

## DECKBLATT



Projekt	PSP-Element	Obj. Kenn.	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	
							N A A N
EU 317	9K	21312.45	---	MZZ	RB	0001	00

Titel der Unterlage: Strahlenchemischer Aufbau oder Abbau chemotoxischer Stoffe in radioaktiven Abfällen	Seite: I.
	Stand: Feb. 1989

Ersteller: Elektrowatt (EWI)	Textnummer:
------------------------------	-------------

Stempelfeld:

PSP-Element TP...9K/212	zu Plan-Kapitel: 3
-------------------------	--------------------

		
	Freigabe für Behörden	Freigabe im Projekt

Diese Unterlage unterliegt samt Inhalt dem Schutz des Urheberrechts sowie der Pflicht zur vertraulichen Behandlung auch bei Beförderung und Vernichtung und darf vom Empfänger nur auftragsbezogen genutzt, vervielfältigt und Dritten zugänglich gemacht werden. Eine andere Verwendung und Weitergabe bedarf der ausdrücklichen Zustimmung.

# Revisionsblatt

BfS

	Projekt	PSP-Element	Obj. Kenn.	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.
	N A A N	N N N N N N N N N N	N N N N N N	X A A X X	A A	N N N N	N N
EU 317	9K	21312.45	---	MZZ	RB	0001	00

**Titel der Unterlage:**  
Strahlenchemischer Aufbau oder Abbau chemotoxischer Stoffe in radioaktiven Abfällen

**Seite:**  
II.

**Stand:**  
Feb. 1989

Rev.	Revisionsst. Datum	verant. Stelle	Gegenzeichn. Name	rev. Seite	Kat. *)	Erläuterung der Revision

\*) Kategorie R = redaktionelle Korrektur  
 Kategorie V = verdeutlichende Verbesserung  
 Kategorie S = substantielle Änderung  
 Mindestens bei der Kategorie S müssen Erläuterungen angegeben werden.

# **Strahlenchemischer Abbau oder Aufbau chemotoxischer Stoffe in radioaktiven Abfällen**

**Elektrowatt Ingenieurunternehmung AG, Zürich**

Dieser Bericht wurde im Auftrag der PHYSIKALISCH-TECHNISCHEN Bundesanstalt (PTB) erstellt. Die PTB behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf dieser Bericht nur mit Zustimmung der PTB zitiert, ganz oder teilweise vervielfältigt, bzw. Dritten zugänglich gemacht werden.

ZÜRICH, FEBRUAR 1989

## Zusammenfassung

---

Im vorliegenden Bericht wird die Wirkung von radioaktiver Strahlung auf chemotoxische organische Verbindungen untersucht, die in radioaktiven Abfällen mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung enthalten sind und in das Endlager Konrad verbracht werden sollen. Ueber das Langzeitverhalten von ökologisch bedenklichen Chemikalien unter den herrschenden physikalisch-chemischen Bedingungen in einem Endlager für radioaktive Abfälle bestehen Wissenslücken, die durch Analogieschlüsse und Plausibilitätsbetrachtungen etc. geschlossen wurden.

Die Arbeit geht von einem mit dem Auftraggeber abgestimmten Katalog von Verbindungen aus. In einem ersten Schritt wurde aufgrund von Strukturmerkmalen und typischen Eigenschaften eine Aufteilung der Verbindungen in acht Verbindungsklassen vorgenommen und pro Klasse ein bis mehrere repräsentative Vertreter bezeichnet. Basierend auf einem eingehenden Literaturstudium konnten für die Mehrzahl der Verbindungsklassenvertreter Erkenntnisse qualitativer Art über deren radiolytischen Abbau oder Umwandlung gewonnen werden. Die Berechnung von radiochemischen Reaktionsraten erfolgt mittels der sogenannten G-Werte. Der G-Wert ist definiert als die Zahl der umgesetzten Moleküle pro 100 eV absorbiertes Strahlenenergie. Die aus der Fachliteratur erhältlichen G-Werte wurden auf ihre Anwendbarkeit unter Endlagerbedingungen geprüft und sind zusammen mit den G-Werten für entstehende Abbauprodukte, soweit solche bekannt sind, am Schluss des Berichtes in Tabellenform zusammengestellt.

Bei bekannter Energiedosis im Abfall wird mittels dieser G-Werte die Berechnung von radiolytischen Umsetzungen möglich. Dies wiederum erlaubt eine Beurteilung des Langzeitverhaltens von chemotoxischen Verbindungen (d.h. Änderungen in den Massen dieser Problemstoffe), die in endzulagernden radioaktiven Abfällen mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung enthalten sind.

## INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG	1
2.	RAHMENBEDINGUNGEN	2
3.	CHEMOTOXISCHE VERBINDUNGEN IM ENDLAGER	5
4.	AUSWAHL VON TYPISCHEN KLASSENVERTRETERN JEDER STOFFKLASSE	8
4.1.	Alizyklische und aliphatische Verbindungen	8
4.2.	Halogenierte Benzole und Phenyllderivate	9
4.3.	Halogenierte Derivate von Diphenylmethan	10
4.4.	Anellierte Aromaten	10
4.5.	Halogenierte Phenole und Phenoxyverbindungen	11
4.6.	Heterozyklische Verbindungen	12
4.7.	Komplexbildner	12
4.8.	Tenside	13
4.9.	Zusammenfassung	14
5.	LITERATURSUCHE	17
6.	RADIOLYTISCHE UMWANDLUNG ORGANISCHER VERBINDUNGEN	19
6.1.	Bedingungen in den Abfallgebänden	19
6.2.	G-Werte	20
6.3.	Primärspezies	20
6.4.	Der Effekt des pH	22
6.5.	Effekt der Ionenstärke	23
6.6.	Der Effekt von LET (Linear Energy Transfer)	23
7.	ABBAUMECHANISMEN UND ABBAUPRODUKTE	26
7.1.	Alizyklische und aliphatische Verbindungen	26

7.1.1	Hexachlorcyclohexan	26
7.1.2	Dieldrin	30
7.1.3	Heptachlor	33
7.1.4	Mirex	33
7.1.5	Halogenierte Kohlenwasserstoffe	35
7.1.6	Uebrige Verbindungen in dieser Verbindungsklasse	35
7.2.	Halogenierte Benzole und Phenyllderivate	36
7.2.1	Polychlorierte Biphenyle (PCB's)	36
7.2.2	Andere Verbindungen in dieser Klasse	39
7.3.	Derivate von Diphenylmethan	39
7.3.1	DDT	39
7.3.2	Andere Verbindungen dieser Verbindungsklasse	41
7.4.	Anellierte Aromaten	42
7.4.1	$\alpha$ -Chlornaphthalin	42
7.4.2	Naphthacen	44
7.4.3	Andere Verbindungen dieser Verbindungsklasse	46
7.5.	Halogenierte Benzole und Phenoxyverbindungen	46
7.5.1	Trichlorphenol	46
7.5.2	Diphenyläther	48
7.5.3	Andere Verbindungen in dieser Verbindungsklasse	48
7.6.	Heterozyklische Verbindungen	49
7.6.1	Chlorierte Dibenzofurane	49
7.6.2	Andere Verbindungen in dieser Verbindungsklasse	49
7.7.	Komplexbildner	50
7.7.1	EDTA	50
7.7.2	Zitronensäure	53
7.7.3	Andere Verbindungen dieser Verbindungsklasse	54
7.8.	Tenside	55
7.8.1	Anionische Tenside	56
7.8.2	Nichtionische Tenside	57
7.8.3	Kationische Tenside	57
7.8.4	Mizellenbildung	58
8.	SCHLUSSFOLGERUNGEN	60
9.	LITERATUR	71
10.	ANHANG	76

## 1. EINLEITUNG

Die Einwirkung von ionisierender Strahlung auf chemische Verbindungen kann zu deren Umwandlung in Sekundärprodukte oder zu ihrer vollständigen Zerstörung führen. In diesem Bericht wird der radiolytische Abbau einer grossen Anzahl von organischen chemotoxischen und zur Hauptsache schwer abbaubaren Verbindungen untersucht, welche zusammen mit vernachlässigbar wärmeentwickelnden radioaktiven Abfällen im Endlager Konrad zur Einlagerung gelangen könnten. Dem Langzeitverhalten solcher nichtradioaktiven, aber z.T. äusserst toxischen Verbindungen im Endlager, wie beispielsweise PCB's oder Dioxine, hat man in der Vergangenheit wenig Beachtung geschenkt. Im Mittelpunkt des Interesses steht deshalb das Verhalten solcher Verbindungen unter der Einwirkung von radioaktiver Strahlung. Aufgrund eines eingehenden Literaturstudiums werden radiochemisch initiierte Abbaureaktionen identifiziert und, soweit Angaben verfügbar sind, auch die Bildung von Folgeprodukten in die Ueberlegungen miteinbezogen.

Die Auswahl der zu untersuchenden Verbindungen stützt sich auf Kriterien wie Persistenz (d.h. die Stabilität einer Verbindung unter normalen Umweltbedingungen), eine oftmals damit verbundene toxikologische Bedenklichkeit oder die Möglichkeit, dass eine Verbindung in grosser Menge im Abfall präsent sein könnte. Die Vielzahl von organischen Verbindungen verlangt eine Zusammenfassung von Verbindungen in Gruppen mit ähnlichen Eigenschaften. Pro Gruppe werden sodann ein bis mehrere repräsentative Vertreter zur Weiterbearbeitung ausgewählt. Mit der gebotenen Vorsicht werden sich die für die Gruppenrepräsentanten ermittelten Erkenntnisse auf die übrigen Vertreter jeder Verbindungsklasse übertragen lassen.



## 2. RAHMENBEDINGUNGEN

Für die Einlagerung von radioaktiven Abfällen mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung im Endlager Konrad werden verschiedene Behältertypen und unterschiedliche Fixierungsmittel verwendet. Als Fixierungsmittel stehen Zementmörtel, Polystrol oder Bitumen im Vordergrund. Radioaktive Abfälle werden jedoch auch ohne Fixierungsmittel in einer Vielzahl von dickwandigen Behältern aus Gusswerkstoff zur Einlagerung gelangen. Für die Beurteilung der radiochemischen Umsetzungsraten chemotoxischer Verbindungen wird angenommen, dass die Radionuklide homogen im Abfallprodukt verteilt sind.

Am Ende der Betriebsphase wird das Endlager Konrad verschlossen. In den sich durch Konvergenz verkleinernden Resthohlraum werden danach allmählich tiefe Grundwässer eindringen. Damit wird Korrosion der Abfallbehälter einsetzen, wobei dieser Studie die Annahme zugrundeliegt, dass das eingelagerte Inventar an radioaktiven und chemotoxischen Verbindungen oder deren Umwandlungsprodukte in Lösung gehen wird. Gemäss PTB [55] werden sich die ursprünglichen hydraulischen Druckverhältnisse erst mehr als 2'000 Jahre nach Beginn der Nachbetriebsphase wieder eingestellt haben, so dass voraussichtlich erst ab diesem Zeitpunkt die natürliche, sehr langsame regionale Bewegung des Tiefenwassers wieder einsetzen wird.

Für die Beurteilung der Abbau- und Transformationsvorgänge sind jedoch die chemisch-physikalischen Bedingungen in den Abfallgebinden selbst, d.h. also vor der Auflösung des Abfallprodukts im Tiefenwasser massgebend. Ueber verschiedene Zeithorizonte kann die vom Abfallprodukt aufgenommene Strahlenenergiedosis akkumuliert und deren Auswirkungen auf den radiolytischen Abbau der chemotoxischen Verbindungen untersucht werden. Im Rahmen des erteilten Auftrages sind mikrobielle Abbaureaktionen nicht Bestandteil der Betrachtungen.

Die in den Gebinden herrschenden physikalischen Bedingungen sind vor Wasserzutritt wie folgt angenommen. Die Temperatur gemäss geothermischer Tiefenstufe bewegt sich im Bereich von 50 - 60°C je nach Tiefenlage der Abfallgebinde im Endlager. Der Druck in den Gebinden entspricht den Verhältnissen bei der Befüllung der Behälter und liegt dementsprechend bei einer Atmosphäre, sofern sich durch Radiolyse- oder Zersetzungsprozesse anderer Art keine Druckänderungen einstellen.

Die den Umwandlungsprozessen in den Gebinden zugrunde gelegten chemischen Bedingungen sind in Tabelle 2.1 getrennt nach Abfallart bzw. Fixierungsmittel wiedergegeben.

Tabelle 2.1: Chemische Bedingungen in den Abfallgebänden des Endlagers Konrad

Abfallart \ Fixierungsmittel	Zement			Polystyrol			Bitumen			keine		
	pH	Eh	%H <sub>2</sub> O	pH	Eh	%H <sub>2</sub> O	pH	Eh	%H <sub>2</sub> O	pH	Eh	%H <sub>2</sub> O
Kugelharze	12-14	neg.	+50/6	7	neg.	+50/0	7	neg.	+50/2	7	neg.	+30/-
Pulverharze	12-14	neg.	+50/6	7	neg.	+50/0	7	neg.	+50/2	7	neg.	+30/-
Verdampferkonzentrate	12-14	neg.	* 2/6	7	neg.	* 2/0	7	neg.	* 2/2	5-9	neg.	*15/-
Filterschlämme	12-14	neg.	* 2/6	7	neg.	* 2/0	7	neg.	* 2/2	6-8	neg.	*10/-
Feste aktiv./kontam. Teile	12-14	neg.	* 0/6	7	neg.	* 0/0	7	neg.	* 0/2	-	-	* 0/-

Aeusserer Bedingungen: Temperatur: 50-60 °C (geothermische Tiefenstufe)

Druck: 1 atm (vor dem Zutritt von Tiefen-wässern)

Ionenstärke: hoch

\* bedeutet: Wassergehalt der Abfallart/Wassergehalt der Fixierungsmittel

Die Wasserstoffionenkonzentration (pH) in den Gebinden wird bei einem mittleren Abfall zu Fixierungsmittelverhältnis von 35:65 zur Hauptsache von der Art der Abfallverfestigung bestimmt. Bei den organischen Fixierungsmitteln wie Polystrol oder Bitumen liegt der pH deshalb im neutralen Bereich, bei Zementverfestigung sind stark alkalische Verhältnisse zu erwarten. Das Redoxpotential  $E_h$  wird sich nach [56] im negativen Bereich bewegen (-0.1 bis -0.3 V), d.h. messbare Mengen an im Porenwasser gelöstem Sauerstoff werden in den Gebinden nicht auftreten. Die Studie geht im weiteren davon aus, dass die Ionenstärke im Porenwasser hoch sein wird.

Im den endzulagernden Abfallgebinden wird eine ganze Reihe von Radionukliden enthalten sein. Bisher haben stichprobenweise durchgeführte Berechnungen der akkumulierten Strahlenenergiedosen durch EWI ergeben, dass diese sehr stark Abfallartenabhängig sind und daher jede Abfallsorte für sich betrachtet werden muss.

### 3. CHEMOTOXISCHE VERBINDUNGEN IM ENDLAGER

Nachstehend ist, in acht Verbindungsklassen unterteilt, eine Aufstellung jener chemischen Verbindungen wiedergegeben, die in dieser Studie untersucht werden. Die Zuordnung zu den jeweiligen Klassen erfolgte aufgrund von Ähnlichkeiten der Verbindungen bezüglich Struktur und Eigenschaften.

Tabelle 3.1: Liste bekannter organischer ökotoxischer Problemstoffe datiert vom 18. Juli 1987 (gemäss Vereinbarung mit PTB)

#### Klasse 1: Alizyklische und aliphatische Verbindungen

Hexachlorcyclohexan  
Aldrin  
Chlordan  
Dieldrin  
Endrin  
Heptachlor  
Telodrin  
Stroban  
Toxaphen  
Mirex  
Kelevan  
Kepone  
Halogenierte Kohlenwasserstoffe

#### Klasse 2: Halogenierte Benzole und Phenyl-derivate

Hexachlorbenzol  
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 Diphenyläther

Klasse 6: Heterozyklische Verbindungen

Halogenierte Dibenzodioxine

Halogenierte Dibenzofurane

Klasse 7: Komplexbildner

EDTA

NTA

Zitronensäure

Oxalsäure

Weinsäure

Harnstoff

Klasse 8: Tenside

Fettaminäthoxylat ( $C_{16}$  -  $C_{18}$ , Oelsäuretyp)

Fettalkoholäthoxylat ( $C_{16}$  -  $C_{18}$ , Oelsäuretyp)

Alkylsulfonat

Nonylphenolpolyäthoxylat

Diäthylenglykolmonobutyläther

Aethylendiaminpropylenoxid (Blockpolymerisat)

Quaternäre Ammoniumverbindungen

#### 4. AUSWAHL VON TYPISCHEN KLASSENVERTRETERN JEDER STOFFKLASSE

##### 4.1. Alizyklische und aliphatische Verbindungen

- a. Hexachlorcyclohexan (Lindan)
  
- b. Aldrin  
Dieldrin  
Endrin
  
- c. Chlordan  
Heptachlor  
Telodrin
  
- d. Mirex  
Kelevan  
Kepone
  
- e. Stroban  
Toxaphen
  
- f. Halogenierte Kohlenwasserstoffe

Wie im Titel angedeutet fallen zwei Haupttypen von Verbindungen in diese Klasse, nämlich die alizyklischen halogenierten Verbindungen (a. - e.) und die Gruppe der halogenierten Kohlenwasserstoffe (f.). Die Bezeichnung dieser letzten Klasse ist zu unbestimmt und die Zahl der für eine Untersuchung in Frage kommenden Verbindungen derart gross, dass auf die Wahl eines typischen Klassenvertreters verzichtet wurde. Auf den Abbau der halogenierten KW's wird in Kapitel 7.1.5 summarisch eingegangen.

Auf der anderen Seite ist die Gruppe der alizyklischen Verbindungen eindeutig definiert und lässt sich in obige fünf Untergruppen (a. - e.) gliedern. Die Molekularstrukturen der Verbindungen können Figur A1 im Anhang entnommen werden.

Die erste Untergruppe (a.) besteht nur aus dem als Pestizid unter dem Namen Lindan bekannt gewordenen  $\gamma$ -Isomer von Hexachlorcyclohexan. Die zweite und die dritte Untergruppe (b. bzw. c.) sind sich insofern sehr ähnlich als das Molekülgrundgerüst der Verbindungen aus demselben chlorierten Norbornen-Kern besteht, welcher aus Hexachlorcyclopentadien mittels einer Diels-Alder Reaktion erhalten werden kann. Unterschiede bestehen beim Rest der Moleküle. Bei Aldrin, Dieldrin und Endrin ist ein sechsteiliger, bei Chlordan, Heptachlor und Telodrin dagegen nur ein fünfteiliger Kohlenstoffring an dieses Grundgerüst gebunden.

Das besondere Merkmal der vierten Untergruppe (d.) ist das zu einer schachtelähnlichen Struktur "verschweisste" substituierte Pentacyclododecan.

Die letzte Untergruppe (e.) umfasst die Verbindungen Toxaphen und Strobilan. Es handelt sich dabei um Mischprodukte, die bei der Polychlorierung von doppelzyklischen Terpenen entstehen. Dabei gilt es zu beachten, dass die nicht näher definierbare Struktur dieser Verbindungen - Toxaphen allein besteht aus 175 polychlorierten Derivaten von Camphen - eine Bestimmung von Radiolyseprodukten praktisch verunmöglicht. Radiochemische Reaktionen dieser Verbindungen müssen von den Reaktionseigenschaften der übrigen Klassenvertreter abgeleitet werden.

