\circ\text{C, pH = 9.3)}$

$t_{1/2} = 1100 \text{ Jahre für Na}_2\text{-EDTA}$

6.8 Tenside

Aufgrund der spärlichen Grundlagen, welche zur Beurteilung des hydrolytischen Abbaus von Tensiden vorliegen, kann folgender Schluß gezogen werden:

Das kationische Tensid Imidazoliumethosulfat hydrolysiert stark pH-abhängig.

Bei den nichtionischen Tensiden reagieren epoxidische Verbindungen sehr rasch. Dies lässt sich aus Hydrolysedaten von Ethylen- bzw. Styroloxid ableiten. Die bei pH = 7 gemessenen Abbauraten stellen Minimalgeschwindigkeiten dar.

Nichtionische Verbindungen mit Ethoxygruppen reagieren bedeutend langsamer, die für Anisol vorliegenden Angaben zur Spaltung der Ethergruppen haben nur für stark alkalische Verhältnisse Gültigkeit.

Es dürften innerhalb der grossen Gruppe der Tenside beträchtliche Stabilitätsunterschiede gegenüber hydrolytischer Zersetzung bestehen.

6.9 Klassifizierung der Stoffe nach der Abbaugeschwindigkeit

In der Tabelle 6.1 sind für alle besprochenen Verbindungsklassen die Abbaugeschwindigkeiten klassifiziert nach (1) schneller Abbau ($t_{1/2} < 1$ Jahr), (2) mässig schneller Abbau ($t_{1/2} : 1$ bis 1000 Jahre) und (3) langsamer Abbau ($t_{1/2} > 1000$ Jahre). Soweit nicht anders angegeben erfolgt die Zuweisung zu den Geschwindigkeitsklassen bei pH = 7 und 30°C. Damit handelt es sich um eine konservative Schätzung, da die Hydrolyseraten bei diesem pH minimal sind (siehe Abb. 5.1)

Tabelle 6.1: Klassifizierung der Substanzen nach ihrer Abbaugeschwindigkeit

VERBINDUNGSKLASSE	VERBINDUNG	ABBAUGESCHWINDIGKEIT	
ALICYCLISCHE & ALIPHATISCHE VERBINDUNGEN	Lindan	1	
	Aldrin	1	
	Dieldrin	2	
	Endrin	2	
	Chlordan	3 (pH = 7), 1 (pH = 10.9)	
	Heptachlor	1	
	Heptachlor-Epoxid	1	
	Endosulfan	1	
	Telodrin		
	Stroban		
	Toxaphen	2	
	Mirex		
	Kelevan	1	
	Kepone		
	Halogenierte Paraffine	1	
	HALOGENIERTE BENZOLE UND PHENYLDERIVATE	Hexachlorbenzol	1
		Chlorierte Benzole	2
PCB's		3 (NaOH)	
Halogenierte Terphenyle		3	
HALOGENIERTE DERIVATE VON DIPHENYLMETHAN	DDT	1	
	DDE	1	
	DDD	1	
	Methoxychlor	1	
	Dicofol	1	
	Perthane	1	
ANELLIERTE AROMATEN	Halogenierte Naphthaline	2	
	Polykondensierte Aromaten		
HALOGENIERTE PHENOLE UND PHENOXYVERBINDUNGEN	Pentachlorphenol	3 (pH = 13.6)	

VERBINDUNGSKLASSE	VERBINDUNG	ABBAUGESCHWINDIGKEIT
	Tetrachlorphenol	3 (pH = 13.6)
	Trichlorphenol	3 (pH = 13.6)
	Halogenierte Diphenylether	3 (pH = 13.6)
HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN	Halogenierte Dioxine	3
	Halogenierte Dibenzofurane	3
KOMPLEXBILDNER	EDTA	3
	NTA	3 (biochemisch 1)
	Citronensäure	
	Oxalsäure	3
	Weinsäure	
	Harnstoff	1
TENSIDE	Fettaminethoxilat (NIT)	
	Fettalkylethoxilat (NIT)	
	Alkylsulfonat (ANT)	1
	Alkylphenolpolyglykolether (NIT)	3
	Ethylendiaminpropylenoxid (NIT)	1
	Quaternäre Ammoniumverbindungen (KAT)	1
HALOGENIERTE TRIAZINE	Atrazin	1
	Simazin	1

Diejenigen Verbindungen, für die in Tabelle 6.2 keine Klassifizierung vorgenommen worden ist, können entweder nicht hydrolytisch abgebaut werden oder die Literaturangaben reichen nicht aus, um eine Abschätzung der Abbaugeschwindigkeit vornehmen zu können.

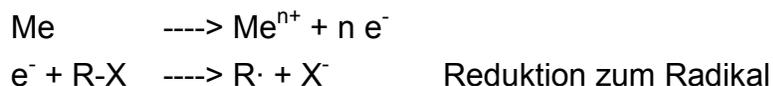
7 Reduktionsreaktionen

Unter Reduktion versteht man die Aufnahme von Elektronen und damit die Erniedrigung der Oxidationszahl. Jede Reduktion ist mit der Oxidation eines anderen Reaktionspartners gekoppelt, so daß man im chemischen Sinne von Redoxreaktionen spricht.