#### 4.2. Halogenierte Benzole und Phenylderivate

Hexachlorbenzol

Polychlorierte Biphenyle (PCB's)

Andere halogenierte Biphenyle

Halogenierte Terphenyle

Diese Verbindungsklasse umfasst eine grosse Zahl von halogenierten Aromaten. Die Molekularstrukturen der Verbindungen können Figur A2 im Anhang entnommen werden.



Die Wahl des repräsentativen Klassenvertreeters fiel auf die polychlorierten Biphenyle. PCB's besitzen die für die ganze Verbindungsklasse typischen Kohlenstoffbindungen zwischen den aromatischen Ringen und Kohlenstoff-Chlorbindungen. Da in neuerer Zeit in der Fachwelt grosse Bedenken gegen den Gebrauch von PCB's geäussert werden, steht in der Literatur einiges Datenmaterial zur Verfügung. Das Verhalten der restlichen Verbindungen in dieser Klasse wird aus den Erkenntnissen über das Verhalten der PCB's abgeleitet werden.

#### 4.3. Halogenierte Derivate von Diphenylmethan

DDT und seine Abbauprodukte DDE und DDD  
Methoxychlor  
Dicofol  
Perthane

Die Molekularstrukturen obiger Verbindungen sind in Figur A3 im Anhang enthalten. Als Vertreter für die ganze Kategorie wurde DDT gewählt, insbesondere weil es einst als Insektizid weltweit im Gebrauch gestanden hatte. In der Zwischenzeit ist der Gebrauch von DDT verboten worden. Es handelt sich wie bei den PCB's um eine vielstudierte Verbindung.

DDD und DDE sind Abbauprodukte von DDT und in Spurenkonzentrationen ebenfalls verbreitet. Die Strukturen der übrigen drei Stoffklassenvertreter sind denjenigen von DDT ähnlich. Radiochemische Transformationen dieser Verbindungen können vom Verhalten von DDT hergeleitet werden.

#### 4.4. Anellierte Aromaten

Halogenierte Naphthaline  
Polykondensierte Aromaten (PAK mit 4 und mehr Ringen)

In dieser Kategorie sind zwei Typen von Verbindungen zusammengefasst, ihre Strukturen können Figur A4 im Anhang entnommen werden.

Die halogenierten Naphthaline umfassen eine Vielzahl von Verbindungen. Die monochlorsubstituierte Verbindung  $\alpha$ -Chlornaphthalin wurde als repräsentatives Beispiel gewählt. Die Studie geht von der Annahme aus, dass sich auch stärker halogenierte Naphthaline zumindest ähnlich wie Chlornaphthaline verhalten sollten.

Die polykondensierten Aromaten bilden die zweite Gruppe von Verbindungen dieser Stoffklasse. Auch diese Gruppe hat sehr viele Vertreter. Die Molekularstrukturen einiger Verbindungen, bestehend aus vier aromatischen Ringen sind in Figur A4 enthalten. Als typischer Vertreter wurde Naphthalen gewählt.

#### 4.5. Halogenierte Phenole und Phenoxyverbindungen

Pentachlorphenol  
Tetrachlorphenol  
Trichlorphenol  
Halogenierte Diphenyläther

Die Molekularstrukturen der Verbindung finden sich in Figur A5 im Anhang. Wiederum sind auch in dieser Stoffklasse zwei verschiedene Typen von Verbindungen zusammengefasst.

Die eine Gruppe umfasst die chlorierten Phenole. Trichlorphenol wird diese Gruppe vertreten. Es existieren zwar mehrere Isomere dieser Verbindung, aber man kann davon ausgehen, dass sich die verschiedenen Trichlorphenole kaum unterschiedlich verhalten. Eine Beschränkung der Bearbeitung auf ein einziges Isomer wäre daher als unnötig restriktiv zu bezeichnen. Der aromatische Ring von Trichlorphenol weist Wasserstoff-, Hydroxid- und Chlor-Kohlenstoffverbindungen auf und müsste deshalb die gewünschte Grundlageninformation zur Beurteilung von Tetra- und Pentachlorphenol liefern können.

Die zweite Gruppe der Stoffklasse betrifft die halogenierten Diphenyläther. Wiederum handelt es sich dabei um eine grosse Zahl von verschiedenen Verbindungen. Die Untersuchungen in dieser Untergruppe konzentrieren sich auf Diphenyläther selbst, da sich die Eigenschaften der halogenierten Vertreter dieser Gruppe aus den Erkenntnissen über halogenierte Ringaromaten anderer Verbindungsklassen ableiten lassen sollten.

#### 4.6. Heterozyklische Verbindungen

Halogenierte Dibenzodioxine

Halogenierte Dibenzofurane

Die Molekularstrukturen der Verbindungen sind in Figur A6 im Anhang wiedergegeben.

Beide Gruppen von Verbindungen weisen sehr viele Vertreter auf, alle sind sich aber in diesem Fall sehr ähnlich. Chlorierte Dibenzofurane werden als Klassenvertreter gewählt und die Erkenntnisse über ihr Verhalten auf die Dibenzodioxine übertragen.

#### 4.7. Komplexbildner

EDTA

NTA

Zitronensäure

Oxalsäure

Weinsäure

Harnstoff

Für die Molekularstrukturen konsultiere man Figur A7.

Die Stoffklasse umfasst eine Vielzahl chemischer Verbindungen. Als erster Vertreter wird Zitronensäure gewählt, weil es sowohl Hydroxyl- als auch Karboxyl-Gruppen besitzt und sich daher eignen dürfte, auch das Verhalten von Oxal- und Weinsäure zu repräsentieren.

Zusätzlich wird auch EDTA als ein Beispiel eines substituierten Amins untersucht. Es ist als Dekontaminationslösung in der Nuklearindustrie weit verbreitet. Aus dem Verhalten von EDTA sollte auch auf das Verhalten von NTA geschlossen werden können.

#### 4.8. Tenside

Fettaminäthoxylat  
Fettalkoholäthoxylat  
Alkylsulfonat  
Nonylphenolpolyäthoxylat  
Diäthylenglykolmonobutyläther  
Aethylendiaminpropylenoxid (Blockpolymerisat)  
quaternäre Ammoniumverbindungen

In diese Kategorie fällt eine sehr grosse Zahl von Verbindungen; die Strukturen einiger typischer Vertreter können aus Figur A8 im Anhang ersehen werden. Bei den Tensiden können grundsätzlich drei verschiedene Arten unterschieden werden:

- i) anionisch
- ii) kationisch
- iii) nichtionisch

Die Moleküle aller drei Arten von Tensiden bestehen aus hydrophoben und hydrophilen Teilen.

Anionische Tenside besitzen eine negativ geladene Gruppe am hydrophilen Ende. Sehr häufig handelt es sich dabei um eine Sulfat- oder Sulfonatgruppe, die in wässriger Lösung ionisiert wird. Dieser ionisierbare Teil ist in der Regel an eine lange Kohlenwasserstoffkette gebunden, welche im Wasser hydrophob reagiert. Als typisches Beispiel lässt sich Alkylsulfonat anführen, dessen Molekül eine aliphatische Kette (z.B. C<sub>16</sub> oder mehr) mit einer Sulfonatgruppe an einem Ende aufweist.

Kationische Detergentien sind den anionischen an sich sehr ähnlich, mit einem entscheidenden Unterschied allerdings: Der ionisierbare Teil des Moleküls trägt eine positive Ladung. Die protonierte Aminogruppe ( $-\text{NH}_3^+$ ) ist ein typisches Beispiel eines positiven Ladungsträgers.

Bei den nichtionischen Tensiden besteht das hydrophile Ende des Moleküls gewöhnlich aus einem Kondensationsprodukt von Äthylenoxid. Daraus entsteht ein Polyäther  $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n$  mit einer Hydroxylgruppe am Ende. Diese langkettigen Polyäther sind wasserlöslich und verhalten sich wie die ionisierbaren Teile der an- resp. kationischen Tensidarten. Die als Aethoxylate bezeichneten Verbindungen sind von nichtionischer Art.

Ein repräsentativer Klassenvertreter wurde nicht ausgewählt, hingegen erstreckte sich die Literatursuche auf allgemein verfügbare Informationen zur Bestrahlung aller drei Sorten von Tensiden.

#### 4.9. Zusammenfassung

Aufgrund der in den bisherigen Ausführungen angestellten Überlegungen wurden folgende Klassenvertreter zur Weiterbearbeitung ausgewählt:

Tabelle 4.1: Liste der zu untersuchenden Verbindungen und eine Aufstellung der gewählten Klassenvertreter

<u>Verbindungsklasse und Verbindungen</u>	<u>Ausgewählte Vertreter</u>
1. Alizyklische und aliphatische Verbindungen	
γ-Hexachlorcyclohexan	γ-Hexachlorcyclohexan
Aldrin	
Dieldrin	
Endrin	
Chlordan	
Heptachlor	Heptachlor
Telodrin	
Stroban	
Toxaphen	
Mirex	Mirex
Kelevan	
Kepone	
Halogenierte Kohlenwasserstoffe	Halogenierte Kohlenwasserstoffe

2. Halogenierte Benzole und Phenylderivate

Hexachlorbenzol	
Polychlorierte Biphenyle	Polychlorierte Biphenyle
Andere halogenierte Biphenyle	
Halogenierte Terphenyle	

3. Halogenierte Derivate von Diphenylmethan

DDT	DDT
DDD	
DDE	
Methoxychlor	
Dicofol	
Perthane	

4. Anellierte Aromaten

Halogenierte Naphthaline	$\alpha$ -Chlornaphthalin
Polykondensierte Aromaten (mit 4 und mehr Ringen)	Naphthacen

5. Halogenierte Phenole und Phenoxyverbindungen

Pentachlorphenol	
Tetrachlorphenol	
Trichlorphenol	Trichlorphenol
Halogenierte Diphenyläther	Diphenyläther

6. Heterozyklische Verbindungen

Halogenierte Dibenzodioxine	
Halogenierte Dibenzofurane	Chloriertes Dibenzofuran

7. Komplexbildner

EDTA	EDTA
NTA	
Zitronensäure	Zitronensäure
Oxalsäure	
Weinsäure	
Harnstoff	

## 8. Tenside

Fettaminäthoxylat	Nichtionisches Tensid
Fettalkoholäthoxylat	
Alkylsulfonat	Anionisches Tensid
Nonylphenolpolyäthoxylat	
Diäthylenglykolmonobutyläther	
Aethylendiaminpropylenoxyd (Blockpolymerisat)	
Quaternäre Ammoniumverbindungen	Kationisches Tensid

## 5. LITERATURSUCHE

Die internationale Fachliteratur wurde auf Informationen zum Abbau der ausgewählten Vertreter der jeweiligen Verbindungsklassen infolge ionisierender Strahlung abgesucht, wobei besonderes Gewicht auf Nuklear- und Chemieliteratur gelegt wurde. Da viele der Verbindungen Insektizide oder sonstige Giftstoffe sind, wurde auch Literatur aus dem Bereich Umweltschutz/verschmutzung beigezogen. Bei der Literatursuche wurden sowohl computergestützte Methoden der Datenabfrage benutzt, als auch Handbücher studiert. Mit Hilfe einer geeigneten Auswahl von Schlüsselwörtern und der logischen Kombination dieser Begriffe wurde gezielt nach Publikationen gesucht, die im Zeitraum von 1948 bis heute auf dem Sachgebiet entstanden sind. Folgende Datenbanksysteme wurden dabei systematisch abgefragt:

- AGRICOLA: National Agricultural Library of the U.S.
- ASFA: Aquatic Sciences and Fisheries Abstracts.  
Sammlung von Daten über Wissenschaft, Technologie und Management von Meer- und Süßwasserökosystemen. 1978 - Gegenwart.
- CA SEARCH: Datengrundlage, welche die bibliographische Information von "Chemical Abstracts" enthält. 1967 - Gegenwart.
- ENVIROLINE: Beinhaltet umweltrelevante Information. 1971 - Gegenwart.
- INIS ATOMINDEX: The International Nuclear Information Service.  
Zusammenfassende Zeitschrift herausgegeben von der IAEA. 1970 - Gegenwart.
- LIFE SCIENCES COLL: Life Sciences Collection.  
Enthält zusammenfassende Information auf dem Gebiet Life Sciences. 1978 - Gegenwart.



- NSA: Nuclear Science Abstracts.  
Zusammenfassung und Sachverzeichnis der internationalen Literatur über Nuklearwissenschaft und Technologie. 1948 - 1976.
- POLLUTION ABSTRACTS: Ein führendes Nachschlagewerk bezüglich Umweltverschmutzung, ihre Ursachen und Abhilfemassnahmen. 1970 - Gegenwart.
- WRA: Water Resources Abstract.  
Material zusammengestellt von mehr als 50 Zentren für Wasserforschung in den USA. 1968 - Gegenwart.

Von vielversprechenden Artikeln wurden Kopien besorgt und in diesen zitierte Sekundärreferenzen auf ihren Nutzen überprüft. Im weiteren wurde auch Literatur, die an der Science Reference Library, London sowie der ETH-Bibliothek, Zürich vorhanden ist, auf relevante Arbeiten zum Thema oder auch Hintergrundinformation überprüft.

## 6. RADIOLYTISCHE UMWANDLUNG ORGANISCHER VERBINDUNGEN

In diesem Kapitel werden einige allgemeine Aspekte des radiolytischen Abbaus von organischen Verbindungen behandelt und auf die mit den in Kapitel 2 diskutierten Rahmenbedingungen verbundenen Implikationen für die Studie näher eingegangen.

### 6.1. Bedingungen in den Abfallgebinden

Der physikalisch-chemische Zustand einer organischen Verbindung im Abfall hängt einerseits von den Eigenschaften dieser Verbindung ab, ist andererseits aber auch beeinflusst von der Konzentration der Verbindung im Abfall und den Verhältnissen im Endlager Konrad. Aus den Angaben von Tabelle 2.1 kann entnommen werden, dass beispielsweise die Wassergehalte oder die pH-Verhältnisse in den Gebinden je nach Fixierungsmittel recht unterschiedlich sein können. Die Studie geht daher von der Annahme aus, dass gut wasserlösliche Verbindungen sich bis zum Erreichen des Löslichkeitsgleichgewichts im vorhandenen Porenwasser von beispielsweise bituminierten oder in Polystyrol eingebundenen radioaktiven Abfällen lösen werden, während schlechter lösliche oder praktisch wasserunlösliche Verbindungen entweder in ihrem organisch festen oder flüssigen Zustand (Schmelzpunktabhängig) vorliegen.

Dies hat zur Folge, dass zur Beschreibung der Vorgänge in den Gebinden Radiolysedaten einer Verbindung für die folgenden Zustände vorliegen sollten:

Tabelle 6.1: Mögliche Phasenzustände der chemotoxischen Verbindungen

Fixierungsmittel	Zustand der organischen Verbindung in der Abfallmatrix
Zement	gelöst (pH = 12-14); fest; flüssig
Polystyrol/Bitumen	gelöst (pH = 7); fest; flüssig

Aus der Aufstellung in Tabelle 6.1 geht hervor, dass der radiolytische Abbau einer organischen Verbindung im ungünstigsten Fall für die folgenden drei Zustände bekannt sein müsste (unter Vernachlässigung einer eventuellen pH-Abhängigkeit von Radiolysereaktionen):

- i) wässrige Lösung (pH = 7 und 12-14)
- ii) flüssige organische Phase
- iii) feste organische Phase

Bei Anwesenheit von grösseren Mengen von Tensid in Lösung besteht die Möglichkeit von Mizellenbildung. Mizellen sind kolloidale Koagulate von Tensidmolekülen mit einer geladenen Oberfläche. Der Effekt solcher Mizellenbildung auf die Radiochemie einer organischen Verbindung wird diskutiert (vgl. Kap. 7.8.4).

## 6.2. G-Werte

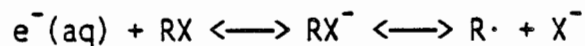
Der G-Wert liefert eine quantitative Beziehung zwischen absorbierter Strahlung und strahlenchemischer Umwandlung eines Stoffes, er dient als Mass für die Ausbeute einer strahlenchemischen Reaktion. Der G-Wert ist definiert als Anzahl Äquivalente (Atome, Ionen, Moleküle), die durch eine strahlenchemische Reaktion pro 100 eV Energieabsorption abgebaut, umgewandelt oder gebildet werden.

## 6.3. Primärspezies

Wenn Strahlung ein Medium passiert, findet eine Wechselwirkung der Strahlung mit den Molekülen in diesem Medium statt. Der Weg der Strahlung durch dieses Medium wird in der Fachsprache "Track" genannt. Entlang des Weges durch das Medium entstehen durch die Strahlung angeregte Moleküle. Dieser Anregungsprozess kann zu Ionisierung, Radikalbildung oder Elektronenabgabe führen.

Bei der Bestrahlung von Wasser entstehen eine ganze Reihe von sogenannten Primärspezies wie beispielsweise  $e^-(aq)$ ,  $H\cdot$ ,  $OH\cdot$ ,  $H_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_3O^+$  und andere. Die reaktivsten von diesen sind Hydroxyl(OH)-, Wasserstoffradikale (H) und hydratisierte Elektronen ( $e^-(aq)$ ).

Hydratisierte Elektronen entstehen dann, wenn ein Wassermolekül infolge Bestrahlung ein Elektron abgibt. Das freie Elektron wird von anderen Wassermolekülen umgeben, welche sich um dieses Elektron ausrichten, so dass es zur Hydratation kommt. Das hydratisierte Elektron als chemische Spezies ist ein starkes Reduktionsmittel ( $E^\circ = -2.9 \text{ V}$ ) und reagiert wie ein Nukleophil. Die Reaktion mit einem halogenierten organischen Stoff kann zu dissoziativer Elektronenaufnahme führen:



OH-Radikale verhalten sich chemisch wie Elektrophile. Es finden Additionsreaktionen mit ungesättigten Bindungen statt und sie können Wasserstoff von C-H Bindungen entfernen. OH-Radikale reagieren bevorzugt mit aromatischen Ringen und weniger mit Seitenketten von aromatischen Ringssystemen.

Wasserstoffradikale sind für die Radiochemie von wässrigen Lösungen nur bei tiefen pH-Werten ( $\text{pH} < 3$ ) von Bedeutung und sollten daher eigentlich beim Abbau der organischen Verbindungen keine Rolle spielen, weil sich die Vorgänge in den Gebinden im neutralen bis stark alkalischen Milieu abspielen werden.

In wässriger Lösung werden diese reaktiven Primärspezies mit den organischen Verbindungen reagieren. Dies ist von grosser Bedeutung für die Bestimmung der Art der entstehenden Reaktionsprodukte, da gerade bei sehr geringen Konzentrationen einer Verbindung im Porenwasser eine direkte Wirkung der Bestrahlung auf die Verbindung eher unwahrscheinlich ist. In diesem Fall erfolgt der Abbau bevorzugt über die erwähnten Intermediärprodukte der Wasserradiolyse. Dies führt dazu, dass in wässriger Lösung eine Konzentrationsabhängigkeit der G-Werte existiert. So ist bei sehr tiefer Konzentration einer Verbindung die Wahrscheinlichkeit sehr klein, dass diese infolge direkter Anregung durch Strahlung abgebaut wird. Aber auch die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion mit den Radiolyseprodukten von

Wasser sinkt mit der Abnahme der Konzentration, weil diese reaktiven Primärspezies bevorzugt wieder mit sich selbst reagieren und damit inaktiviert werden.