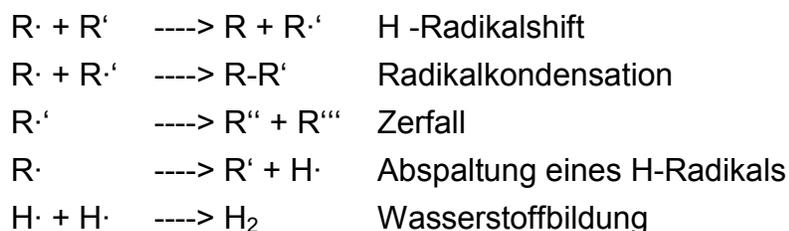
Nahezu alle organischen Stoffe lassen sich reduzieren. Die bei einer Reduktion entstehenden Produkte sind stark von Systemparametern (wie z.B. Temperatur, Konvektion, Stromdichte, Viskosität) sowie von Stoffparametern (wie z.B. Elektronegativität, Bindungsordnung, Kettenverzweigungsgrad abhängig). Aus diesem Grund sind Aussagen über die entstandenen Produkte kaum möglich.

Für viele halogenierte Produkte ist folgendes Schema von Bedeutung:

Startreaktion:



Beispiele möglicher Folgereaktionen:



In der Tabelle 7.1 sind aus der Literatur erhältlichen Halbwellenpotentiale zusammengestellt, die auf die gesättigte Kalomelektrode (SCE) bzw. die Normalwasserstoffelektrode (NHE) bezogen sind.

Tabelle 7.1: Halbwellen-Potentiale E_{1/2} verschiedener organischer Verbindungen

VERBINDUNG	E _{1/2} [V] vs. SCE (*)	E _{1/2} [V] vs. NHE (*)	LÖSUNGSMITTEL	LITERATUR
DDT	-1.24	-1.00	Wasser	[33]
Hexachlorbenzol	-1.322	-1.082	Wasser	[33]
1,2,3,4-Tetrachlornaphthalin	-1.393	-1.153	Wasser	[33]
Lindan	-1.520	-1.280	Wasser	[33]
1,2,4-Trichlornaphthalin	-1.565	-1.325	Wasser	[33]
Pentachlorbenzol	-1.573	-1.333	Wasser	[33]
2,3,4,5-Tetrachlorbiphenyl	-1.679	-1.439	Wasser	[33]
DDE	-1.757	-1.517	Wasser	[33]
2,3,4-Trichlorbiphenyl	-1.783	-1.543	Wasser	[33]
2,4-Dichlorbiphenyl	-1.983	-1.743	Wasser	[33]
DDD	-2.068	-1.828	Wasser	[33]
2-Chlorbiphenyl	-2.097	-1.857	Wasser	[33]
Trimethylammonium	-1.82	-1.59	Wasser	[34]
Triethylammonium	-1.83	-1.60	Wasser	[34]
Tetraalkylammonium	-2.00 bis -2.90	-1.76 bis -2.66	Wasser	[34]
Chlormethan	-2.23	-1.99	75%-Dioxan/Wasser-Gemisch	[35]
Dichlormethan	-2.33	-2.09	75%-Dioxan/Wasser-Gemisch	[35]
Trichlormethan	-1.67	-1.43	75%-Dioxan/Wasser-Gemisch	[35]
Tribrommethan	-0.64	-0.40	75%-Dioxan/Wasser-Gemisch	[35]
Trijodmethan	-0.49	-0.25	75%-Dioxan/Wasser-Gemisch	[35]
Tetrachlorkohlenstoff	-0.78	-0.54	75%-Dioxan/Wasser-Gemisch	[35]
Trichlorethylen	-2.14	-1.90	75%-Dioxan/Wasser-Gemisch	[35]

VERBINDUNG	$E_{1/2}$ [V] vs. SCE (*)	$E_{1/2}$ [V] vs. NHE (*)	LÖSUNGSMITTEL	LITERATUR
Tetrachlorethylen	-1.88	-1.64	75%-Dioxan/Wasser-Gemisch	[35]
Vinylbromid	-2.47	-2.23	75%-Dioxan/Wasser-Gemisch	[35]
Allylchlorid	-1.91	-1.67	75%-Dioxan/Wasser-Gemisch	[35]
1-Chlornaphthalin	-2.10	-1.86	Wasser	[35]
o-Dichlorbenzol	-2.51	-2.27	Wasser	[35]
m-Dichlorbenzol	-2.48	-2.24	Wasser	[35]
p-Dichlorbenzol	-2.49	-2.25	Wasser	[35]
p-Dibrombenzol	-2.10	-1.86	Wasser	[35]
Hexachlorbenzol	-1.44	-1.20	Wasser	[35]
Hexabrombenzol	-0.75	-0.51	Wasser	[35]
Essigsäure	-1.99	-1.75	Wasser	[35]
Benzoessäure	-1.94	-1.70	Wasser	[35]
Aceton	-2.46	-2.22	Wasser	[35]

(*) Bei 25°C beträgt das Potential der gesättigten Kalomelektrode (SCE) + 0.24 Volt bezüglich der Normalwasserstoffelektrode (NHE).

Gemäss Tabelle 7.1 liegen die $E_{1/2}$ -Potentiale der in Betracht gezogenen Verbindungen zwischen – 1.1 und – 2.8 Volt. Dennoch kann grundsätzlich Reduktion z.B. durch Eisen ($E_{1/2}$ (Fe, Fe(II)) \approx -0.3 bis -1.4 V nicht ausgeschlossen werden (s.w.u.). Für bituminierte organische Verbindungen dürften Reduktionsprozesse kinetisch nicht dominant sein.

8 Mögliche Reaktionen zwischen Verbindungen verschiedener Verbindungsklassen

Die Bildung von Reaktionsprodukten durch bimolekulare Reaktionen als Folge der Vermischung von Verbindungen aus verschiedenen Verbindungsklassen bei der Verfestigung des Abfalls muß als unwahrscheinlich bezeichnet werden. Chemische Reaktionen und gegenseitige Beeinflussungen sind jedoch nicht mehr auszuschließen, sobald man im Abfallgebilde bzw. in den Fixierungsmitteln enthaltenes Wasser mitberücksichtigt. In der Wasserphase können Gemische von Verbindungen einerseits die Abbaukinetik verschiedener Reaktionspartner gegenseitig beeinflussen, andererseits zur Bildung von Reaktionsprodukten führen, die bei der Betrachtung nur einer Einzelverbindung nicht entstehen können. Reaktionen zwischen in Wasser gelösten Verbindungen dürften von untergeordneter Bedeutung sein. Hingegen ist die wechselseitige Beeinflussung von Reaktionsgeschwindigkeiten in wässriger Phase von wesentlicher Bedeutung, so dass der Schwerpunkt der Ausführungen auf diesen Punkt gelegt werden soll.

8.1 Gegenseitige Beeinflussung der Abbaukinetik verschiedener Reaktanden

Die Abbaukinetik (z.B. hydrolytisch) einer Verbindung in wässriger Lösung kann durch die Anwesenheit eines anderen Stoffes beeinflusst werden. Es sind verschiedene Einflüsse möglich, welche dazu führen können, daß in Kapitel 5 und 6 wiedergegebenen Reaktionsraten unter- bzw. überschritten werden können. Solche Effekte quantitativ zu beschreiben ist kaum möglich. Qualitativ stehen 3 Effekte auf Reaktionsraten im Vordergrund.

1. Wie erwähnt entsteht bei manchen Verbindungen als Folge des hydrolytischen Abbaus Salzsäure. Falls die entstehenden Protonen nicht neutralisiert werden, stellt sich eine pH-Änderung ein, welche die Geschwindigkeit des Abbaus anderer anwesender Verbindungen (katalytisch oder direkt) beeinflussen kann.

Sinkt beispielsweise der pH aus dem alkalischen Bereich in den neutralen, so wird sich die Abbaugeschwindigkeit vieler Verbindungen verringern, weil die Hydrolyse in neutraler Lösung häufig am langsamsten ist. Sinkt der pH weiter, so könnten die Reaktionsraten vieler Verbindungen wieder ansteigen (säure-katalysierte Reaktion) (vgl.

Abbildung 5.1.). Bei Verbindungen, deren Hydrolysekinetik nicht pH-abhängig ist, tritt kein pH-Effekt auf.

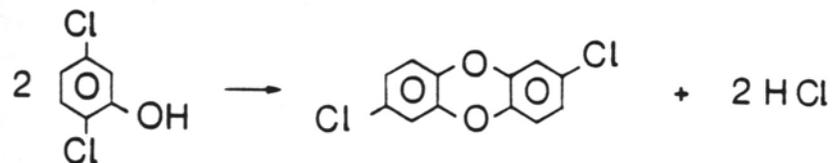
2. Infolge Mizellenbildung durch Tenside können organische Verbindungen maskiert werden. Hohe Tensidkonzentrationen können den hydrolytischen Abbau erschweren. Geringe Mengen an Tensiden andererseits können die Löslichkeit von wenig löslichen organischen Verbindungen erhöhen und dadurch deren Abbau beschleunigen. Tenside treten vorzugsweise in den Verdampferkonzentraten und Filterschlämmen auf, im übrigen Abfall sind aufgrund der Abfalleffassung nur geringe Tensidmengen zu erwarten.

3. Die Bildung von Wasserstoff, welche von Lammertz und Kroth [3] in Fässern mit verpresstem Abfall beobachtet worden ist, könnte bei genügend tiefem Absinken des Redoxpotentials in den Abfallbehältern Reduktionsreaktionen von organischen Verbindungen ermöglichen (vgl. dazu Kapitel 9). Für mit Fixierungsmitteln verfestigte Abfälle ist dies kaum von Bedeutung.

8.2 Bildung neuer Reaktionsprodukte

8.2.1 Kondensationsreaktionen

Wie bereits in Kapitel 6.2.1. beschrieben, können chlorierte Phenole langsam zu Dibenzodioxinen kondensieren:



Es darf angenommen werden, daß auch grössere aromatische Moleküle mit den Substituenten -OH und -Cl ähnliche Kondensationsreaktionen eingehen können. Als Beispiel soll hier eine mögliche Kondensationsreaktion von 1,3-Dichlor-2-naphthol aufgeführt werden:

8.2.2 Elektrophile Substitutionsreaktionen aromatischer Verbindungen

Substitutionsreaktionen aromatischer Verbindungen (elektrophile Substitution) sind unter Lagerbedingungen nicht zu erwarten.