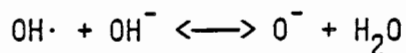
In organischer Phase laufen die Prozesse ähnlich wie in wässriger Lösung ab. Allerdings findet vermehrt Rekombination von ionisierten Reaktionsprodukten statt, weil die Dielektrizitätskonstanten der meisten organischen Flüssigkeiten tiefer sind als diejenige von Wasser und die Coulombkräfte weiter reichen. Ueberdies können organische Moleküle relativ stabil in angeregtem Zustand verharren, ohne dass dies zu Dissoziation führen muss. Es ist deshalb ausserordentlich schwierig, allgemeingültige Regeln der Radiolyse für organische Lösungen zu finden, weil die Art der Reaktionsprodukte sehr stark abhängig ist von den Eigenschaften jeder einzelnen Lösung.

Die Wirkung von Bestrahlung für organische Feststoffe ist mit derjenigen für organische Lösungen vergleichbar, die gegenüber dem flüssigen Zustand erhöhte Dichte hat jedoch zwei Auswirkungen. Erstens führt die Nähe der Moleküle im Kristallgitter eher zu Deaktivierung von angeregten Molekülen oder zu rascher Rekombination von Dissoziationsprodukten. Zweitens ist der Weg der ionisierenden Strahlung umgekehrt proportional zur Dichte des Mediums, so dass der "Track" in einem Kristallgitter kürzer ist als in der flüssigen Phase. Damit erlangen Reaktionen mit Radikalen, Elektronen und Kationen innerhalb dem "Track" der Strahlung erhöhte Bedeutung.

Generell existiert eine Tendenz zu geringeren Abbauraten in fester organischer Phase als in organischer Lösung.

#### 6.4. Der Effekt des pH

In wässriger Lösung ist der pH-Effekt auf die Produktion von Primärspezies vernachlässigbar zwischen  $\text{pH} = 3$  und  $14$  [2]. Die H-Radikalchemie wird erst bei Wasserstoffionenkonzentrationen unter  $\text{pH} = 3$  wichtig und ist daher für diese Studie weiter nicht von Bedeutung. Es existiert allerdings noch ein zweiter pH-Effekt, indem nämlich der Hydroxylradikal deprotoniert werden kann:



Bei hohem pH liegt das Gleichgewicht der Reaktion ganz auf der rechten Seite;  $\text{O}^-$  ist weniger elektrophil als  $\text{OH}\cdot$  und reagiert entsprechend auch langsamer. Wird in einem System, in welchem OH-Radikale eine wichtige Rolle spielen, der pH angehoben, so führt dies zu geringeren Reaktionsraten.

In organischen Lösungen führt eine pH-Erhöhung zu einer höheren OH-Radikalkonzentration. Für organische Feststoffe besteht selbstverständlich kein pH-Effekt.

#### 6.5. Effekt der Ionenstärke

In Lösungen mit sehr hohen pH-Werten wird die Ionenstärke hoch sein. Es ist möglich, dass diese Ionen einen gewissen Einfluss auf radiolytische Umwandlungsprozesse haben könnten, die genaue Wirkung ist aber unsicher. G-Werte in Lösungen von hoher Ionenstärke könnten reduziert sein gegenüber solchen von Lösungen geringerer Ionenstärke.

#### 6.6. Der Effekt von LET (Linear Energy Transfer)

LET ist ein Maß für die Energieverlustrate der Strahlung pro Einheitslänge des Strahlungsweges ("Track") und er beschreibt daher die Rate, mit welcher Ionisierungsenergie ans absorbierende Medium abgegeben wird. Je höher LET ist, desto mehr Ionisierungs- oder Anregungsereignisse passieren entlang des Weges und desto mehr reaktive Spezies werden gebildet. Diese radiolytisch entstandenen Spezies entfernen sich infolge Diffusion vom Strahlungsweg und können dann mit anderen Molekülen in Kontakt treten und reagieren. Bei hohem LET, d.h. wenn die Energie innerhalb kurzer Distanz abgegeben wird, entstehen auf kleinem Raum sehr viele Radikale oder Ionen, welche dann die Tendenz haben, zu rekombinieren und sich dadurch wieder deaktivieren. Dies führt dazu, dass von einem "Track" mit hohem

LET weniger reaktive Spezies und mehr molekulare Produkte wegdiffundieren als bei einem tiefen LET-Track.

Alphastrahlung besitzt einen hohen linearen Energietransfer ( $\sim 100 - 200$  eV/nm), während der LET für Beta- und Gammastrahlung relativ klein ist ( $\sim 0.2$  eV/nm). Dies hat zur Folge, dass von den beiden "Strahlungsarten" ausgelöste Reaktionen in festen Phasen oder in Lösungen nicht gleiche Ausbeuten haben können. In reinem Wasser beispielsweise findet man im Experiment im Falle von  $\alpha$ -Strahlung wesentlich geringere Mengen an hydratisierten Elektronen oder Hydroxylradikalen, welche für Reaktionen mit organischen Verbindungen zur Verfügung stehen, als für  $\beta/\gamma$ -Strahlung. Tabelle 6.2 zeigt den Zusammenhang zwischen LET und der Bildung von Radiolyseprodukten von Wasser.

Tabelle 6.2: Zusammenhang zwischen LET und der Ausbeute an Radiolyseprodukten in Wasser [2]

LET (eV/nm)	$-H_2O$	$e^-(aq)$	$OH^\cdot$	$H^\cdot$	$H_2$	$H_2O_2$	$HO_2$
0.23	4.08	<u>2.63</u>	<u>2.72</u>	0.55	0.45	0.68	0.008
12.3	3.46	1.48	1.78	0.62	0.68	0.84	
61.0	3.01	0.72	0.91	0.42	0.96	1.00	0.05
108.0	2.84	<u>0.42</u>	<u>0.54</u>	0.27	1.11	1.08	0.07

Demnach beobachtet man für  $\alpha$ -Strahlung um einen Faktor fünf kleinere Konzentrationen von Hydroxylradikalen bzw. hydratisierten Elektronen als im Falle von  $\beta/\gamma$ -Strahlung. Gleichzeitig nimmt zwar gemäss obiger Tabelle die Konzentration von  $H_2O_2$  mit steigendem LET zu, führt aber nur knapp zu einer Verdoppelung der Konzentration.  $H_2O_2$  ist als Oxidationsmittel nicht annähernd so reaktiv wie Hydroxylradikale.

In dieser Arbeit wird deshalb für Radiolyse in wässriger Lösung angenommen, dass G-Werte für organische Verbindungen, die von Reaktionen mit hohem LET resultierten, um den erwähnten Faktor fünf tiefer liegen im Vergleich zu ähnlichen Reaktionen, die jedoch mittels tiefer LET-Strahlung erhalten worden waren. Auf den Effekt von LET wird nachfolgend im Kapitel 7.7.1 nochmals eingegangen.

In reinen organischen Flüssigkeiten oder Feststoffen bewirkt radioaktive Strahlung wie in wässriger Lösung ebenfalls die Anregung von Molekülen. Die Eigenschaften von organischen Substanzen führt jedoch in Track-Nähe zu verstärkter Rekombination von dissoziierten Spezies. Im weiteren sind die Moleküle selbst sehr viel komplexer und es entstehen daraus eine viel grössere Vielfalt von Reaktionsprodukten. Die Erhöhung von LET bringt, wie bei Wasser, eine Konzentrationszunahme dieser Spezies in Track-Nähe.

Anders als im Falle von wässrigen Lösungen scheint allerdings kein einfacher Effekt wie etwa die Reduktion der OH-Radikalbildung zu bestehen, welcher dazu benützt werden könnte, Daten zu korrelieren, die mit verschiedenen Strahlungsarten ermittelt wurden.

Organisch feste oder flüssige Verbindungen verhalten sich bezüglich ihrer Anfangsreaktionen nicht sehr unterschiedlich, infolge der Unterschiede in bezug auf die Molekülabstände und deren Mobilität können jedoch verschiedene Reaktionsprodukte entstehen.



## 7. ABBAUMECHANISMEN UND ABBAUPRODUKTE

Das Kapitel enthält die den Autoren aus der Fachliteratur zugänglichen Ergebnisse von Bestrahlungsexperimenten in bezug auf Abbaumechanismen und Reaktionsprodukte der untersuchten Klassenvertreter. G-Werte für den Abbau der ausgewählten Verbindungen sind in Molekülen pro 100 eV gegeben.

### 7.1. Alizyklische und aliphatische Verbindungen

#### 7.1.1 Hexachlorcyclohexan

Es existieren neun Stereoisomere von 1, 2, 3, 4, 5, 6 - Hexachlorcyclohexan. Das  $\gamma$ -Isomer, besser bekannt unter der Bezeichnung Lindan, ist bei weitem die toxischste Verbindung. Am meisten Angaben liegen zum Verhalten von Lindan vor, es existieren auch einige Informationen zu  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  und  $\epsilon$  - Hexachlorcyclohexan [3-7].

Die Wasserlöslichkeit von Hexachlorcyclohexan ist ziemlich gering (10 ppm bei 20°C), es löst sich jedoch in einer ganzen Reihe von organischen Lösungsmitteln. Dementsprechend wurden auch nur Bestrahlungsexperimente entweder mit der festen Phase oder in organischer Lösung durchgeführt.

Ueber den Abbau von Hexachlorcyclohexan in festem Zustand liegen zwei Arbeiten vor. In der ersten lagen die akkumulierten Energiedosen (Co-60 Quelle) bei 100 Mrad [3]. Die  $\alpha$ ,  $\beta$ - und  $\delta$ -Isomere neigten dabei nur zu unbedeutender Zersetzung, während das  $\gamma$ -Isomer reaktiver war und als Hauptprodukt der Reaktion das  $\alpha$ -Isomer entstand. Als Nebenprodukte wurden auch Pentachlorcyclohexan ( $C_6H_7Cl_5$ ) und das  $\delta$ -Isomer identifiziert. G-Werte sind in [3] nicht angeführt und lassen sich aus den im Artikel enthaltenen Daten nicht berechnen.

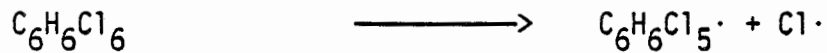
Die zweite Arbeit [6] befasst sich ebenfalls mit der Bestrahlung von festem  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan (1 MeV Elektronen). Der LET von Elektronen obengenannter Energie ist mit demjenigen einer Co-60  $\gamma$ -Quelle durchaus vergleichbar, so dass man erwarten dürfte, dass auch die Effekte der Bestrahlung auf Hexachlorcyclohexan vergleichbar sein sollten. In der Arbeit ist der Abbau für Energiedosen zwischen 100 und 2400 Mrad untersucht worden, wobei die geringere Stabilität des  $\gamma$ -Isomers (Lindan) das auffälligste Merkmal darstellt. Als wichtigste Reaktionsprodukte wurden Pentachlorcyclohexan ( $C_6H_5Cl_5$ ) und verschiedene chlorierte Benzole (1, 2, 4, 5 - Tetrachlorbenzol; 1, 2, 3, 4 - Tetrachlorbenzol; 1, 2, 4 - Trichlorbenzol) identifiziert. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ist also etwas anders als diejenige in der Arbeit von [3]. Im übrigen wurden auch Isomerisierungsprodukte, HCl,  $Cl_2$  und  $H_2$  nachgewiesen. Die G-Werte für die Zersetzung von festem Hexachlorcyclohexan mit Elektronen lauten wie folgt:

Tabelle 7.1: Radiolytischer Abbau von festem Hexachlorcyclohexan mittels Elektronenbestrahlung (1000 Mrad, 11 Mrad/min) nach [6]

Hexachlorcyclohexan Isomere	G-Wert (Moleküle / 100 eV)
$\alpha$	1.1
$\beta$	0.87
$\gamma$	1.9

Es lässt sich postulieren, dass festes Hexachlorcyclohexan über einen freien Radikalmechanismus reagiert, bei dem sowohl H- und Cl-Abspaltung als auch -Addition involviert sind:

a) Bildung von Pentachlorcyclohexen [6]:



oder



Pentachlorcyclohexen

b) Bildung von Pentachlorcyclohexan [3]:



Pentachlorcyclohexan

Bei sukzessiver Abspaltung von HCl erhält man  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$  (Trichlorbenzol). Die erste und letzte Verbindung wurde in [6] als Abbauprodukt identifiziert.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4$  ist ein Cyclohexadien mit zwei konjugierten C = C Bindungen. Die HCl-Abspaltung bei Tetrachlorhexadien ist energetisch sehr günstig und führt auf einen  $\text{C}_6$ -Aromatenring. Damit erklärt sich das Fehlen von Cyclohexadien als identifizierbares Abbauprodukt in der Studie von [6].

Tetrachlorbenzol entsteht auf ähnliche Art und Weise, indem 4 Wasserstoff- und 2 Chloratome radiolytisch entfernt werden.

Die unterschiedlichen Stabilitäten von  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan gegen Strahlung erklären sich aus der unterschiedlichen gegenseitigen Anordnung der Chlor- und Wasserstoffatome im Molekül. HCl lässt sich am leichtesten abspalten, wenn die gegenseitige Anordnung von H und Cl trans und diaxial ist [8].

Ueber Gammabestahlung von Hexachlorcyclohexan in n-Hexan und 2-Propanol berichten [3-5]. Die Referenzen [3] und [4] enthalten ausschliesslich Angaben zu Lindan ( $\gamma$ -Isomer). Für Lindan, das bei einer Konzentration von 10'000 ppm in n-Hexan mit 54 Mrad aus einer Co-60 Quelle bestrahlt wurde, ist ein Abbau von 75% nachgewiesen worden. Der daraus berechnete G-Wert beträgt  $G = \sim 0.4$ . In einer 2-Propanol Lösung und einer Dosis von 1 Mrad wurde Lindan stärker zersetzt ( $G = 42$ ) als die  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  oder  $\epsilon$ -Isomere ( $G = 3.4 - 7.4$ ) [3]. Ein grosser Teil der in n-Hexan gefundenen Abbauprodukte bestand aus einem unlöslichen Rest, während als extrahierbare Produkte Hexachlorcyclohexan ( $C_6H_4Cl_6$ ) und Pentachlorcyclohexan ( $C_6H_5Cl_5$ ) nachgewiesen wurden. In der 2-Propanol Lösung wurden Tetrachlorcyclohexan, Pentachlorcyclohexan, HCl und Aceton (entstanden aus 2-Propanol) identifiziert.

Ob diese Erkenntnisse auch für die Bestahlung von Hexachlorcyclohexan in wässriger Lösung relevant und anwendbar sind, ist unsicher. Jedenfalls kann der für 2-Propanol postulierte Mechanismus [3], bei dem eine Kettendechlorierungsreaktion infolge des Verlusts des  $\alpha$ -Wasserstoffatoms des Lösungsmittels und der Reaktion von Hexachlorcyclohexan mit diesem gebildeten H-Radikal ausgelöst wird, in dieser Weise nicht stattfinden. n-Hexan ist als Lösungsmedium weniger reaktiv ( $\sim 0.1/100\text{eV}$ ) als 2-Propanol und es entstehen dementsprechend weniger freie Ionen und Elektronen, und auch weniger Wasserstoffradikale.

Der Abbau von Hexachlorcyclohexan in Wasser müsste eigentlich unter dem Einfluss der sehr reaktiven aquatisierten Elektronen und OH-Radikale eher grösser sein als in n-Hexan.

Obschon die Bestrahlung von festem Hexachlorcyclohexan mit teilweise wesentlich höheren Dosisleistungen und Gesamtdosen durchgeführt wurden als jene, welche im Endlager wahrscheinlich anzutreffen sein werden, besteht kein Grund zur Annahme, dass dies die gefundenen Abbaumechanismen und G-Werte in bedeutendem Masse beeinflussen sollte. Entsprechend wird für den radiolytischen Abbau von festem Hexachlorcyclohexan ein G-Wert von 1 bis 2 angenommen. Die Menge der entstehenden Abbauprodukte lässt sich nicht quantifizieren, qualitativ sind die entstehenden Verbindungen bereits oben erwähnt worden.

Der Abbau von Hexachlorcyclohexan läuft in wässriger Lösung vermutlich rascher ab als in n-Hexan, aber langsamer als in 2-Propanol, für welches eine Kettendechlorierungsreaktion festgestellt worden war. Da für die radiolytische Umsetzung in Wasser keine spezifischen Daten erhältlich sind, wird ein G-Wert  $> 0.4$  angenommen. Die in Wasser zu erwartenden Abbauprodukte sollten jenen vom Abbau von festem Hexachlorcyclohexan ähnlich sein, es ist aber auch möglich, dass zusätzlich hydroxylierte Spezies anzutreffen sein werden.

### 7.1.2 Dieldrin

Das Pestizid Dieldrin weist eine sehr geringe Wasserlöslichkeit von ungefähr 0.2 ppm bei 25°C auf, ist aber in organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Aceton und n-Hexan gut löslich.

Bei der Bestrahlung einer gesättigten wässrigen Lösung von Dieldrin mit einer Co-60 Quelle (Gammastrahlung) betrug der Zersetzungsgrad für eine Dosisleistung von 0.5 Mrad/h ca. 12% (akkumulierte Dosis = 0.7 Mrad), ca. 20% (akkumulierte Dosis = 1.25 Mrad), 65% (bei 4.75 Mrad) und 100% (bei 7 Mrad) [9]. Unter den primären Abbauprodukten waren mono- und dichlorierte Spezies anzutreffen. Mit zunehmender Dosis nimmt im weiteren die Wasserlöslichkeit der Abbauprodukte zu und es entstehen Verbindungen (Molmasse  $< 100$ ), die Hydroxyl- und Carboxylgruppen enthalten. Bei höheren akkumulierten Dosen entstehen auch unlösliche Gels in grösseren Mengen. Allerdings war es infolge der sehr geringen Konzentrationen der einzelnen Verbindungen im Wasser unmöglich, diese zu isolieren und näher zu charakte-

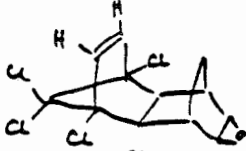
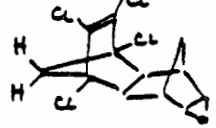
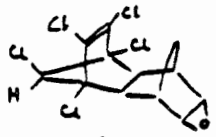
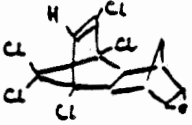
risieren. Für den Abbau von Dieldrin wurde ein G-Wert von  $3.6 \cdot 10^{-5}$  berechnet [9]. Für Dieldrin in mit Sauerstoff gesättigtem Wasser und unter Druck wurde ein G-Wert von  $6.4 \cdot 10^{-5}$  angegeben [9].

Bei der Bestrahlung einer Suspension von Dieldrin in Wasser (20 mg/l) mit 8 Mrad/h wurde innerhalb einer Stunde ein Abbau von 65% erzielt [10]. Dies entspricht einem G-Wert für den Abbau von Dieldrin von  $G = 6 \cdot 10^{-3}$ . Bei 20 mg/l Dieldrin enthält die Lösung fast ausschliesslich ungelöstes Material, d.h. eine Reaktion mit Wasser findet nur an Partikeloberflächen statt. In erster Näherung kann deshalb dieses System das Verhalten unter Strahlungseinwirkung in festem Zustand repräsentieren.