8.2.3 Strahlenchemischer vs. chemischer Abbau organischer Stoffe

Unter Berücksichtigung der geltenden Aktivitätsbegrenzungen im Endlager für schwach- und mittelradioaktive Abfälle ist ein radiolytischer Abbau im Vergleich zum hydrolytischen Abbau der genannten Verbindungen von untergeordneter Bedeutung. Es zeigt sich z.B., dass die kürzeste Halbwertszeit für EDTA für den radiolytischen Abbau ca. 955'000 Jahre beträgt (bei maximaler Gesamtdosis nach 20'000 Jahren in einem Abfallgebinde), während die Halbwertszeit für den hydrolytischen Abbau von EDTA unter Endlagerbedingungen (30°C, pH 9.4) auf 420'000 Jahre berechnet wurde. Bedeutend schneller verläuft die Hydrolyse von Fe(III)-EDTA bei 30°C und pH = 9.3, wobei die Halbwertszeit zu ca. 1'300 Jahren berechnet wird, während die Halbwertszeit der Hydrolyse des Na₂-EDTA-Komplexes bei ebenfalls 30°C aber pH = 4.6 nur noch ca. 1'100 Jahre beträgt.

Abschliessend sei noch auf ein Verfahren der Grundwassersanierung mit metallischem Eisen hingewiesen, wobei unerwünschte Organohalogenide wie z.B. Trichlorethylen rasch und vollständig in situ abgebaut werden, wenn diese in Kontakt mit metallischem Eisen kommen. Diese Abbaureaktion wird durch Eisen mit grossem Oberfläche/Volumenverhältnis (Eisenspäne) noch gefördert. Dabei wird das metallische Eisen zur Fe²⁺-Stufe oxidiert und die Organohalogenide zu gewöhnlichen, bakteriell leicht abbaubaren Kohlenwasserstoffen reduziert. Im Grundwasser gelöst wird harmloses Eisenchlorid. Die Halbwertszeit dieses durch metallischen Eisens katalysierten Abbaus von Organohalogeniden beträgt z.B. ca. 5 Tage für Tetrachlorkohlenstoff, ca. 6,5 Tage für Chloroform, ca. 7 Tage für Trichlorethylen und ca. 14 Tage für Tetrachlorethylen. Der Zusatz von Palladium zum Eisen ermöglicht den katalytischen Abbau selbst schwer abzubauenen Organohalogenide wie cis-1,2-Dichlorethylen innerhalb weniger Stunden [39]. Für den katalytischen Abbau von Trichlorethylen durch metallisches Eisen wurde experimentell eine scheinbare Aktivierungsenergie von 32.2 - 39.4 kJ/mol ermittelt [40]. Bei Verwendung von metallischem Zinn (statt Eisen) liess sich aus den Versuchsergebnissen für den katalytischen Abbau von Trichlorethylen eine scheinbare Aktivierungsenergie von 40.5 -

76.8 kJ/mol berechnen. Der durch metallisches Eisen katalysierte Abbau von Trichlorethylen führt zunächst zum Abbauprodukt cis-1,2-Dichlorethylen, welches seinerseits in der nächsten Stufe zum Kohlenwasserstoff abgebaut wird.

Generell gilt, dass die Toxizität von Abbau- und Umwandlungsprodukten chemotoxischer organischer Stoffe gegenüber dem Ausgangsprodukt von Stufe zu Stufe abnimmt.

9 Wasserstoffbildung in Abfallgebinden

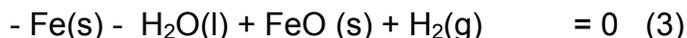
9.1 Verhalten von hochdruckverpressten Mischabfällen

In der KFA-Jülich wurden seit Mai 1987 Untersuchungen zur Gasentwicklung an Abfallgebinden mit erhöhtem Innendruck durchgeführt [3]. Hauptsächlich davon betroffen scheinen Fässer mit hochdruckverpressten Mischabfällen zu sein.

An älteren Fässern wurde folgendes beobachtet:

Nach mehreren Jahren Zwischenlagerzeit lag der Innendruck zwischen 1.30 und 3.85 bar (mittleres Leervolumen: 70 Liter). Die Gase in den Gebinden enthielten nebst Luftstickstoff Spuren von Sauerstoff, Kohlendioxid, Methan und hauptsächlich Wasserstoff. Fässer, die durch Vakuumtrocknung von leichtflüchtigen Verbindungen wie Wasser und chlorierten Lösungsmitteln befreit worden sind, zeigten keine nennenswerte Wasserstoffbildung. Da die Dosisleistung in allen Gebinden unter 200 mrem/h lag, nehmen die Autoren an, daß eine Gasbildung radiolytischen Ursprungs weitgehend vernachlässigbar ist. Elektrochemische Korrosions- und Zersetzungsprozesse von organischen Lösungsmitteln an Metallen werden als wahrscheinliche Ursachen für die Bildung von Wasserstoff und damit für den Druckaufbau angesehen.

Unter den stipulierten Lagerbedingungen ist die Bildung von Wasserstoff vermutlich auf die Anwesenheit von (metallischem) Eisen zurückzuführen. Thermodynamisch repräsentativ sind hierfür z.B. Prozesse wie:



die sämtlich (leicht) negative Freie Reaktionsenthalpien aufweisen ($\Delta G^0 \approx -12.2, -3.1, -8.0$ kJ/Formelumsatz, resp.). Mechanismus und Kinetik der Wasserstoffbildung dürften Analogien zur Auflösung von Metallen und zur Korrosion von Eisen zeigen und durch Hydrolyse organischer Halogenverbindungen und Estern sowie Dissoziation von organischen Säuren mitbestimmt werden.

9.2 Verhalten der chlorierten Kohlenwasserstoffe in Zementstein, Zementmörtel, Beton

Der Reduktion von H^+ geht die Hydrolyse der chlorierten Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Salzsäure voraus:



Calciumhydroxid als Bestandteil von hydratisiertem Zement ($pH = 12-14$) wird die sich langsam bildende Salzsäure HCl laufend neutralisieren:



Bei diesem hohen pH ist die H^+ -Konzentration in Lösung derart gering (10^{-12} bis 10^{-14} mol/l), daß die Reduktionsreaktion von H^+ , d.h. die Wasserstoffbildung vernachlässigbar ist. Chlorierte Kohlenwasserstoffe in Zementmörtel dürften also kein Problem darstellen.

9.3 Verhalten der chlorierten Kohlenwasserstoffe in Bitumen

Bei der Bituminierung von Abfällen bleibt lediglich eine geringe Menge von freiem und chemisch gebundenem Wasser in Bitumen zurück.

Wasser in Bitumen ist dispergiert und dürfte nur geringe Mengen chlorierter Kohlenwasserstoffe enthalten, und zwar als Folge der bevorzugten Verteilung derselben in Bitumen. Wasserstoffbildung durch Reaktion von (metallischem) Eisen in den Gebinden mit Produkten der Hydrolyse wässriger Lösungen halogener Kohlenwasserstoffe wird daher nur in geringem Ausmass stattfinden.

9.4 Schlussfolgerung

Das Problem der Wasserstoffproduktion entsteht unter gewissen Bedingungen bei Abfallgebinden, die mit kompaktiertem Abfall befüllt sind. Die Gasentwicklung kann nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser und wässrigen Elektrolyten einsetzen. Chlorierte Kohlenwasserstoffe können diese Reaktion in den Gebinden erhöhen. Sie

kann mit der Verwendung von Zementstein bzw. Zementmörtel als Fixierungsmittel eliminiert werden (Neutralisation der entstehenden Protonen). Im Weiteren lässt sich durch Mineralisation der organischen Anteile im Abfall mittels Verbrennung die endzulagernde Menge an chlorierten Kohlenwasserstoffen bedeutend verringern.

Ergänzend bleibt zu erwähnen, daß die Anwesenheit von beispielsweise Aluminium, Zink und Kupfer im Abfall sowie Eisen als Bestandteil des Abfallproduktes in Verbindung mit einem Elektrolyten die Voraussetzungen für eine galvanische Zelle schafft und damit ebenfalls zur Bildung von Wasserstoff führen kann. Bei zementierten aluminium- bzw. zinkhaltigen Abfällen ist ferner eine Reaktion zwischen dem Aluminium bzw. Zink und dem Fixierungsmittel Zement zu berücksichtigen (Bildung von Aluminaten bzw. Zinkaten unter Wasserstoffentwicklung).

10 Verzeichnis der Abkürzungen

E ₁	Eliminationsreaktion "erster Ordnung"
E ₂	Eliminationsreaktion "zweiter Ordnung"
E _a	Aktivierungsenergie
experim.	experimentell bestimmter Wert
K	Kelvin
KFA	Kernforschungsanlage
LSM	Lösungsmittel
o-	ortho-
m-	meta-
p-	para-
s	Sekunde
SCE	Gesättigte Kalomelektrode
S _N 1	Nucleophile Substitutionsreaktion "erster Ordnung"
S _N 2	Nucleophile Substitutionsreaktion "zweiter Ordnung"
T oder Temp	Temperatur
AcOH	Aceton
CDHEA	11-Chlor-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen
DCDHEA	11,12-Dichlor-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen
DDD	1,1-Bis(4-Chlorphenyl)-2,2-dichlorethan
DDE	1,1-Dichlor-2,2-bis(4-Chlorphenyl)ethylen
DDT	1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-Chlorphenyl)ethan
DMDE	Dimethoxyphenyldichlorethylen
ED3A	Ethylendiamintriessigsäure
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EtOH	Ethanol
HEIDA	N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure
IDA	Iminodiessigsäure
MeEDDA	N-Methylethylendiamin-N',N'-diessigsäure
MeEDD'A	N-Methylethylendiamin-N,N'-diessigsäure
MeOH	Methanol
MIDA	Methyleniminodiessigsäure
NTA	Nitrilotriessigsäure