Zur Verbesserung der Identifikationsmöglichkeiten von Abbauprodukten wurden Experimente in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei hohen Dieldrinkonzentrationen durchgeführt [5,9]. Bei Konzentrationen von 5-10 g/l in Aceton oder Hexan als Lösungsmittel und einer Dosis von 54 Mrad wurden hauptsächlich Dehydrochlorierungs- und Dechlorierungsreaktionen festgestellt. Die Dechlorierung verläuft nicht schrittweise, sondern es entstehen viele Abbauprodukte gleichzeitig, wie bei tieferen Dosen von 1 - 7 Mrad bestätigt werden konnte. Dieldrin wird zum Grossteil in hexanunlösliche Polymerisierungsprodukte umgewandelt und die bestrahlten Lösungen wurden sauer infolge der Bildung von HCl. Die nach Extraktion identifizierten Reaktionsprodukte von Experimenten mit Aceton als Lösungsmittel sind nachfolgend in Tabelle 7.2. dargestellt.

Die Dechlorierung läuft wahrscheinlich über C - Cl-Bildungshomolyse gefolgt von einer Wasserstoffabspaltung vom Lösungsmittel ab. Dabei entsteht als Nebenprodukt Salzsäure. Hinweise auf Brückenbildungsreaktionen, wie dies bei der Bestrahlung von Dieldrin mit UV beobachtet wird, gibt es keine, weder für den Abbau in wässriger noch in organischer Lösung. Somit wird für den Abbau von Dieldrin in festem Zustand ein G-Wert von  $6 \cdot 10^{-3}$ , in wässriger Lösung ein solcher von  $4 \cdot 10^{-5}$  angenommen. Der tiefere G-Wert für im Wasser gelöstes Dieldrin lässt sich mit dem "Konzentrationseffekt" erklären; bei den sehr tiefen Konzentrationen von Dieldrin finden kaum Begegnungen zwischen Dieldrinmolekülen und reaktiven Spezies (Radikale) statt. Ueber die in wässriger Lösung erzeugten Mengen an Abbauprodukten liegen keine Angaben vor.

Tabelle 7.2: Bestrahlung von Dieldrin in Aceton mit Co-60 (Ausbeute der Reaktionsprodukte bei einer Dosisleistung von 0.29 Mrad/h und einer Dosis von 54 Mrad)

Molmasse der isolierten Verbindungen	Vorgeschlagene Molekularstruktur	Ausbeute
276 276	Struktur nicht aufgeführt (- 3 Cl) (- 3 Cl)	0.3 %
310	 (- 2 Cl)	1.1 %
310	 (- 2 Cl)	
344	 (- 1 Cl)	13.9 %
344	 (- 1 Cl)	
344	Struktur nicht aufgeführt (- 1 Cl)	1.4 %
378	Dieldrin	25.8 %
	unlöslicher Rest	58.0 %

### 7.1.3 Heptachlor

Daten zur Bestrahlung von Heptachlor konnten weder für eine wässrige Lösung noch für den festen Zustand gefunden werden. Höchstwahrscheinlich besteht aber eine Ähnlichkeit im Verhalten zwischen Heptachlor und Dieldrin (vgl. 7.1.2), wenngleich die C = C Doppelbindung des Kohlenstofffünfrings zu OH-Radikaladdition neigen könnte.

In Hexan fand man für Heptachlor ein ähnliches Abbauverhalten wie für Dieldrin [11]. Bei einer Konzentration von 0.2 ppm und einer Dosis von 2 Mrad betrug der Abbau von Heptachlor 40%, während im Vergleich dazu für Dieldrin bei einer Dosis von 1 Mrad ein Abbau von 25% gefunden wurde.

Die Wasserlöslichkeit von Heptachlor ist mit 0.05 ppm bei 25°C sogar geringer als diejenige von Dieldrin.

Heptachlor kann nicht durch Brückenbildung reagieren, solche Reaktionsprodukte wurden ja auch für Dieldrin nicht gefunden, obschon letzteres auf diese Weise reagieren könnte. Heptachlor dürfte sehr wahrscheinlich Dechlorierungsprodukte mit sehr geringer Ausbeute liefern.

Im Rahmen dieser Studie werden daher für Heptachlor und Dieldrin dieselben G-Werte verwendet, d.h. im festen Zustand beträgt  $G = 6 \cdot 10^{-3}$  und in wässriger Lösung ist der Wert  $G = 4 \cdot 10^{-5}$ .

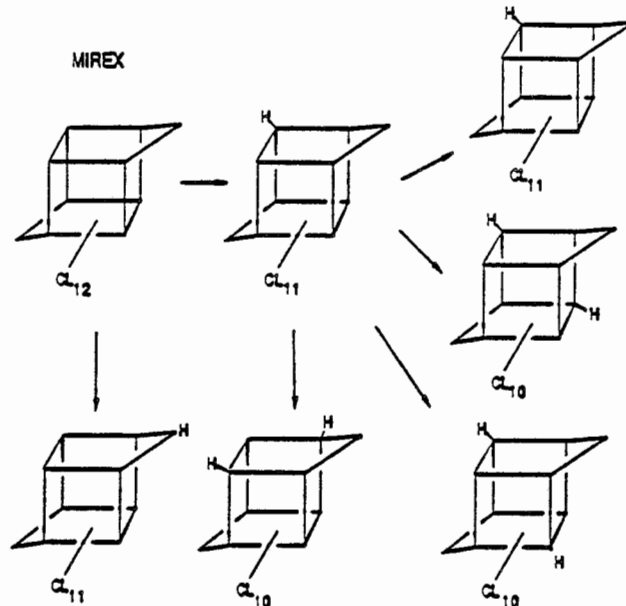
### 7.1.4 Mirex

Bei Untersuchungen über die Aufnahme von Mirex durch Vögel wurden Enteneier homogenisiert, welche 200 ppm Mirex enthielten. Dieses Mirex wurde darauf mit einer Dosisleistung von 1.14 krad/min bis zu einer Gesamtdosis von 4.5 Mrad bestrahlt [12]. Bei einer Dosis von 1-2 Mrad wurde ein Mirexabbau von ca. 10-30% gefunden, wobei ein linearer Zusammenhang bestand zwischen absorbierter Dosis und dem Verlust von Mirex. Der entsprechende G-Wert betrug  $G = 3 \cdot 10^{-2}$ .



Als Reaktionsprodukte entstehen Mono- und Dihydroisomere von Mirex, wobei der Pentacyclododecan Nukleus von Mirex unverändert bestehen bleibt. Ein Reaktionsschema ist in untenstehender Figur 7.3 wiedergegeben, Informationen zur relativen Verteilung der Produktmengen sind nicht erhältlich.

Figur 7.1: Beobachtete Abbauprodukte von Mirex nach Gammabestrahlung von 4.5 Mrad [12]



Die Wasserlöslichkeit von Mirex ist mit 0.01 ppm bei 20°C wie bei den meisten übrigen Verbindungen dieser Klasse sehr gering. Angaben zum Verhalten von Mirex bei Bestrahlung in Wasser konnten nicht gefunden werden, es ist jedoch wahrscheinlich, dass Mirex bei den im Endlager herrschenden reduzierenden Bedingungen über sukzessive Dechlorierungsreaktionen abgebaut wird.

Der G-Wert aus [12] von ca.  $3 \cdot 10^{-2}$  dürfte am ehesten auf Mirex im festen Zustand anwendbar sein, in wässriger Lösung sollte dieser Wert wegen der geringen Wasserlöslichkeit von Mirex noch tiefer liegen (Konzentrations-effekt).

#### 7.1.5 Halogenierte Kohlenwasserstoffe

Aus dieser grossen Gruppe von Verbindungen wurden keine Vertreter zur genaueren Abklärung bezeichnet. Grundsätzlich führt die Bestrahlung dieser Verbindungen zur Bildung von Radikalen infolge Auftrennung der Kohlenstoff-Halogenbindungen. Diese Bindungen lassen sich leichter brechen als Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen, was in diesem Bericht bereits aufgrund der Analyse von Abbauprodukten anderer untersuchter halogener Verbindungen bestätigt werden konnte. Die Bestrahlung von Aethyljodid beispielsweise liefert Aethan, Aethylen und Iod mit einem G-Wert von ca.  $G = 2$  [2]. Die Art der entstehenden Bestrahlungsprodukte von halogenierten Kohlenwasserstoffen ist abhängig von der Struktur jeder einzelnen Verbindung.

Bei der Bestrahlung in wässriger Lösung dürften OH-Radikale Protonen abspalten oder eventuell mit einer Doppelbindung reagieren, während hydratisierte Elektronen infolge dissoziativer Elektronenaufnahme Halogenionen und Alkylradikale bilden sollten.

#### 7.1.6 Uebrigere Verbindungen in dieser Verbindungs-klasse

Da es sich bei Endrin um ein Stereoisomer von Dieldrin handelt, darf man davon ausgehen, dass sich die beiden Verbindungen unter Strahleneinwirkung praktisch gleich verhalten.

Aldrin besitzt anstelle der Epoxidgruppe von Dieldrin eine C = C Doppelbindung, die für Additionsreaktionen relativ leicht zugänglich ist. Bei der Bestrahlung von Aldrin in n-Hexan entsteht vorwiegend ein unlöslicher Rest und Aldrin, welches nicht reagiert hat. Identifizierbare Abbauprodukte umfassen Photoaldrin, einfach dechlorierte Spezies und ein Additionsprodukt mit n-Hexan. In organischen Lösungsmitteln dürfte der Abbau-grad von Aldrin und Dieldrin vergleichbar sein. In wässriger Lösung hingegen darf man davon ausgehen, dass OH-Radikale mit der C = C Bindung von Aldrin reagieren werden. Dies könnte Auswirkungen auf das Ausmass des Abbaus, auf die Löslichkeit der Produkte und entsprechend auf die G-Werte haben; sie lassen sich jedoch im Detail nicht quantifizieren.

Das Verhalten von Heptachlor, Chlordan und Telodrin unter Strahlungseinwirkung sollte sich von jenem von Aldrin und Dieldrin nicht wesentlich unterscheiden.

Bei der Bestrahlung von Kepone und Kelevan sind dieselben Dechlorierungsreaktionen wie bei Mirex zu erwarten. Im weiteren ist damit zu rechnen, dass bei Kelevan die Esterseitenkette abgebaut wird und sich dieses in Kepone umwandeln wird.

Toxaphen und Stroban werden wahrscheinlich ebenfalls mit Dechlorierung auf Strahlungseinwirkung reagieren, eines der Hauptprodukte dürfte ebenfalls HCl sein.

## 7.2. Halogenierte Benzole und Phenyl derivative

### 7.2.1 Polychlorierte Biphenyle (PCB's)

Die Chemie der PCB's ist schon verschiedentlich studiert worden und es liegen Arbeiten über deren Zerstörung in Abwasser mittels Bestrahlung vor. Weil auch PCB's geringe Wasserlöslichkeiten aufweisen - die Löslichkeit ist abhängig vom Chlorierungsgrad und sinkt mit zunehmender Chlorierung - haben sich etliche Studien mit dem Abbau in organischen Lösungsmitteln auseinandergesetzt.

In wässriger Lösung wird 3,4,2'- Trichlorbiphenyl bereits bei einer Dosis von weniger als 1 krad rasch zerstört. Beim Abbau entsteht Chlorid, welches von der Dechlorierung der Aromatenringe zu stammen scheint. Man nimmt daher an, dass OH-Radikale eine Rolle bei diesem Abbauprozess zukommt, weil offensichtlich Abbauprodukte gebildet werden, die besser wasserlöslich sind [15]. Es ist durchaus denkbar, dass es sich bei den Produkten um hydroxylierte Biphenyle handelt. Es ist aber auch möglich, dass ein Mechanismus existiert, mit dem solche Verbindungen in Dibenzofuran umgewandelt werden könnte. Dies konnte allerdings in Sunada's Studie [17], in welcher PCB's mit drei oder fünf Chlorsubstituenten bestrahlt wurden, nicht bestätigt werden. Die Bestrahlung von Kanechlor PCB [8] führte nicht zur Bildung von Biphenyl, 4,4'- Dihydroxybiphenyl und Phe-

nylhydroquinone. Hingegen wurde festgestellt, dass die Toxizität der betrachteten Lösung für Kleinkrebse (striped shrimp) geringer war als jene der unbestrahlten Lösung. Die Abbauraten für PCB in Wasser nach Sunada [17] sind mit den Resultaten von Trump, Merrill et al. [14-17], welche ihre Untersuchungen mit n-Hexan durchgeführt haben, vergleichbar. Dies scheint auf eine unvollständige Lösung der PCB's hinzuweisen, womit der Angriff der Hydroxylradikale erschwert werden dürfte. PCB läge demnach als organisch feste Phase vor und hydroxylierte Produkte sollten nicht gebildet werden.

Da also die besser wasserlöslichen Verbindungen mit grosser Wahrscheinlichkeit hydroxyliert werden, ist es denkbar, dass sie sich ähnlich wie 4-Chlorkresol verhalten. 4-Chlorkresol wird sehr rasch zu nichtaromatischen Spezies wie Ameisen-, Essig- und Oxalsäure, Glyoxal, Mesoxalsäurealdehyd und Mesoxalsäure abgebaut [19]. 4-Chlorkresol war allerdings unter oxidativen Bedingungen bestrahlt worden, die anaeroben Verhältnisse im Endlager könnten die Bildung solcher Abbauprodukte von PCB's verhindern. Die Erkenntnis, dass die Bestrahlungsprodukte von Aromatenringen mit vielen Chlorsubstituenten polyhydroxylierte Verbindungen sein könnten, ist von Bedeutung. Es ist möglich, dass bei der Radiolyse gebildetes Peroxid zu oxidativer Ringöffnung zwischen nebeneinanderliegenden Hydroxylgruppen und somit zu Produkten führt, wie sie in diesem Abschnitt bereits beschrieben worden sind.

G-Werte für den Abbau von PCB's in Wasser liegen bei  $G = 0.13$  für eine Strahlendosis von etwa 1 Mrad Gammastrahlung. Die geringe Wasserlöslichkeit und die dementsprechend eingeschränkte Möglichkeit, auf reaktive Spezies für eine Reaktion zu treffen, führen zu diesem niedrigen Wert.

Da PCB's ganz allgemein Verbindungen mit geringen Wasserlöslichkeiten sind, ist es bei Vorliegen von grossen Mengen wahrscheinlich, dass sie entweder in organisch festem oder flüssigem Zustand auftreten werden. Die Schmelzpunkte verschiedener PCB's reichen von  $34^{\circ}\text{C}$  bis  $180^{\circ}\text{C}$ , d.h. ohne nähere Bezeichnung der Verbindungen lässt sich der Phasenzustand im Temperaturbereich zwischen  $50 - 60^{\circ}\text{C}$  nicht ohne weiteres definieren.

Daten zur Bestrahlung von reinem PCB in festem oder flüssigem Zustand konnten nicht gefunden werden. Es liegen einige Arbeiten vor zur Bestrahlung von PCB's in organischer Lösung, mit Hilfe welcher die Stabilität von PCB's gegen Bestrahlung in Abwesenheit der Wasserradiolyseprodukte abgeschätzt werden kann. PCB's sind in organischer Lösung stabiler gegen Strahlung als in wässriger Lösung [14-16]. In einer n-Hexanlösung (4 ppm) beispielsweise wurde ein G-Wert von  $G = 0.008$  beobachtet. Solch niedrige Konzentrationen in Lösung sind allerdings weder repräsentativ für den festen noch für den flüssigen Zustand. Bei Konzentrationen von 0.3 % in Isopropanol- und n-Hexanlösungen wurden G-Werte von 1.0 gefunden [20]. In einer alkalischen Isopropanollösung betragen die G-Werte über 100 infolge einer Kettendechlorierungsreaktion [20].

Da Chlorid bei der Bestrahlung von PCB's als Bestrahlungsprodukt in quantitativen Mengen gefunden wird, ist in einem ersten Reaktionsschritt eine Umwandlung der PCB's zu Biphenyl wahrscheinlich [21]. Die Reaktion von PCB's in Hexan ist mit der Reaktion von reinen PCB's (fest oder flüssig) eher vergleichbar als Reaktionen mit Isopropanol, weil Hexan das weniger polare Lösungsmittel ist und bei der Bestrahlung weniger aquatisierte Elektronen gebildet werden. Für die Dechlorierung von PCB in festem Zustand erwartet man G-Werte, die niedriger sind als in organischer Lösung, weil Rekombination von reaktiven Spezies eher möglich und die Mobilität solcher Spezies eingeschränkt ist.

Unter dem Einfluss von  $\alpha$ -Strahlung wurden für den Abbau des ersten Zwischenproduktes, Biphenyl, G-Werte von  $G(H_2) = 0.06$  und  $G(\text{Polymer}) = 0.3$  bestimmt [22]. Dieser Unterschied zwischen  $G(H_2)$  und  $G(\text{Polymer})$ , der theoretisch nicht existieren sollte, kann mit Wasserstoffanlagerung und Ringspaltung erklärt werden. Die gebildeten Polymere bestehen zur Hauptsache aus Quaterphenyl, dem Diphenyldimer. Die Bildung von Wasserstoff und Polymeren ist typisch für Radikaldimerisation in flüssigem Zustand und "cross linking" in organisch festem Zustand. Damit sollte sich das Verhalten von festem kaum vom Verhalten von flüssigem Biphenyl unterscheiden. Sweeney et al. [23] haben jedoch einen Unterschied in den  $G(H_2)$ -Werten von einem Faktor  $\sim 6$  zwischen festem und flüssigem Biphenyl gefunden, wobei der tiefere G-Wert auf festes Biphenyl anzuwenden ist.

Zusammenfassend wird somit der G-Wert für den Abbau von PCB's in einem organischen Medium mit  $G = 1.0$  angenommen. Als erstes Umwandlungsprodukt der Dechlorierungsreaktion entsteht Biphenyl, das unter Strahlungseinwirkung weiter reagiert. Die G-Werte für diesen Biphenylabbau wurden mit  $G = 0.06$  für die Bildung von  $H_2$  und  $G = 0.3$  für die Polymerbildungen angenommen [22]. Als Polymere sollten hauptsächlich Isomere von Quaterphenyl auftreten.

### 7.2.2 Andere Verbindungen in dieser Klasse

Die G-Werte, die für den PCB-Abbau in wässrigem oder organischem Medium abgeleitet wurden, scheinen für eine Uebertragung auf die restlichen Verbindungen dieser Verbindungsklasse durchaus geeignet. Die Dechlorierung von Hexachlorbenzol und der chlorierten Terphenyle sollte rasch ablaufen, zumal letztere den Biphenylen strukturmässig sehr ähnlich sind. Resultate von Experimenten bestätigen, dass die Stabilitäten von Biphenylen und Terphenylen tatsächlich vergleichbar sind [22]. Als Bestrahlungsprodukte von Terphenyl erwartet man Terphenyldimere.

### 7.3. Derivate von Diphenylmethan

#### 7.3.1 DDT

DDT ist in einer grossen Zahl von organischen Lösungsmitteln löslich, seine Wasserlöslichkeit hingegen ist so gering, dass es als praktisch wasserunlöslich bezeichnet werden darf (0.003 ppm bei 25°C). Bestrahlungsexperimente sind dementsprechend in organischen Lösungsmitteln durchgeführt worden.