11 Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

11.1 Verzeichnis der Abbildungen

- Abbildung 5.1 Schematische Darstellung von $\log k_{\text{TOT}}$ als Funktion des pH-Wertes
- Abbildung 5.2 Gemessene Hydrolysekonstanten von Lindan vs. pH in Wasser bei natürlichen Umweltbedingungen
- Abbildung 5.3 Hauptprodukt der Hydrolyse von DDT gemäß [22]
- Abbildung 5.4 Hauptprodukt der Hydrolyse von Methoxychlor in basischem Milieu [22]
- Abbildung 5.5 Produkte der Hydrolyse von Methoxychlor in neutraler bis schwach saurer Lösung
- Abbildung 6.1 Halbwertszeit vs. pH für den hydrolytischen Abbau von DDT, Methoxychlor und Dicofol in Wasser bei 27 bzw. 20°C

11.2 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 3.1	Liste bekannter organischer chemotoxischer Stoffe in 9 Verbindungsklassen
Tabelle 3.2	Liste bekannter anorganischer chemotoxischer Stoffe
Tabelle 5.1	Publizierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von Lindan
Tabelle 5.2	Publizierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von Dieldrin
Tabelle 5.3	Publizierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von Aldrin
Tabelle 5.4	Publizierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von Heptachlor gemäß [8]
Tabelle 5.5	Publizierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von α -Endosulfan
Tabelle 5.6	Publizierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von Toxaphen
Tabelle 5.7	Publizierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von Chlordan gemäß [5]
Tabelle 5.8	Publizierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von Kelevan
Tabelle 5.9	Publizierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen
Tabelle 5.10	Relative Geschwindigkeit der Hydrolyse von chlorierten Benzolen in einem Methanol/Natriumhydroxid-Gemisch bei 200°C gemäß [20]
Tabelle 5.11	Publizierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von chlorierten Benzolen
Tabelle 5.12	Publizierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von polychlorierten Biphenylen
Tabelle 5.13	Publizierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von DDT gemäß [22]
Tabelle 5.14	Publizierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von Methoxychlor
Tabelle 5.15	Publizierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von Dicofol

- Tabelle 5.16 Publierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von 2-Chlornaphthalin gemäß [5]
- Tabelle 5.17 Publierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von Chlorphenolen gemäß [20]
- Tabelle 5.18 Publierte Geschwindigkeitskonstanten für den hydrolytischen Abbau von EDTA gemäß [20]
- Tabelle 6.1 Klassifizierung der Substanzen nach ihrer Abbaugeschwindigkeit
- Tabelle 7.1 Halbwellen-Potentiale $E_{1/2}$ verschiedener organischer Verbindungen
- Tabelle 8.1 Mögliche Reaktionspartner für Kondensationsreaktionen in Reaktionsgemischen (theoretisch)

12 Literaturverzeichnis

- [1] „Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (wasserhaushaltsgesetz, WHG), Bundesgesetzblatt, Jahrgang 1996, Teil I, Nr. 58, S. 1696-1711
- [2] „Verordnung zur Umsetzung der Richtlinie 80/68/EWG des Rates vom 17. Dezember 1979 über den Schutz des Grundwassers gegen Verschmutzung durch bestimmte gefährliche Stoffe (Grundwasserverordnung) vom 18. März 1997
Bundesgesetzblatt, Jahrgang 1997, Teil I, Nr. 18, S. 542-544
- [3] K. Kroth; H. Lammertz:
"Untersuchungen zum Druckaufbau in 200-Liter-Fässern mit hochdruckverpresstem LAW"
Atomwirtschaft, April 1988, S. 178-180
- [4] Eichelberger J.W., and Lichtenberg J.J., 1971
"Persistence Of Pesticides In River Water"
Env. Sci. Technol., 5(6), p. 541-544
- [5] Ellington J.J., et al., 1986/87
"Measurement Of Hydrolysis Rate Constants For Evaluation Of Hazardous Waste Land Disposal", Vol. 1 & 2
EPA: 600/3-86-043
EPA: 600/3-87-019
- [6] Saleh F.Y., et al., 1982
"Fate Of Lindane In The Aquatic Environment Rate Constants Of Physical And Chemical Processes"
Env. Tox. And Chem., 1, p. 289-297
- [7] Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
Persönliche Mitteilung, 1988
- [8] Demayo A., 1972
"Gas Chromatographic Determination Of The Rate Constant For The Hydrolysis Of Heptachlor"
Bull. Environ. Contam. Toxicol., 8(4), p. 234-237
- [9] Bevenue A., und Yeo C.Y., 1969(a)
"Gas Chromatographic Characteristics Of Chlordane: 1. Effect Of An Aqueous Environment On The Heptachlor Component"
Bull. Environ. Contam. Toxicol., 4(2), p. 68-76

- [10] Callahan M.A., et al., 1979
"Water Related Environmental Fate Of 129 Priority Pollutants"
EPA-Report: 440/ 4-79-029a
- [11] Greve P.A., und Wit S.L., 1971
"Endosulfan in the Rhine River"
J. Water Pollut. Control Fed. 43(12), p. 2338-2348
- [12] Martens R., 1976
"Degradation Of Endosulfan By Soil Microorganisms"
Schrift. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg. Berlin, 37, p. 167-173
- [13] Wolfe N.L., et al., 1976
"Chemical And Photochemical Transformation Of Selected Pesticides In Aquatic Systems"
U.S. EPA, Off, Res. Dev., 151 p.
EPA: 600/ 3-76-067
- [14] Mabey W., und Mill T., 1978
"Hydrolysis Of Organic Compounds"
J. Phys. Chem. Ref. Data, 7(2), p. 383-415
- [15] Haag W.R., Mill T., 1988
"Effect Of Subsurface Sediment On Hydrolysis Of Haloalkanes And Epoxides"
Env. Sci. Technol., 22(6), p. 658-663
- [16] Fells I., und Moelwyn-Hughes E.A., 1958
"The Kinetics Of The Hydrolysis Of Methylene Dichloride"
J. Chem. Soc., p. 1326-1333
- [17] Dilling W.L., et al., 1975
"Evaporation Rates And Reactivities Of Chlorinated Compounds In Dilute Aqueous Solution"
Env. Sci. Technol., 9, p. 833-838
- [18] Radding S.B., et al., 1977
"Review Of The Environmental Fate Of Selected Chemicals"
U.S. EPA Agency, Washington D.C., p. 147
EPA: 560/ 5-77-003
- [19] Mill T., et al., 1982
"Design And Validation Of Screening And Detailed Methods For Environmental Processing"
EPA-Report

- [20] Wedemeyer K.F., 1976
"Phenole"
in: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)
4. Auflage, Band 6/1c, Teil 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- [21] Bernasconi C., 1965
"Beitrag zur Aufklärung der aromatischen nucleophilen Substitution"
DISSETH-Z, Prom.Nr. 3716 A
- [22] Wolfe N.L., et al., 1977
"Methoxychlor And DDT-Degradation In Water: Rates And Products"
Env. Sci. Technol., 11(12), p. 1077-1081
- [23] Walsh, und Hites R.A., 1979
Bull. Env. Tox., 22, p. 305
- [24] Boles J.S., et al., 1987
"Reducing The Potential For Migration Of Radioactive Waste: Aqueous Thermal Degradation Of The Chelating Agent Disodium EDTA"
Nuclear And Chemical Waste Management, Vol. 7, p. 89-93
- [25] Motekaitis R.J., et al., 1979
"Hydrolysis and Ammonolysis of EDTA in Aqueous Solution"
Can. J. Chem., 57, p. 1018-1024
- [26] Martell A.E., et al., 1974
"Thermal Decomposition of EDTA, NTA and NTPO in Aqueous Solution"
Can. J. Chem., 53, p. 3471-3476
- [27] Motekaitis R.J., et al., 1982
"Thermal Degradation of EDTA Chelates in Aqueous Solution"
Can. J. Chem., 60, p. 1207-1213
- [28] Schutt J., 1982
"Kationische Tenside auf der Basis von Heterocyclen und ihre Anwendung"
Tenside Detergents, 19(3), p. 155-157
- [29] Patai S., 1967
"The Chemistry Of The Ether Linkage"
Interscience Publishers, John Wiley & Sons, p. 21-80
- [30] Lyman W.J., et al., 1982
Handbook Of Chemical Property: Estimation Methods
McGraw-Hill Book Company

- [31] Ross A.M., et al., 1982
"Vinyl Epoxide Hydrolysis Reactions"
J. Am. Chem. Soc., 104,p. 1658-1665
- [32] Kasperek G.J., und Bruice T.C., 1972
"The Mechanism Of The Aromatization Of Arene Oxide"
J. Am. Chem. Soc., 94(1), p. 198-202
- [33] Tinsley I.J., 1979
"Chemical Concepts In Pollutant Behaviour", p. 103ff.
- [34] Baizer M., und Lurch M., 1983
"Organic Electrochemistry"
- [35] Stackelberg M.v., und Stracke W., 1949
"Das polarographische Verhalten ungesättigter und halogener Kohlenwasserstoffe"
Zeitschrift für Elektrochemie, 53(3)
- [36] Plust S.J., Loebe J.R., Feher F.J., Benedict J.H., Herbrandson H.F., 1981
„Kinetics and Mechanism of Hydrolysis of Chloro-1,3,5-triazines“
J. Org. Chem. 46, 3661
- [37] Chan G.Y.S., Hudson M.J., Isaacs N.S., 1992
„Degradation of Atrazine by Hydrolysis and by Hydroxyl Radicals“,
Journal of Physical Organic Chemistry 5, 600
- [38] Erickson L.E., Lee K.H., 1989
„„Degradation of Atrazine and Related Triazines“,
Critical Revue in Env. Control 19, 1
- [39] Wilson,E.K.,1995
„Zero-Valent Metals Provide Solution to Groundwater Problems“,
Chemical & Engineering News (C&EN) July 3 (1995), 19-22
- [40] Chunming, S., Puls, R.,
„Kinetics of Trichloroethene Reduction by Zerovalent Iron and Tin: Pretreatment Effect, Apparent Activation Energy, and Intermediate Products“,
Environ. Sci. Technol. 1999, 33, 163 - 168
- [41] Kiessling, D.,
„Nitrilotriessigsäure“, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie,
4., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Bd. 17, 339 - 341, Verlag Chemie
Weinheim, New York