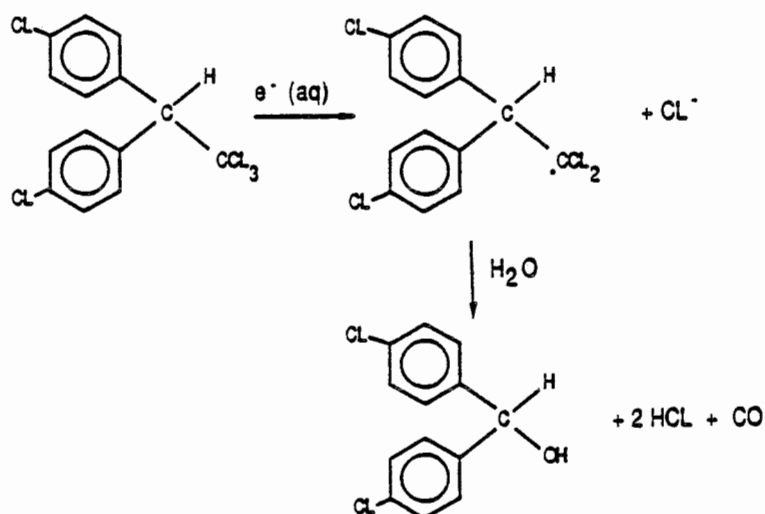
DDT wurde bei einer Konzentration von 5 ppm in einer Hexanlösung mit einer Dosis von 5 Mrad bestrahlt. Es erfuhr dabei eine Konzentrationsabnahme von 75%, für den Reaktionsverlauf wurde eine Reaktion 1. Ordnung postuliert [24]. In einer 2-Propanollösung wurde DDT infolge Dechlorierung in DDD umgewandelt [25, 26]. Die hohen beobachteten G-Werte deuteten auf einen Kettenreaktionsmechanismus mit freien Radikalen hin.

Die Ausbeuten an Reaktionsprodukten stellten sich als dosisleistungsabhängig heraus.

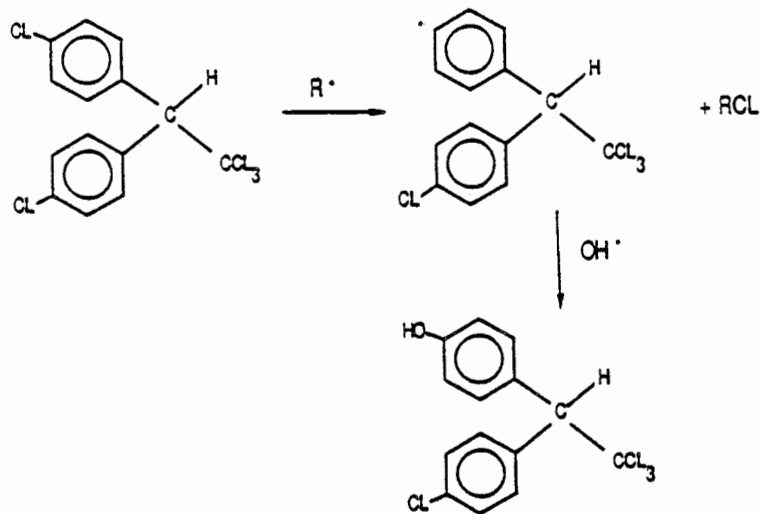
Bei einer Dosisleistung von 1.3 Mrad/h beispielweise betrug  $G(\text{DDD}) = 16$ , bei 0.05 Mrad/h jedoch  $G(\text{DDD}) = 78$ . Die entsprechenden Werte für  $G(\text{HCl})$  waren 25 respektive 81. Dies scheint auf einen Abbruch der Kettenreaktion infolge Rekombination der Radikale hinzuweisen. In Cyclohexan findet auf der anderen Seite kein Kettenreaktionsabbauprozess statt.

Um die Bestrahlungseffekte in wässriger Umgebung abzuklären, wurde mittels Siliziumgel suspendiertes DDT in luftgesättigtem Wasser untersucht [27]. Die Dechlorierung von DDT wird von den Wasserradiolyseprodukten  $e^-(\text{aq})$  und  $\text{OH}\cdot$  initiiert. Bei einer Dosisleistung von 0.1 Mrad/h und einer DDT-Konzentration von  $10^{-5}\text{M}$  betrug der anfänglich G-Werte für die Produktion von Säure (hauptsächlich Salzsäure)  $G = \sim 0.5 - 1.0$ . Mit einer absorbierten Dosis von ca. 0.25 Mrad kann praktisch eine vollständige Dechlorierung erreicht werden. Die Abbauprodukte wurden in der Studie nicht genauer charakterisiert, umfassten aber weder DDD noch DDE. Die Dechlorierung scheint also über den gleichzeitigen Verlust aller drei Chloratome der  $-\text{CCl}_3$  Gruppe abzulaufen. Ein Reaktionsmechanismus wurde nicht gegeben, der G-Wert für die Bildung von Salzsäure deutet jedoch an, dass die Reaktion nicht über einen Kettenmechanismus mit freien Radikalen abläuft. Der Reaktionsverlauf könnte folgendermassen aussehen:

- a) z.B. Radikalangriff durch ein aquatisiertes Elektron, das zur Abspaltung von Chlor vom aliphatischen Teil des Moleküls und anschließender Hydrolyse führt:



b) Radikalangriff auf aromatisches Chlor und Bildung von Hydroxyphenyl



Der weitere Abbau könnte zur Bildung von Carbonyl- oder Carboxylgruppen führen. Gemäss den Daten in [27] beträgt der G-Wert für den DDT-Abbau  $G = \sim 0.05$ , derjenige für die Bildung von HCl  $G(\text{HCl}) = \sim 0.25$ .

Im Endlager wird allfällig vorhandenes DDT praktisch ausschliesslich in fester Form vorliegen (Schmelzpunkt 108.5 °C), d.h. die in organischen Lösungsmitteln bestimmten G-Werte wären eigentlich nicht direkt anwendbar. Die Versuchsbedingungen in Referenz [27] sind aber auf die herrschenden Endlagerbedingungen in etwa übertragbar, so dass für DDT-Abbau der ermittelte G-Wert vor  $G = 0.05$  brauchbar erscheint.

### 7.3.2 Andere Verbindungen dieser Verbindungsklasse

In wässriger Umgebung und in festem Zustand kann man für alle übrigen Verbindungen ein Verhalten ähnlich demjenigen von DDT postulieren, d.h. alle Verbindungen dürften mit Dechlorierung auf die Strahlenwirkung reagieren. Die G-Werte sollten demnach in vergleichbarer Grössenordnung liegen.



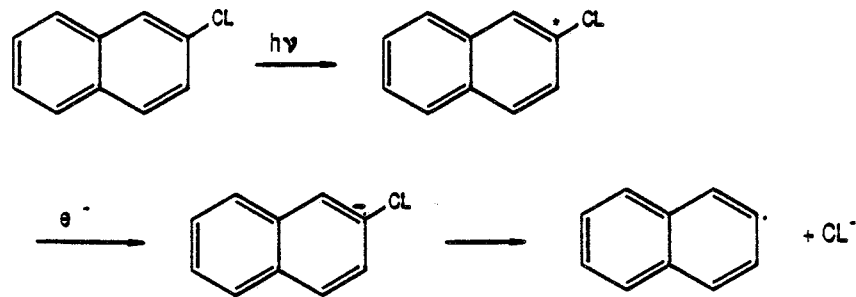
#### 7.4. Anellierte Aromaten

Aus dieser Verbindungsklasse wurden zwei Verbindungen,  $\alpha$ -Chlornaphthalin und Naphthacen zur Bearbeitung ausgewählt.

##### 7.4.1 $\alpha$ -Chlornaphthalin

Sollten polyhalogenierte Naphthaline in grösseren Mengen ins Endlager gelangen, so werden sie dort in organisch fester oder flüssiger Phase auftreten. Angaben über Bestrahlungsexperimente von festem oder flüssigem  $\alpha$ -Chlornaphthalin konnten nicht gefunden werden. Ueber radiolytischen Abbau von  $\alpha$ -Chlornaphthalin in organischen Lösungsmitteln scheinen ebenfalls keine Informationen erhältlich. Hingegen liegen Daten über die Photolyse mit UV vor [28].

Es wird berichtet [28] dass ein angeregtes  $\alpha$ -Chlornaphthalinmolekül ein Chloratom abgeben kann:



Als Elektronendonator kommt  $\alpha$ -Chlornaphthalin in Frage und dieser Mechanismus wurde denn auch für die reine Verbindung beobachtet. Für aromatische Verbindungen ist bekannt, dass eine Beziehung besteht zwischen der empirischen Resonanzenergie (ERE) und der Tendenz zu radiolytischer Umwandlung. Die ERE von Naphthalin beträgt  $256 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Im Vergleich dazu ist die ERE von Diphenyl  $297 \text{ kJ mol}^{-1}$ , diejenige für Benzol aber nur  $151 \text{ kJ mol}^{-1}$  [29]. Dementsprechend darf man die Neigung zu radiolytischer Zersetzung von Biphenyl und Naphthalin als vergleichbar bezeichnen.

Die Daten von [30] bestätigen die Richtigkeit dieser Annahme.  $G(\text{Polymer})$  für die Bildung von Naphthalinpolymeren beträgt 0.65, während  $G(\text{Polymer})$  für Biphenyl 0.3 ist (in beiden Fällen für hohen LET). Wenn also Naphthalin und Biphenyl ähnliches Verhalten zeigen, so könnte dasselbe für halogenierte Naphthaline und PCB's zutreffen. Wendet man deshalb in Analogie den Faktor 2, um den sich die G-Werte von Naphthalin und Biphenyl unterscheiden, auf halogenierte Naphthaline und PCB's an, so lässt sich für die Dechlorierung von chloriertem Naphthalin ein G-Wert von  $G = \sim 2.0$  abschätzen. Der G-Wert von Naphthalin ist  $G = 0.65$  wie bereits oben erwähnt. Als Abbauprodukt treten Polymere und  $H_2$  auf. Dieser G-Wert bezieht sich auf Naphthalin in flüssigem Zustand (Schmelzpunkt  $80.5^\circ\text{C}$ ).  $G(H_2)$  für festes Naphthalin wird mit  $G = 0.001$  angegeben (Co-60 Quelle bei  $25^\circ\text{C}$ ), was als Hinweis verstanden werden kann, dass G-Werte für Naphthalin in festem Zustand im Vergleich zu jenen in flüssigem Zustand reduziert sein werden.

Die Wasserlöslichkeit von  $\alpha$ -Chlornaphthalin ist wahrscheinlich gering, d.h. im ppm-Bereich und damit mit den Löslichkeiten von PCB's vergleichbar. Da über den radiolytischen Abbau von  $\alpha$ -Chlornaphthalin in Wasser keine Information erhältlich ist, müssen Daten aus anderen Studien beigezogen werden.

Der elektrophile Charakter von OH-Radikalen lässt erwarten, dass der an Elektronen reiche Naphthalinnukleus auf einen Radikalangriff anfällig ist. Als Reaktionsprodukte könnten hydroxylierte Naphthaline entstehen. Weil es sich bei diesem Vorgang um den gleichen Mechanismus wie für PCB's in Wasser handelt, darf man annehmen, dass auch die G-Werte für die Umwandlung von halogenierten Naphthalinen nicht allzu unterschiedlich sein sollten.

Wegen der geringen überhaupt möglichen Konzentrationen von  $\alpha$ -Chlornaphthalin in Wasser könnte die Abbaurate nicht so sehr von der Reaktionsgeschwindigkeit mit den OH-Radikalen, sondern vielmehr von der Transportrate dieser Radikale zum  $\alpha$ -Chlornaphthalinmolekül bestimmt werden (transportlimitierte Reaktion). Leicht unterschiedliche Reaktionsraten dieser Verbindungen mit OH-Radikalen sollten aus diesem Grund aus G-Werten, die in stark verdünnten Lösungen ermittelt wurden, nicht ersichtlich sein.

Daher können für den Abbau von halogenierten Naphthalinen in Wasser dieselben G-Werte wie für PCB's verwendet werden.

#### 7.4.2 Naphthacen

Als zweite Verbindung dieser Klasse wurde Naphthacen als Stellvertreter für polykondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe ausgewählt (PAK). Allerdings enthielt die konsultierte Literatur wenig Information über diese Verbindung. Für ein paar andere Mitglieder dieser Klasse liegen hingegen Angaben vor.

Die Wasserlöslichkeit von PAK's ist gering, d.h. sie liegt zwischen 0.5 ppb und 1 ppm [31]. Die Löslichkeit ist zum Teil abhängig von der Anzahl der Aromatenringe; Verbindungen mit vier oder mehr Ringen gehören zur Gruppe der wenig wasserlöslichen Verbindungen. Polykondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe werden im Endlager einerseits als Bestandteil in Bitumen, andererseits als zu entsorgender Abfall auftreten. Bei Auswaschversuchen ("Leaching") von bituminösem Material in Wasserleitungen wurden Konzentrationen von PAK's im Bereich von 300 ng/l festgestellt [32].

Daten zur Bestrahlungsschemie dieser Verbindungen im Wasser existieren nicht. Man darf jedoch annehmen, dass sie sich ähnlich wie andere aromatische Systeme, z.B. Benzol oder Toluol verhalten, mit dem Unterschied, dass sie weniger gut löslich sind. Hydroxylierte Reaktionsprodukte sind zu erwarten, im Rahmen dieser Studie werden sie als wasserunlöslich betrachtet.

Wegen der geringen Wasserlöslichkeiten ist der Phasenzustand, welcher für die Studie von Bedeutung ist, der organische. Die einzigen verfügbaren Angaben zu den PAK's liegen von Abklärungen vor, welche die Anwendungsmöglichkeiten solcher Verbindungen als Reaktorkühlmittel zum Ziel hatten. Die Untersuchungen wurden bei 190°C mit der organisch flüssigen Phase durchgeführt und die Resultate der Studie sehen wie folgt aus:

Tabelle 7.3: Abbau und Polymerbildung (in Prozent) von verschiedenen polykondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Flüssigphase (190°C)

PAK	tiefer LET *		hoher LET *	
	Abbau %	Polymer %	Abbau %	Polymer %
Naphthalin	4	3	18	19
Anthracen	5	5	30	30
Pyren	2	1	18	17
Chrysen	5	0.2	22	18
Triphenylen	1	0	15	14

\* Akkumulierte Strahlendosis: LET tief = 700 Mrads  
LET hoch = 2'100 Mrads

Aus diesen Daten wurden die folgenden G-Werte ermittelt:

Tabelle 7.4: G-Werte für verschiedene PAK's (Bedingungen wie in Tab. 7.3)

PAK	tiefer LET	hoher LET
Naphthalin	0.43	0.65
Anthracen	0.34	0.68
Pyren	0.14	0.41
Chrysen	0.30	0.44
Triphenylen	0.06	0.30

Diese Werte besitzen Gültigkeit für den organisch flüssigen Zustand, in den Gebinden im Endlager jedoch liegen diese Verbindungen höchstwahrscheinlich in organisch fester Phase vor (Schmelzpunkt ca. 150-350 °C). Für den Festzustand erwartet man etwas tiefere G-Werte, so dass die Werte gegebenenfalls um einen Erfahrungswert aus den anderen Klassen zu korrigieren wären. Als Umwandlungsprodukte entstehen überwiegend Polymere, wie aus Tabelle 7.3 ersichtlich ist. Die Art der Polymere wurde nicht näher bezeichnet.

Zusammenfassend werden für diese Verbindungsklassen folgende G-Werte zur Anwendung gelangen:

- Halogenierte Naphthaline: dieselben Werte wie für PCB's
- PAK's: G = 0.3 - 0.45 für hohen LET

#### 7.4.3 Andere Verbindungen dieser Verbindungsklasse

Die übrigen Verbindungen dieser Kategorie werden sich ähnlich den oben beschriebenen verhalten, dieselben G-Werte sollten daher zur Anwendung gelangen.

### 7.5. Halogenierte Benzole und Phenoxyverbindungen

#### 7.5.1 Trichlorphenol

Trichlorphenol ist gut wasserlöslich (bis zu 900 ppm), wobei die Löslichkeit pH abhängig ist. Bei hohem pH liegt Trichlorphenol in ionisierter Form vor, was zu dessen guter Wasserlöslichkeit führt. Man kann deshalb von der Annahme ausgehen, dass diese Verbindung in jedem Fixierungsmittel in der Wasserphase existieren wird.

Verschiedene Studien haben sich mit dem Abbau von Trichlorphenol unter Strahlungseinwirkung befasst [19, 34-37]. Dabei besteht eine generelle Übereinstimmung zwischen den Experimentaldaten, die alle eine Dechlorierung der Chlorphenole voraussagen. Experimente mit 2-, 3- und 4- Chlorphenol in einer anaeroben Lösung haben G-Werte im Bereich von G = 0.5 - 1.2 ergeben. In sauerstoffgesättigter Lösung wurde für 4-Chlorphenol ein G-Wert von G = 2.4 ermittelt [19]. Der G-Wert für Trichlorphenol unter denselben Randbedingungen betrug G = 4.4.

Diese experimentellen Resultate lassen den Schluss zu, dass der Abbau von Trichlorphenol unter anaeroben Bedingungen etwas langsamer verläuft als in sauerstoffgesättigtem Milieu. Der G-Wert müsste im Bereich von  $G = 0.9 - 2.2$  liegen. Eine Gesamtdosis  $> 1$  Mrad sollte für eine vollständige Zerstörung der Chlorphenole in wässriger Lösung ausreichen.

In einer anaeroben Lösung werden Chlorphenole zu hydroxylierten Benzolen (Phenol, Katechol etc.) umgewandelt. Da die Ausbeute an hydroxylierten Benzolen mit steigender Strahlendosis abnimmt, muss man annehmen, dass auch diese Sekundärprodukte weiter abgebaut werden. Nach Angaben von [35] beträgt deren Zerstörung mindestens 50% bei einer Dosis von 1 Mrad. Einzelverbindungen dieser hydroxylierten Verbindungen wurden nicht charakterisiert, deren weiterer Abbau könnte jedoch auf Produkte führen, wie sie bereits vom Abbau von 4-Chlorkresol bekannt sind [19]. Die Liste dieser Abbauprodukte umfasst Ameisen-, Essig- und Oxalsäure, Mesoxalsäurealdehyd, Mesoxal- und Glyoxalsäure.

4-Chlorkresol war allerdings unter oxidierenden Bedingungen bestrahlt worden, während die Anaerobie in den Abfallbehältern zu einer etwas veränderten Zusammensetzung der Degradationsprodukte führen könnte. Die Gleichgewichtskonzentration von radiolytisch erzeugtem Peroxid genügt aber möglicherweise, den Aromatenring zwischen nebeneinander liegenden Hydroxylgruppen zu öffnen.

Angaben über den Abbau von festem oder flüssigem Trichlorphenol konnten nicht gefunden werden. Die Studie geht davon aus, dass dafür kein Bedarf besteht, weil nicht anzunehmen ist, dass chlorierte Phenole in Mengen vorliegen, die über eine mit Wasser gesättigte Lösung hinausgehen. Sollte dies dennoch der Fall sein, so wären die G-Werte für PCB's zu verwenden.

### 7.5.2 Diphenyläther

Diphenyläther in wässriger Lösung ist von Ehrl et al. [38] untersucht worden. Die Wasserlöslichkeit von Diphenyläther beträgt ungefähr 18 ppm und dürfte mit zunehmendem Chlorierungsgrad merklich abnehmen. Bestrahlung scheint zur Hydroxylierung der aromatischen Ringe zu führen. Dies ist ein Hinweis, dass chlorierte Diphenyläther sich ähnlich wie die chlorierten Phenole verhalten könnten. Bei der Bestrahlung mit UV unter anaeroben Bedingungen wurde kein Dibenzofuran gebildet, aber sehr wohl hydroxyliertes Biphenyl. Der Bericht enthält leider keine Angaben über Abbauraten von Diphenyläther und es bleibt daher lediglich, die G-Werte von Trichlorphenol auch für Diphenyläther zu übernehmen. Falls als Reaktionsprodukt hydroxyliertes Biphenyl entsteht, wird sich der Abbaumechanismus von chloriertem Diphenyläther nicht stark von demjenigen von Trichlorphenol und PCB's unterscheiden.

Diphenyläther könnte auch in organisch flüssigem Aggregatzustand auftreten (Schmelzpunkt: 28°C), leider sind Angaben über den Abbau der flüssigen sowie auch der festen Phase von Diphenyläther nicht erhältlich. Die Wahrscheinlichkeit ist gross, dass sich Diphenyläther ähnlich reaktiv verhält wie die PCB's und es ist daher naheliegend, denselben G-Wert von  $G = 1.0$  für den Abbau von Diphenyläther zu verwenden.

### 7.5.3 Anderere Verbindungen in dieser Verbindungsklasse

Die Abbauraten von Tetra- und Pentachlorphenol sind als kaum wesentlich verschieden von denjenigen von Trichlorphenol anzunehmen. Damit werden für alle Chlorphenole dieselben G-Werte zur Anwendung gelangen.

## 7.6. Heterozyklische Verbindungen

### 7.6.1 Chlorierte Dibenzofurane

Chlorierte Dibenzofurane wurden als Klassenvertreter ausgewählt. Die Bestrahlung von Octachlordibenzofuran mit einer Co-60 Gammaquelle von 5 Mrad in einem Benzol/Hexangemisch führt zur Bildung von niedriger chlorierten Spezies, zur Hauptsache Hexa- und Heptaderivate und Spuren von Tetra- und Pentachlordibenzofuran [39]. Dabei blieb ca. 25% von Octachlordibenzofurane unverändert, was einem G-Wert für den Abbau von  $G = \sim 7 \cdot 10^{-3}$  entspricht. Im Wasser dürften die G-Werte höher liegen.

Da über die Wirkung von Strahlung auf chlorierte Dibenzofurane im Wasser keinerlei Daten erhältlich sind, müssen die G-Werte für den Abbau von Diphenyläther und PCB's herangezogen werden. Die Abbauvorgänge jener Verbindungen sind mit den chlorierten Dibenzofuranen wahrscheinlich vergleichbar (vgl. Kap. 7.2.1 und 7.5.2).

### 7.6.2 Andere Verbindungen in dieser Verbindungsklasse

Octachlordibenzodioxin ist etwa im gleichen Masse abbaubar wie Octachlordibenzofuran [39]. Bei der Gammabestrahlung mit 5 Mrad wurden Hepta-, Hexa- und Pentachlordibenzodioxine sowie auch Spuren von Tetra- und Trichlorspezies gebildet. Derselbe G-Wert gelangt demnach zur Anwendung.

In einer Hexanlösung konnte nachgewiesen werden [40], dass 2,3,7,8 - Tetrachlordibenzodioxin unter dem Einfluss einer Gamma-Quelle (Co-60) zu niedriger chlorierten Verbindungen (Mono-, Di- und Tri-CDD) umgewandelt wird. Eine Isomerisierungsreaktion fand nicht statt, beim wichtigsten Abbauweg handelt es sich offenbar um eine einfache reduktive Dechlorierungsreaktion. Aus der in [40] enthaltenen Information konnte ein G-Wert von  $G = 3 \cdot 10^{-5}$  berechnet werden.



2,7-Dichlor-, 2,3,4,8-Tetrachlor- und Octachlordibenzodioxin unterliegen bei Bestrahlung mit UV ebenfalls einer reduktiven Dechlorierung, wobei eine Zunahme der Dioxinphotolyse mit der Abnahme der Zahl der Chlorsubstituenten festgestellt wurde. Ein weiterer Abbau erfolgt, wobei höchstwahrscheinlich die Bindung des Dioxinkerns geöffnet wird. So wurde beispielsweise bei der Bestrahlung von reinem Dibenzofuran in Methanol die Bildung von Dihydroxybiphenyl nachgewiesen. Diese Reaktion läuft vermutlich über eine photolytische Umwandlung eines Hydroxydiphenyläthers ab.

Für PCB's und Diphenyläther konnte unter der Einwirkung von Gammastrahlung die Bildung von Biphenyl nachgewiesen werden, und es ist denkbar, dass auch halogenierte Dibenzofurane nach der Ringdechlorierung in diese Verbindung übergehen.

## 7.7. Komplexbildner

### 7.7.1 EDTA

Beim Komplexbildner Aethylendiamintetraacetat (EDTA) in wässriger Lösung wurde sowohl die Wirkung von  $\gamma$ - als auch von Röntgenstrahlung untersucht.

Gemäss den Angaben von [41] hat weder der pH, die EDTA-Konzentration noch die Strahlendosis einen bedeutenden Einfluss auf die Empfindlichkeit von EDTA gegen Gammastrahlung oberhalb einer Energiedosis von  $10^5$  rad. Unabhängig von den Lösungsbedingungen wurden ca.  $1.4 \cdot 10^{-9}$  mmol/ml·rad zerstört, was einem G-Wert für die EDTA-Umwandlung von  $G = \sim 1.5$  entspricht. Ein Nachweis der Abbauprodukte oder der Abbaumechanismen ist nicht erfolgt.

Dieses Resultat zeigt eine gute Uebereinstimmung, wenn man die in [42] präsentierten Daten für den EDTA-Abbau mittels Röntgenstrahlung und diejenigen für die  $\gamma$ -Bestrahlung von Diäthylentriaminpentaacetat (DTPA) [43] zum Vergleich heranzieht. DTPA ist sowohl strukturmässig wie bezüglich seinem chemischen Verhalten EDTA sehr ähnlich. Die G-Werte, die den Verlust an Komplexbildner (oder Komplexierungseigenschaft) beschreiben, liegen bei  $G = \sim 2-3$  in neutraler oder alkalischer Lösung. In saurer Lösung sind sie grösser.

Röntgen- und Gammastrahlung weisen einen LET von vergleichbarer Grösse auf und man erwartet daher, dass beide Strahlungsarten EDTA in ähnlicher Weise abbauen. Bei der Bestrahlung von  $3 \cdot 10^{-3}$  Mol/l EDTA in Wasser mit Röntgenstrahlung (mittels Dosisleistung 27 keV) wurde gefunden, dass die Zersetzung von EDTA und die Bildung von Abbauprodukten linear korreliert sind im Dosisbereich von  $3.2 \cdot 10^{-4}$  bis  $1.9 \cdot 10^{-5}$  Rad in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung. Die G-Werte sind abhängig von der Konzentration von EDTA, bei tiefen Konzentrationen mit der Konzentrationserhöhung zunehmend, ab etwa  $10^{-3}$  Mol/l EDTA einen festen Wert annehmend. Die beobachteten radiolytischen Ausbeuten sind in Tabelle 7.5 wiedergegeben.  $\text{CO}_2$  wird als weiteres Produkt gefunden.

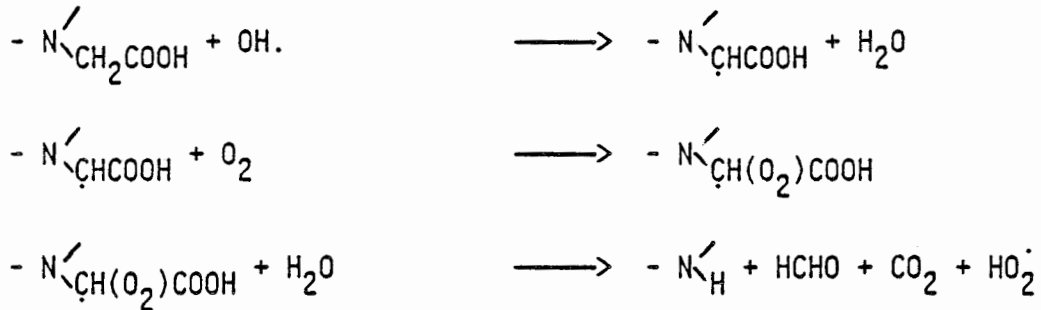
Tabelle 7.5: G-Werte für die radiolytische Zersetzung von EDTA nach [40]

Untersuchungsbedingungen	G(-EDTA)	G( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	G(Carbonyl Verbind.)
pH = 1 belüftet	3.6±0.3	3.6±0.2	1.1 ±0.15 +
sauerstofffrei	3.0±0.3	0.8±0.2	3.0 ±0.35 #
pH = 6.1 belüftet	1.9±0.3	2.5±0.2	0.9 ±0.1 +
sauerstofffrei	1.7±0.3	0	1.4 ±0.3 #
pH = 13.0 belüftet	2.4±0.3	2.1±0.2	0.17±0.03 +
sauerstofffrei	1.6±0.3	0	0

+ Formaldehyd (HCHO)

# Glyoxalsäure (CHO.COOH)

In neutraler belüfteter Lösung wird postuliert, dass der EDTA-Abbau durch Reaktion mit OH-Radikalen verursacht wird. Aquatisierte Elektronen dürften mit Sauerstoff  $O_2^-$  bilden, welches wahrscheinlich unter Weiterreaktion eher zu  $H_2O_2$ ,  $OH^-$  und  $O_2$  umgewandelt wird, als Wasserstoff von EDTA abzuspalten. Reaktion von EDTA mit diesen Reaktanden führt zu:

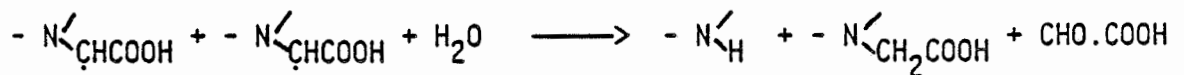


Der  $HO_2$ -Radikal kann mit EDTA unter Wasserstoffabspaltung weiterreagieren oder mit einem H-Radikal rekombinieren. In beiden Fällen entsteht dabei  $H_2O_2$ .

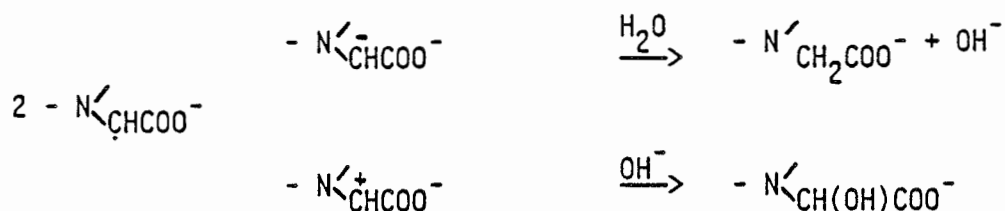
In neutraler, aber sauerstofffreier Lösung wurde kein  $H_2O_2$  nachgewiesen. Sollte sich welches gebildet haben, so dürfte es wie folgt weiterreagieren:



Glyoxylsäure entsteht bei folgender Radikal-Radikalreaktion:



In belüfteter alkalischer Lösung läuft die radiolytische Zersetzung von EDTA ebenfalls über OH-Radikale ab, analog dem bereits oben gezeigten Abbau in neutraler Lösung. In sauerstofffreier alkalischer Lösung dürfte allfällig gebildetes  $H_2O_2$  ebenfalls mit aquatisierten Elektronen reagieren wie im neutralen Fall. Im übrigen konnte weder Formaldehyd noch Glyoxalsäure nachgewiesen werden, was möglicherweise auf folgende Reaktionen zurückgeführt werden kann:



Der mit EDTA nah verwandte Komplexbildner DTPA wurde mittels  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Strahlung zerstört [43]. In 0.4 molarer Schwefelsäure betrug der G-Wert für  $G(-DTPA) = 6.5$ ,  $G(O_2) = 6.5$  und  $G(H_2) = 4.2$  (Gammastrahlung). Für  $\alpha$ -Radiolyse wurde ein G-Wert von  $G = 1.3$  gefunden, was einer ungefähr fünfmal geringeren Umsetzung im Vergleich zu Gammastrahlung entspricht. Diese Beobachtung stützt die in Abschnitt 6.5 gemachte Aussage, dass mittels  $\alpha$ -Strahlung gewonnene G-Werte um einen Faktor fünf tiefer liegen als jene, welche für Gammastrahlung ermittelt worden sind. Dies gilt nur für Radiolyse im Wasser. Unter neutralen pH-Bedingungen liegt  $G(-DTPA)$  bei  $G = \sim 3.5$ , für  $pH = 10$  bei  $G = \sim 2$ . Diese G-Werte zeigen gute Uebereinstimmung mit den in Tabelle 7.4 dargestellten Werte für EDTA.

### 7.7.2 Zitronensäure

Zur Bestrahlung von Zitronensäure konnte nur sehr wenig Literatur gefunden werden. Bei der Gammabestrahlung einer salpetrigen Lösung von Strontiumcitrat im Mrad-Bereich wurde eine Abbaurrate für die Zitronensäure von  $G = 0.8$  bestimmt [44]. Reaktionsmechanismen wurden in dieser Studie keine diskutiert.

### 7.7.3 Andere Verbindungen dieser Verbindungsklasse

NTA ist strukturmässig und in seinem chemischen Verhalten EDTA nahe verwandt und es dürfte daher mit grosser Wahrscheinlichkeit ein ähnliches Abbauverhalten mit einem vergleichbaren G-Wert aufweisen.

Harnstoff dürfte vermutlich zu Ammoniak und CO<sub>2</sub> abgebaut werden.

Der radiolytische Abbau von organischen Säuren in festem oder flüssigem Zustand, aber auch in wässriger Lösung läuft grundsätzlich über Dekarboxylierungsreaktionen ab. Dabei entsteht Wasserstoff und CO<sub>2</sub>. Etwas detailliertere Information liegt für Oxalsäure vor, für welche in sauerstoffgesättigter Wasserlösung unter der Wirkung von 2.5 MeV Röntgenstrahlung ein G-Wert zwischen 4 und 6 gefunden wurde [45]. Sauerstoffgesättigte Lösungen von Oxalsäure wurden bei verschiedenen Säurekonzentrationen mit einer Co-60 Gammaquelle bei 500 - 2000 rad/min bestrahlt [46]. Die Resultate dieser Studie haben gezeigt, dass bei tiefer Konzentration (< 10<sup>-3</sup>M) ausschliesslich CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> entsteht:



Die zugehörigen G-Werte sind G(CO<sub>2</sub>) = 3.6 und G(H<sub>2</sub>) = 1.8.

Bei höheren Konzentrationen steigt die Ausbeute an CO<sub>2</sub>, währenddem jene für H<sub>2</sub> sinkt. Es wird postuliert, dass die Reaktion in diesem Fall über Ameisensäure abläuft [46].



anschliessend



Für 0.1 molare Oxalsäure wurde G(CO<sub>2</sub>) = 1.6, G(H<sub>2</sub>) = 0.57 gefunden. Kallan [47] berichtet, dass der G-Wert für eine gammabestrahlte, sauerstoffgesättigte, 0.2 molare Lösung G(-Oxalsäure) = 0.8 beträgt.

Ueber die Bestrahlung von organischen Säuren in festem Aggregatzustand liegen Angaben einer Studie mit Gammastrahlung und Gesamtdosen zwischen 10 und 100 Mrad vor [48]. Folgende G-Werte wurden dabei ermittelt:

Tabelle 7.6: G-Werte für die Gamma-Bestrahlung von organischen Säuren im festen Aggregatzustand [48]

Organische Säuren	G(-Säure)	G(CO <sub>2</sub> )
Bernsteinsäure	3.2 - 3.4	3.2 - 3.8
Malonsäure	4.3	4.3
Oxalsäure	7.0	7.0
Oxalsäuredihydrat	6.0	8.3

Ein Abbaumechanismus für die Säuren in festem Zustand wurde postuliert, bei dem Interaktionen benachbarter Moleküle im Kristallgitter stattfinden und Wasserstoffbrücken einen entscheidenden Einfluss auf die Art der Reaktion und die daraus resultierende radiolytische Zersetzungsrates ausüben.

#### 7.8. Tenside

Es scheint im Rahmen dieser Studie zweckmässig, Tenside als in der Wasserphase gelöst zu betrachten. Die Bestrahlung von Tensiden ist vor allem im Zusammenhang mit der Erforschung der oberflächenaktiven Eigenschaften bereits mehrfach studiert worden [49 - 53]. Diese gehen verloren, wenn das hydrophil/hydrophobe Gleichgewicht des Moleküls zerstört wird. Dies kann beispielsweise durch Bruch einer aliphatischen Kette oder durch Hydroxylierung einer Phenylgruppe geschehen.

### 7.8.1 Anionische Tenside

In nachfolgender Tabelle sind G-Werte für den Abbau einiger anionischer Tenside aufgeführt:

Tabelle 7.7: G-Werte von anionischen Tensiden

Tensid	G-Wert	Referenz
Nekal*	0.6	[49]
Pretapon G**	0.26	[50]
Sulphonol***	0.5	[49]
Alkylbenzyl- sulfonat	0.45	[52]
	0.69	[53]

\* Gemisch von Mono-, Di- und Tributyl-naphthalinsulfonat

\*\* Anionisches Sulfonierungsprodukt eines Cetyl-Oleylalkoholgemisches

\*\*\* Tetramer aus Propylen- und Kerosinanteilen von Petroleum

Obige G-Werte lassen sich auf die in der Studie betrachteten Tenside übertragen und anwenden. Grundsätzlich sind Molekülstrukturen von Tensiden immer in etwa dieselben.

Enthält ein Tensid Sulfonat- oder Sulfatgruppen, so entsteht bei der Bestrahlung anorganisches Sulfat [49, 51, 52, 54]. Die dabei gefundenen Sulfatkonzentrationen entsprachen in etwa dem in den Ausgangsprodukten vorhandenen Schwefelgehalten. Bei der Bestrahlung von Alkylbenzylsulfonat konnten mittels Infrarotspektroskopie Carbonyl-, Hydroxylgruppen und substituierte Benzole identifiziert werden. In sauerstofffreiem Milieu sind es vor allem Hydroxylradikale und aquatisierte Elektronen, welche Tenside anzugreifen vermögen. Bei Tensiden, die ungesättigte Seitenketten aufweisen, werden OH-Radikale an die Doppelbindungen angelagert und dafür Protonen entfernt. Dieselben Radikale führen bei gesättigten Seitenketten zur Spaltung solcher Ketten.

### 7.8.2 Nichtionische Tenside

Zu nichtionischen Tensiden konnten einige Angaben aus der Literatur entnommen werden.

Tabelle 7.8: G-Werte von nichtionischen Tensiden

Tensid	G-Wert	Referenz
Rokafenol N-6*	0.16	[50]
OP-7 / OP-10**	1.0	[49]

\* Additionsreaktionsgemisch von Ethylenoxid und Alkylphenolen

\*\* keine näheren Angaben

Ueber die entstandenen Abbauprodukte wurden keine Angaben gemacht. Als Testkriterium für die Zersetzung diente die Bestimmung des Verlusts der tensidischen Eigenschaften. Da es sich bei den nichtionischen Tensiden im Endlager um Verbindungen handelt, die den hier behandelten generell ähnlich sind, können im wesentlichen dieselben G-Werte verwendet werden.