*Zusätzliche Literatur zur Löslichkeit und zu den Eigenschaften chemotoxischer Stoffe
(nicht im Text zitiert)*

- [A1] Weil L., et al., 1974
"Wasserlöslichkeit von insektiziden chlorierten Kohlenwasserstoffen und polychlorierten Biphenylen im Hinblick auf eine Gewässerbelastung mit diesen Stoffen"
Wasser- und Abwasser-Forschung, 7(6), p. 169-175
- [A2] Kenaga E.E., et al., 1980
"Correlation in Aquatic and Terrestrial Organisms with their Physical and Chemical Properties"
Env. Sci. Technol., 14(5), p. 553-556
- [A3] Perkow W., 1971
"Wirkungssubstanzen der Pflanzen- und Schädlingsbekämpfungsmittel"
Verlag Parey, Berlin
- [A4] ICPS, 1986
Environmental Health Criteria 66: Kelevan
- [A5] Hommel G., 1980
"Handbuch der gefährlichen Güter"
Springer Verlag, Berlin
- [A6] Banerjee S., et al., 1980
"Water Solubility And Octanol/Water Partition Coefficients Of Organics"
Env. Sci. Technol., 14(10), p. 1227
- [A7] Chiou C.T., 1982
"Partitioning Of Organic Compounds In Octanol-Water Systems"
Env. Sci. Technol., 16(1), p. 6-9
- [A8] Chiou C.T., et al., 1977
"Partitioning Coefficient And Bioaccumulation Of Selected Organic Chemicals"
Env. Sci. Technol., 11(5), p. 475-478
- [A9] WHO, 1980
"Toxicological Appraisal Of Halogenated Aromatic Compounds Following Groundwater Pollution"
- [A10] U.S.EPA, 1986
"Superfund"
Public Health Evaluation Manual, p. 164
EPA 540/1-86/060

- [A11] Kimbrough R.D., 1980
"Halogenated Biphenyls, Terphenyls, Naphthalenes, Dibenzodioxins And Related Products"
Topics in Environmental Health, Vol. 4
- [A12] Roth L., 1982
"Wassergefährdende Stoffe", Band 2
- [A13] Althaus H., und Jung K.D., 1971
"Dokumentation der Literatur über Wirkungskonzentration gesundheitsschädigender bzw. toxischer Stoffe in Wasser für niedrige Wasserorganismen... "
Hyg.-Institut Ruhrgebiet
Im Auftrag d. Ministers für Ernähr., Landw., Forst NRW, Düsseldorf
- [A14] Althaus H., und Jung K.D., 1971
"Wirkungskonzentration gesundheitsschädigender Stoffe in Wasser"
Studie im Auftrag d. Ministers für Ernähr., Landw., Forst NRW, Düsseldorf
Nachtrag
- [A15] US Department Of The Interior
Fish And Wildlife Service
Washington DC 20240
- [A16] Juhnke I., und Lüdemann D., 1978
"Ergebnisse der Untersuchung von 200 chemischen Verbindungen auf akute Fischtoxizität mit dem Goldorfentest"
Z. für Wasser- und Abwasserforschung, 11(5), p. 161-164
- [A17] Grisham J.W., 1986
"Health Aspects of the Disposal of Waste Chemicals"
Pergamon Press
- [A18] Canton J. H., und Slooff W., 1982
"Substitutes for Phosphate Containing Washing Products"
Chemosphere, 11(9), p. 891-907
- [A19] Buikema A.L., 1979
"Phenolics In Aquatic Ecosystems: A Selected Review Of Recent Literature"
- [A20] Spehar R.L., et al., 1980
"Effects of Pollution on Freshwater Fish"
J. Water Pollut., Control Fed., 52, p. 1703-1786

- [A22] Zullei N., 1978
"Desinfektionsmittel in Gewässern und ihre Bedeutung für die
Trinkwasseraufbereitung"
Z. f. Wasser- und Abwasserforschung, 11(6), p. 187-193
- [A23] Gloxhuber Ch., 1974
Review Articles: "Toxical Properties of Surfactants"
Arch. Toxicol., 32, p. 245-270
- [A24] Freier R.K., 1976
"Aqueous Solution", Data for Inorganic and Organic Compounds, Vol. 1 & 2
Verlag Walter de Gruyter & Co.
- [A25] Berth p., et al., 1988
"Zur ökologischen Bewertung technisch wichtiger Tenside"
Tenside Surface Detergents, 25(2), p. 108-115
- [A26] Stumm W. und Morgan J.J., 1981
"Aquatic Chemistry"
Wiley Interscience Publication, p. 780
- [A27] Etnier E.I., et al., 1987
"Update of Acute and Chronic Aquatic Toxicity Data for Heavy Metals and
Organic Chemicals Found at Hazardous Waste Sites"
Oak Ridge National Lab., TN (USA), p. 215
ORNL-6392, DE 88/000184