### 7.8.3 Kationische Tenside

Für die Klasse der kationischen Detergentien konnten keine Angaben auffindig gemacht werden. Da sie jedoch ähnliche Molekularstrukturen aufweisen wie die anorganischen Tenside, dürften sie sich auch analog verhalten.



#### 7.8.4 Mizellenbildung

Sollten Tenside in den Gebinden in grösseren Mengen vorkommen, so kommt es zum bekannten Effekt der Mizellenbildung. Die Wirkung solcher Mizellen besteht darin, dass sie hydratisierte Elektronen am Zugang zu den weniger wasserlöslichen Verbindungen im Innern der Mizellen hindern. Der Grund dafür ist in der negativen Oberflächenladung von Mizellen zu suchen, wenn sie aus anionischen Tensiden aufgebaut ist. Nichtionische Tenside behindern den Zutritt von Elektronen ebenfalls. Auf der anderen Seite sind kationische Tenside für den Abbau von im Innern sich befindenden Molekülen förderlich, indem nämlich die positiv geladene Oberfläche der Mizelle das negativ geladene Elektron anzieht.

Hydroxylradikale, die keine Ladung aufweisen, sind von solchen Oberflächenladungseffekten nicht betroffen und man würde daher auch keine Änderung der Reaktionsraten als Folge von Mizellenbildung erwarten [2]. Den Nachweis für einen Mizelleneffekt haben jedoch Trump et al. [14] erbracht, welche PCB's in einer Natriumstearatlösung bestrahlt haben. Dabei lösten sich die PCB-Moleküle rasch im Innern von Stearatmizellen. Die ermittelten G-Werte für den PCB-Abbau liegen wesentlich näher bei denjenigen für den Abbau in einem organischen Lösungsmittel (z.B. Hexan) als denjenigen für Wasser. Dies scheint darauf hinzudeuten, dass auch OH-Radikale nicht ganz so einfach zum PCB-Molekül gelangen können, um es zu dechlorieren. Der OH-Radikal wird am Durchgang durch die Phasengrenze gehindert und reagiert in der Folge bevorzugt durch Rekombination in der Wasserphase.

Andererseits konnte in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit gezeigt werden [57], dass die UV-Photolyse einer wässrigen PCB-Lösung in Anwesenheit von Tensiden zu einem erhöhten Abbau der PCB's führen kann, wobei allerdings bezüglich der involvierten Reaktionsmechanismen nur spekulative Angaben gemacht wurden. Eine abschliessende Bewertung der Mizellenbildung für den Abbau von chemotoxischen organischen Verbindungen scheint daher beim derzeitigen Kenntnisstand nicht möglich.

Sind Tenside, wie gezeigt wurde, radiolytisch zersetzbar, so müssen auch in Mizellenform angeordnete Tenside zerstört werden können. Es gibt keine Hinweise dafür, dass Tenside in Mizellenform strahlungsresistenter sind, es ist aber durchaus vorstellbar, dass reaktive Spezies weniger einfach die reaktiven Stellen der Tensidmoleküle aufsuchen können.

## 8. SCHLUSSFOLGERUNGEN

Dieser Bericht enthält die zur Zeit in der Literatur verfügbare Information zum Abbauverhalten von chemotoxischen Verbindungen, welche als Bestandteil von radioaktiven Abfällen mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung in das Endlager Konrad verbracht werden könnten. Die zu untersuchende Auswahl solcher Verbindungen wurde mit dem Auftraggeber abgestimmt und in Form einer Liste von Verbindungen, in welcher die Verbindungen nach Verbindungsklassen zusammengefasst sind, der Bearbeitung zugrundegelegt.

Verschiedene Vertreter der einzelnen Verbindungsklassen wurden vorerst bezüglich ihrer Strukturen und Eigenschaften näher untersucht und daran anschliessend repräsentative Verbindungen für jede Verbindungsklasse ausgewählt. Zielsetzung der Arbeit ist es, die für die Klassenvertreter erarbeiteten Erkenntnisse bei Abschluss der Studie auf die übrigen Vertreter jeder Verbindungsklasse anwenden zu können und damit eine Beurteilung der Abbaubarkeit aller aufgeführten Verbindungen zu ermöglichen.

Die zu dieser Problemstellung verfügbare Information wurde mit Hilfe einer eingehenden Literaturstudie zu beschaffen versucht, wobei sowohl Computerdatenbanken als auch Referenzhandbücher und allgemeine Fachliteratur systematisch konsultiert worden sind. So liegen denn auch für die meisten der Klassenvertreter Daten vor, welche die Grundlage zu dieser Arbeit bilden.

Die gefundenen Abbauraten der ausgewählten Vertreter sind in Tabelle 8.1 und 8.2 als G-Werte (Moleküle/100eV) wiedergegeben. Diese Werte können für die Beurteilung der radiolytischen Abbaubarkeit der Verbindungen unter den im Endlager vorherrschenden Bedingungen verwendet werden. Tabelle 8.3 enthält eine Aufstellung der bekannten Abbauprodukte mit den zugehörigen G-Werten für ihre Bildung.

Der radiolytische Abbau wurde für drei Phasenzustände der Verbindungen untersucht, nämlich im Wasser gelöst, als organisch flüssig oder im festen Zustand.

Bei chemischen Verbindungen mit guter Wasserlöslichkeit wurde angenommen, dass sie im Porenwasser der Abfallmatrizen vollständig gelöst auftreten. Man erwartet denn auch, dass in diesem Fall ein rascher Abbau als Resultat der Wechselbeziehung einer Verbindung mit den Radiolyseprodukten des Wassers erfolgt. Die Radiolyseprodukte des Wassers wie z.B. aquatisierte Elektronen oder OH-Radikale sind äusserst reaktive Spezies. Das aquatisierte Elektron verhält sich wie ein Nukleophil und dies führt beispielsweise zur Dissoziation von Halogenkohlenwasserstoffen. Der OH-Radikal reagiert als Elektrophil bevorzugt mit elektronenreichen Zentren von Verbindungen wie Aromatenringen, was den Abbau von beispielsweise Trichlorphenol ermöglicht. Die bei solchen Reaktionen entstehenden Produkte zeigen tendenziell eine erhöhte Wasserlöslichkeit, was auf eine Hydroxylierung der Edukte schliessen lässt. Bei chlorierten Verbindungen wurde nach der Bestrahlung verschiedentlich Chlorid in der Lösung nachgewiesen. Dies kann als Indiz für ablaufende Dechlorierungsreaktionen gewertet werden.

Bei chemischen Verbindungen mit einer geringen Wasserlöslichkeit geht die Studie davon aus, dass solche Verbindungen sich bis zum Erreichen des Löslichkeitsgleichgewichtes lösen. Die geringen Konzentrationen in Lösung könnten zu einem raschen Abbau der Verbindungen bei Kontakt mit den Primärspezies führen, die beobachteten G-Werte sind jedoch niedrig. Dies wurde den geringen Konzentrationen in Lösung und der damit verbundenen geringen Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen Verbindung und reaktiven Spezies zugeschrieben (Konzentrationseffekt).

Wasserunlösliche Verbindungen und der unlösliche Rest von wenig wasserlöslichen Verbindungen werden infolge direkter Strahlungswirkung zerstört. G-Werte für organisch feste oder flüssige Verbindungen sind im Vergleich zur Reaktion im Wasser erhöht, weil das Wasser als Transfermedium für die Strahlungsenergie funktioniert und dabei im Vergleich zur direkten Strahlungswirkung eine Effizienzeinbusse entsteht. Die Bestrahlung von chlorhaltigen Verbindungen führt zur Bildung von Chlorid. Dies kann als Indiz für die Existenz eines dissoziativen Elektronenaufnahmekonzepts verstanden werden.

WTI [1] gibt an, dass die zum Abbau der Verbindungen vorhandene Strahlendosis fast ausschliesslich von Alphastrahlung stammt (hoher LET). Die Mehrzahl der verfügbaren Fachartikel in der Literatur basiert jedoch auf Experimenten mit Gammastrahlung (niedriger LET). In wässriger Lösung wurde dieser LET-Unterschied berücksichtigt, indem ein Proportionalitätsfaktor von fünf eingeführt wird zwischen Radiolysedaten, welche mit hoher bzw. niedriger LET-Strahlung ermittelt worden sind. Die G-Werte für Strahlung mit niedrigem LET sind in Tabelle 8.1, jene für Strahlung mit hohem LET in Tabelle 8.2 wiedergegeben. Bei bekannter Masse, Zusammensetzung und Radionuklidinventar der Abfallmatrix erlauben die EWI-Rechenprogramme eine Ermittlung der Energiedosis für jeden gewünschten Zeithorizont und für jede Abfallsorte.

Wenn für nichtwässrige Systeme nur Daten für eine Strahlungsart verfügbar sind, so bleibt wegen Fehlens einer eindeutigen Beziehung zwischen der Wirkungsweise von hoher und niedriger LET-Strahlung nichts anderes, als für beide Strahlungstypen dieselben G-Werte zu verwenden.

In Tabelle 8.3 sind die Abbauprodukte der ausgewählten Klassenvertreter, sofern diese bekannt sind, und die zugehörigen G-Werte für deren Bildung zusammengefasst. Die G-Werte für die Bildung dieser Abbauprodukte können die G-Werte für den Abbau der Edukte selbstverständlich nicht übersteigen.

In Tabelle 8.4 schliesslich werden die in der Studie gewonnenen Erkenntnisse auf die Liste aller zu untersuchenden Verbindungen angewendet.

Im Laufe der Arbeiten zu dieser Studie ist deutlich geworden, dass für eine Abschätzung des Verhaltens der ausgewählten organischen Verbindungen unter Endlagerbedingungen nur eine beschränkte Anzahl von brauchbaren Studien in der Literatur überhaupt verfügbar ist. Eine Prüfung der Resultate dieses Berichtes oder gar eine Erweiterung der bisher gewonnenen Erkenntnisse könnte praktisch nur mit zusätzlichen experimentellen Arbeiten erreicht werden. Laborexperimente müssten spezifisch auf die im Endlager Konrad herrschenden Bedingungen zugeschnitten sein. Gewisse Unsicher-

heiten blieben aber weiterhin bestehen, denn die Simulation von Langzeiteffekten bei relativ geringen Strahlungsdosen, wie sie im Endlager Konrad anzutreffen sein werden, ist aus naheliegenden Gründen nicht durchführbar.

Tabelle 8.1: G-Werte für den Abbau der Vertreter der verschiedenen Verbindungsklassen (LET tief)

Klasse Verbindung	G-Wert für Abbau		
	Feste Phase	Wässrige Phase	Organisch flüssige Phase
1 Hexachlorcyclohexan Dieldrin Heptachlor Mirex	1.0 $6 \cdot 10^{-3}$ $6 \cdot 10^{-3}$ $\sim 3 \cdot 10^{-2}$	>0.4 $4 \cdot 10^{-5}$ $4 \cdot 10^{-5}$ $< 3 \cdot 10^{-2}$	- - - -
2 PCB	<1.0	0.13	1.0
3 DDT	0.05	unlöslich	-
4 Halogenierte Naphthaline PAK's	<2.0 <0.3 -0.45	0.13 unlöslich	2.0 0.3 -0.45
5 Trichlorphenol Diphenyläther	- -	0.9-2.2 0.9-2.2	- 1.0
6 Chlorierte Dibenzofurane	<1.0	0.13	-
7 EDTA Zitronensäure	- -	$\sim 2$ 0.8	- -
8 Anionische Tenside Nichtionische Tenside Kationische Tenside	- - -	0.26-0.69 0.16-1.0 0.2-1.0	- - -

Tabelle 8.2: G-Werte für den Abbau der Vertreter der verschiedenen Verbindungs-  
klassen (LET hoch)

Klasse Verbindung	G-Wert für Abbau		
	Feste Phase	Wässrige Phase	Organisch flüssige Phase
1 Hexachlorcyclohexan	1.0	>0.4	-
Dieldrin	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-6}$	-
Heptachlor	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-6}$	-
Mirex	$\sim 3 \cdot 10^{-2}$	$< 6 \cdot 10^{-3}$	-
2 PCB	<1.0	$2.6 \cdot 10^{-2}$	1.0
3 DDT	0.05	unlöslich	-
4 Halogenierte Naphthaline	<2.0	$2.6 \cdot 10^{-2}$	2.0
PAK's	<0.3-0.45	unlöslich	0.3-0.45
5 Trichlorphenol	-	0.18-0.44	-
Diphenyläther	-	0.18-0.44	1.0
6 Chlorierte Dibenzofurane	<1.0	$2.6 \cdot 10^{-2}$	-
7 EDTA	-	0.4	-
Zitronensäure	-	0.16	-
8 Anionische Tenside	-	0.05-0.14	-
Nichtionische Tenside	-	0.03-0.2	-
Kationische Tenside	-	0.04-0.2	-



Tabelle 8.3: Bekannte Abbauprodukte und G-Werte der verschiedenen Klassenvertreter (LET hoch)

Klasse	Verbindung	Produkte	G-Wert für Bildung		Wässrige Phase
			Feste Phase	Organisch flüssige Phase	
1	Hexachlor-cyclohexan	- C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>5</sub>			keine G-Werte
		- C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>			
		- C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>			
		- C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>			
		- HCl - Cl <sub>2</sub> - H <sub>2</sub>			
	Dieldrin	- Mono-, di-dechlorierte Produkte - unlöslicher Rest - HCl			keine G-Werte
	Heptachlor		keine Angaben verfügbar		
	Mirex	- Mono-, Dihydroisomere			keine G-Werte
2	PCB	- Biphenyl - Quarterphenyl - H <sub>2</sub>		1.0 0.3 0.06	
3	DDT	- HCl	0.25	-	-

Tabelle 8.3: Bekannte Abbauprodukte und G-Werte der verschiedenen Klassenvertreter (LET hoch) (Fortsetzung)

	Verbindung	Produkte	G-Wert für Bildung		
			Feste Phase	Organisch flüssige Phase	Wässrige Phase
4	Halogenierte Naphthaline	Naphthalin	-	2.0	-
		Polymere	-	1.3	-
	PAK's	Polymere	-	0.09-0.16	-
5	Trichlorphenol	Hydroxylierte Benzole	-	-	0.9-2.2
	Diphenyläther	Hydroxylierte Benzole	-	-	0.9-2.2
6	Chlorierte Dibenzofurane	wenig chlorierte Verbindungen	<1.0	-	$2.6 \cdot 10^{-2}$
7	EDTA	- Decarboxylierte Produkte - CO <sub>2</sub> - CHO.COOH		-	1.4
	Zitronensäure	- Decarboxylierte Produkte - H <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub>			kein G-Wert
8	Anionische Tenside	- Sulfat	-	-	0.05-0.14

Tabelle 8.4: G-Werte der Klassenvertreter, übertragen auf alle übrigen Verbindungen in den Verbindungsklassen (LET hoch)

Verbindungsklasse	Verbindung	G-Werte für den Abbau			Molmasse (g/Mol)
		Feste Phase	Wässrige Phase	Organisch flüssige Phase	
1. Alizyklische und aliphatische Verbindungen	Hexachlorcyclohexan	1.0	>0.4	-	291
	Aldrin	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-6}$	-	365
	Chlordan	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-6}$	-	408
	Dieldrin	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-6}$	-	379
	Endrin	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-6}$	-	379
	Heptachlor	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-6}$	-	372.5
	Telodrin	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-6}$	-	408
	Stroban	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-6}$	-	377.4
	Toxaphen	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-6}$	-	413.8
	Mirex	$\sim 3 \cdot 10^{-2}$	$< 6 \cdot 10^{-3}$	-	546
	Kelevan	$\sim 3 \cdot 10^{-2}$	$< 6 \cdot 10^{-3}$	-	635
	Kepone	$\sim 3 \cdot 10^{-2}$	$< 6 \cdot 10^{-3}$	-	491
	Halogenierte Kohlenwasserstoffe	1)	1)	1)	-
	2. Halogenierte Benzole und Phenylderivate	Hexachlorbenzol	<1.0	$2.6 \cdot 10^{-2}$	1.0
Polychlorierte Biphenyle		<1.0	$2.6 \cdot 10^{-2}$	1.0	-
Andere halogenierte Biphenyle		<1.0	$2.6 \cdot 10^{-2}$	1.0	-
Halogenierte Terphenyle		<1.0	$2.6 \cdot 10^{-2}$	1.0	-
		<1.0	$2.6 \cdot 10^{-2}$	1.0	-

1) G-Wert abhängig von spezifisch zu bezeichnenden Verbindungen

Tabelle 8.4: G-Werte der Klassenvertreter, übertragen auf alle übrigen Verbindungen in den Verbindungsklassen (LET hoch) (Fortsetzung)

Verbindungsklasse	Verbindung	Feste Phase	G-Werte für den Abbau		Molmasse (g/Mol)
			Wässrige Phase	Organisch flüssige Phase	
3. Halogenierte Derivate von Diphenylmethan	DDT	0.05	-	-	354.5
	DOD	0.05	-	-	320
	DDE	0.05	-	-	318
	Methoxychlor	0.05	-	-	333.5
	Dicofol	0.05	-	-	370.5
	Perthane	0.05	-	-	307
4. Anellierte Aromaten	Halogenierte Naphthaline	<2.0	$2.6 \cdot 10^{-2}$	2.0	-
	Polykondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe	<0.3-0.45	-	0.3-0.45	-
5. Halogenierte Phenole und Phenoxy-Verbindungen	Pentachlorphenol	-	0.18-0.44	-	267.5
	Tetrachlorphenol	-	0.18-0.44	-	233
	Trichlorphenol	-	0.18-0.44	-	198.5
	Halogenierte Diphenyläther	-	0.18-0.44	1.0	-
6. Heterozyklische Verbindungen	Halogenierte Dibenzodioxine	<1.0	$2.6 \cdot 10^{-2}$	-	322 *
	Halogenierte Dibenzofurane	<1.0	$2.6 \cdot 10^{-2}$	-	306 **

\* 2, 3, 7, 8 - Tetrachlordibenzodioxin

\*\* 2, 3, 7, 8 - Tetrachlordibenzofuran

Tabelle 8.4: G-Werte der Klassenvertreter, übertragen auf alle übrigen Verbindungen in den Verbindungsklassen (LET hoch) (Fortsetzung)

Verbindungsklasse	Verbindung	G-Werte für den Abbau			Molmasse (g/Mol)
		Feste Phase	Wässrige Phase	Organisch flüssige Phase	
7. Komplexbildner	EDTA	-	0.4	-	292
	NTA	-	0.4	-	149
	Zitronensäure	-	0.16	-	192
	Oxalsäure	7.0	0.16	-	90
	Weinsäure	-	0.16	-	150
	Harnstoff	-	0.4	-	60
8. Tenside	Fettaminäthoxylat	-	0.03-0.2	-	625
	Fettalkoholäthoxylat	-	0.03-0.2	-	560
	Alkylsulfonat	-	0.05-0.14	-	328
	Nonylphenolpolyäthoxylat	-	0.03-0.12	-	660
	Diäthylenglykolmonobutyl-äther	-	0.03-0.2	-	162
	Aethylendiaminpropylenoxid (Blockpolymerisat)	-	0.03-0.2	-	6500
	Quaternäre Ammoniumverb.	-	0.04-0.2	-	430

9. LITERATUR

- [ 1 ] Wissenschaftlich-Technische Ingenieurberatung GmbH; 1986. "Berechnung der auf EDTA einwirkenden integralen Energiedosis nach Zutritt von Tiefenwässern in das geplante Endlager Konrad", Arbeitsbericht WTI/PTB/01/96, 54 S.
- [ 2 ] "Radiation Chemistry, Principles and Applications", 1987. Eds. Farhataziz and M.A.J. Rodgers, VCH Publishers, Inc., 641 S.
- [ 3 ] Hamada, M. et al., 1981. Agric. Biol. Chem. (Tokyo), 45/3, S. 659-665.
- [ 4 ] Hamada, M. et al., 1977. Tetrahedron Lett., S. 2409-2412.
- [ 5 ] Vollmer, L. and Korte, F., 1974. Chemosphere, 3/6, S. 275 ff.
- [ 6 ] Elias, H. and Christ, O., 1966. Int. J. Appl. Isotopes, 17, S. 293-299.
- [ 7 ] Duchesne, J. et al., 1956. Compt. Rend., 243, S. 259 ff.
- [ 8 ] March, J., 1985. "Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanismus and Structure", 3rd Edn, J. Wiley and Sons.
- [ 9 ] Vollmer, L. et al., 1975. "Degradation of Persistent Organochlorine Pollutants by Radiation and its Possible Use for Waste Treatment", Radiation for a Clean Environment, Proc. Int. Symposium, 285 S.
- [10] Garrison, A.W. et al., 1971. "Effect of High Pressure Radiolysis on Textile Wastes including Dyes and Dieldrin", Advances in Water Pollution Research, Proc. 5th Int. Conf. 1, S. 11-37.
- [11] Cuervals, A.R. et al., 1974. Mar. Pollut. Bull., 5/9, S. 143-144.

- [12] Lane, R.H. et al., 1976. J. Agric. Food Chem., 24/1, S. 192-193.
- [13] Buhler, R.E., 1973. "Radiation Chemistry of the Carbon-Halogen Bond", The Chemistry of the Carbon-Halogen-Bond, Ed. S. Patai, J. Wiley and Sons, Chapter 12.
- [14] Trump, J.G. et al., 1977. "High Energy Radiation of Waste Water Liquid Residuals", A Report to the US National Science Foundation under Grant No. ENV 7413016.
- [15] Trump, J.G. et al., 1982. Dangerous Properties of Ind. Mat. Report, 2/3, S. 8-15.
- [16] Merrill, E.W. et al., 1978. American Institute of Chemical Engineering, Symposium Series 178/74, S. 245-250.
- [17] Sunada, T., 1972. Atoms in Japan, 16/6, S. 7-9.
- [18] Kinoshita, S. and Sunada, T., 1973. "Treatment of Polychlorinated Biphenyls in Water", Advances in Water Pollution Research, Ed. S. Jenkins, Pergamon Press.
- [19] Gilbert, E., 1976. "Effects of  $\alpha$ -Irradiation on the Degradation of substituted Aromatics and of Industrial Waste Waters, Radiation for Pollution Abatement, Proc. Conf. Munich.
- [20] Sawai, T. and Shinozaki, Y., 1972. Chem. Lett., 10, S. 865-868.
- [21] Singh, A. et al., 1985. Radiat. Phys. Chem., 25/1, S. 11-19.
- [22] Boyd, A.W., 1963. J. Nuclear Materials, 9, S. 1-17.
- [23] Sweeney, M.A. et al., 1967. J Phys. Chem., 71, S. 1564 ff.
- [24] Lippold, P.C. et al., 1969. J. Econ. Entomol., 62/6, S. 1509-1510.
- [25] Sherman, W.V. et al., 1971. J. Phys. Chem., 75/18, S. 2762-2765.

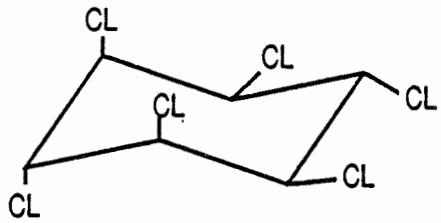
- [26] Sherman, W.V. et al., 1971, Nature (London), 232/5306, S. 118-119.
- [27] Woods, R.J. and Akhtar, S., 1974. J. Agric. Food Chem., 22/6, S. 1132 ff.
- [28] Bunce, N.J. et al., 1976. J. Org. Chem., 41, S. 3023 ff.
- [29] Radiation Chemistry of Hydrocarbons, 1981. Ed. G. Foldiak, Elsevier.
- [30] Weiss, J. et al., 1963. "Radiolysis and Pyrolysis of Several Polyaromatic Compounds", BNL 7413.
- [31] Handbook of Polyaromatic Hydrocarbons, 1983. Ed. A. Bjorseth, Marcel Dekker.
- [32] Crane, R.I. et al., 1981. "A Survey of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Levels in British Waters", Water Research Centre Technical Report 158.
- [33] Susskind, H. et al., 1963. "Organic Reactor Coolant Studies", BNL 7650.
- [34] Gilbert, E. and Gusten, H., 1973. Vom Wasser, 41, S. 359 ff.
- [35] Getoff, N. and Solar, S., 1986. Radiat. Phy. Chem., 28, S. 443 ff.
- [36] Wolf, F. et al., 1979. Isotopenpraxis, 15/4, S. 90-93.
- [37] Gilbert, E. and Gusten, H., 1977. Chem. Zeitung, 101/1, S. 22-27.
- [38] Ehr1, A. et al., 1978. Atom Kernenergie, 31/3, S. 165-183.
- [39] Buser, H.R., 1976. J. Chromatography, 129, S. 303-307.



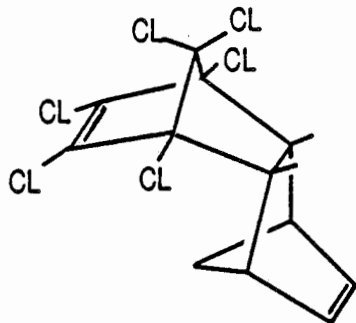
- [40] Buser, H.R. und Zehnder, H.J., 1985. *Experientia*, 41, S. 1082-1084.
- [41] Zittel, H.E., 1963. *Analytical Chemistry*, 35/10, S. 1528 ff.
- [42] Bhattachanjya, S.N. and Kundu, K.P., 1972. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 4/1, S. 31-41.
- [43] Bibler, N.E., 1972. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34/4, S. 1417-1425.
- [44] Edvalson, L.E., 1971. "Radiolysis of Citric Acid Solution", ARH-2163.
- [45] Pennemann, R.A., 1946. "Effects of Radiation on Aqueous Solutions of Carboxylic Acids", AECA 2136.
- [46] Fricke, H. et al., 1938. *J. Phys. Chem.*, 6, S. 229 ff.
- [47] Kallan, A., 1920. *Z. Physik. Chem.*, 95.
- [48] Radak, B. et al., 1971. "On the Mechanism of Radiolytic Decomposition of Solid Dicarboxylic Acids", Proc. of the Czechoslovak 10th Annual Meeting on Radiation Chemistry, Prague, 1.
- [49] Makarochkina, L.M. et al., 1969. "Purification of Industrial Waste Waters with High Energy Radiation", ORNL-TR-2389.
- [50] Perkowski, J. et al., 1984. *Effluent Water Treatment J.*, 24/9, S. 335-340.
- [51] Makarochkina, L.M. et al., 1975. *Int. Chem. Eng.*, 15/3, S. 526-529.
- [52] Autor unbekannt, 1964. *Canadian Chemical Processing*, 48, S. 81-83.

- [53] Fleischmann, M. und Price, R.H., 1967. Environ. Sci. Technol., 1/7, S. 573-577.
- [54] Makarochkina, L.M., 1967. Chim. Wys. Energii, 10, S. 42-48.
- [55] Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, 1987.  
"Schachtanlage Konrad, vom Erzbergwerk zum Endlager für radioaktive Abfälle", 55 S.
- [56] Kim, J.I., Dienstbach, F. und Hämmerle, M., 1987.  
"Eh/pH-Messungen und Sorptionsuntersuchungen von Np, Pu und Tc an zementhaltigen geologischen Proben im Grubengebäude Konrad", RCM 00387, München.
- [57] Epling, G.A., Florio, E.M., Bourque, A.J., Qian, X. und Stuart, J.D., 1988. Environ. Sci. Technol., Vol. 22, Nr. 8, p. 952-956.

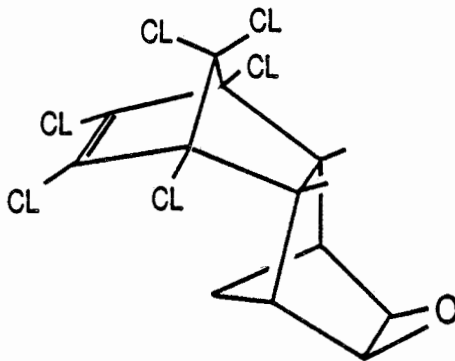
10. ANHANG



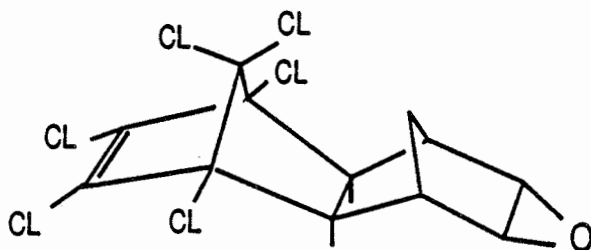
HEXACHLORCYCLOHEXAN  
LINDAN



ALDRIN

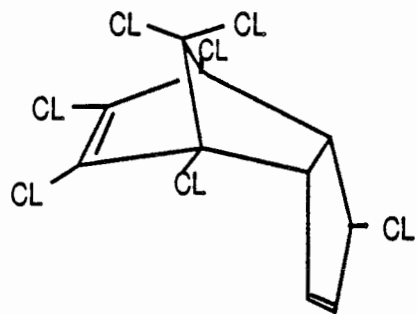


DIELDRIN

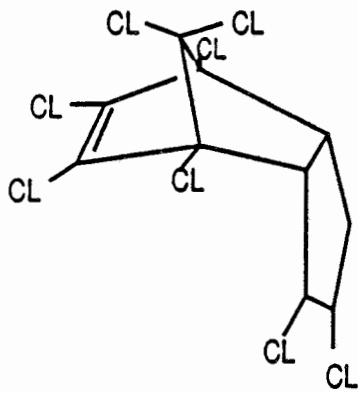


ENDRIN

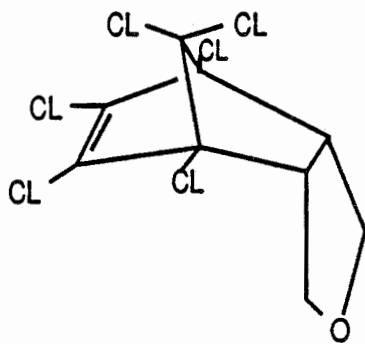
**Figur A1: Molekularstrukturen der aliphatischen und alizyklischen Verbindungen**



HEPTACHLOR

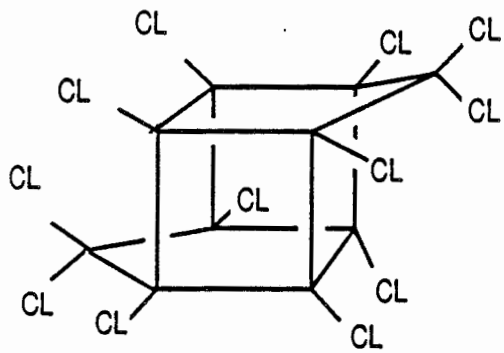


CHLORDAN

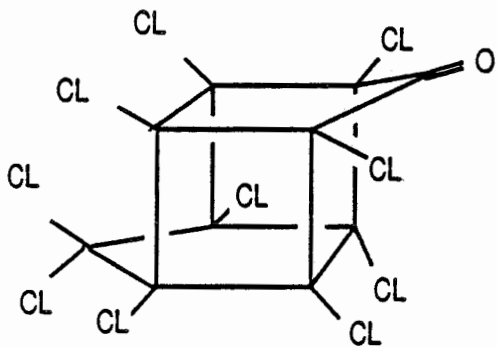


TELODRIN

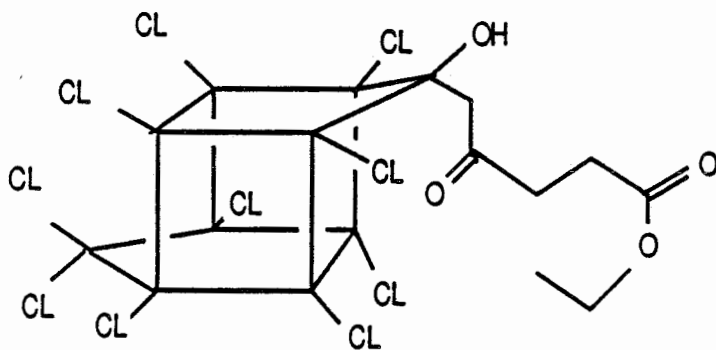
**Figur A1: Molekularstrukturen der aliphatischen und alizyklischen Verbindungen (Fortsetzung)**



MIREX

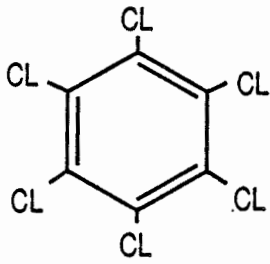


KEPONE

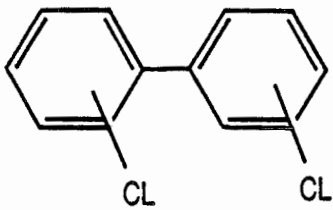


KELEVAN

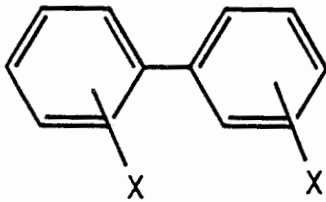
**Figur A1: Molekularstrukturen der aliphatischen und alizyklischen Verbindungen (Fortsetzung)**



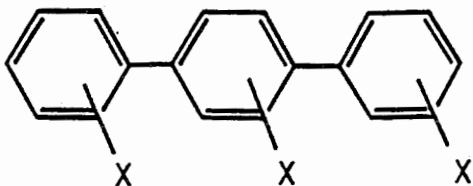
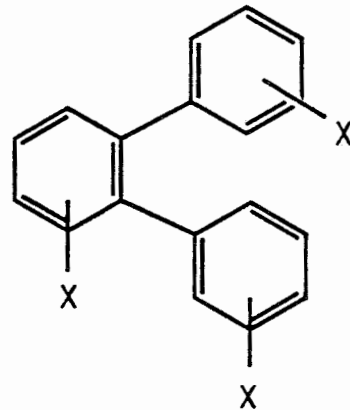
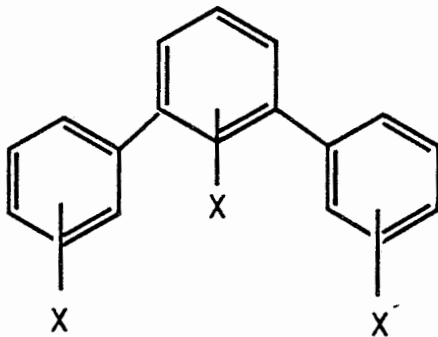
HEXACHLORBENZOL



POLYCHLORIERTE BIPHENYLE

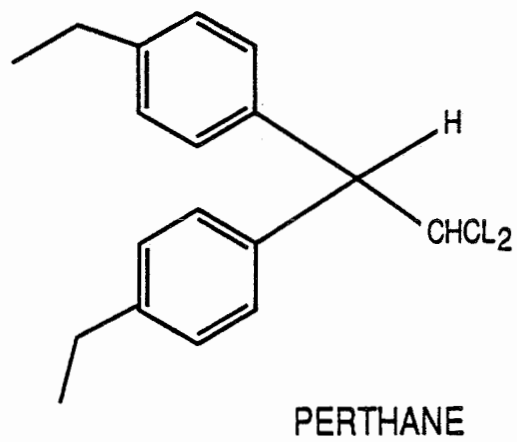
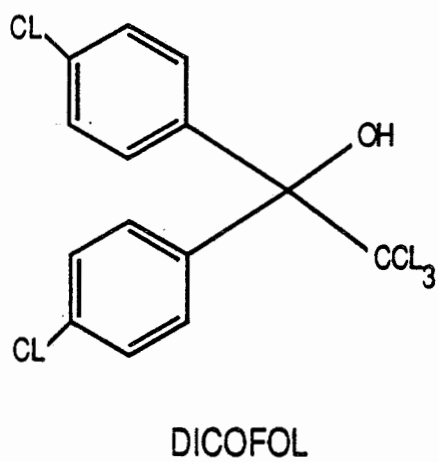
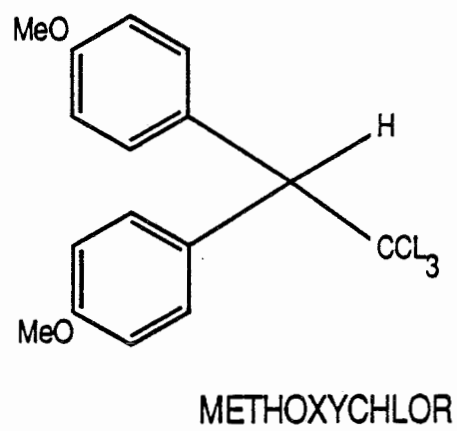
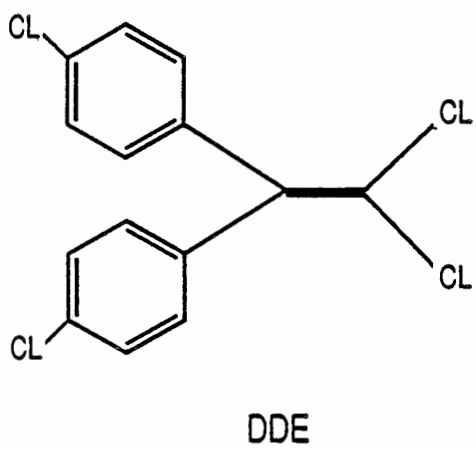
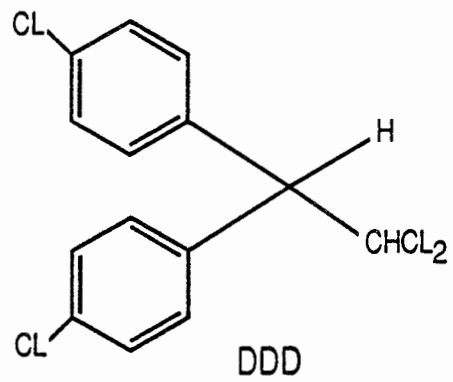
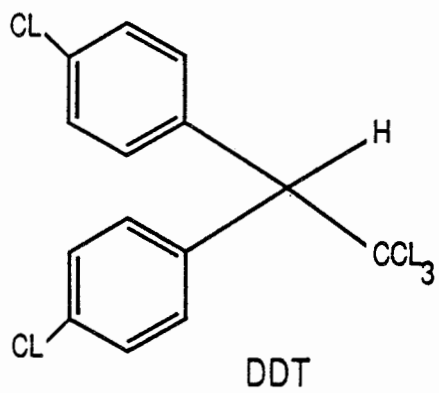


ANDERE HALOGENIERTE BIPHENYLE



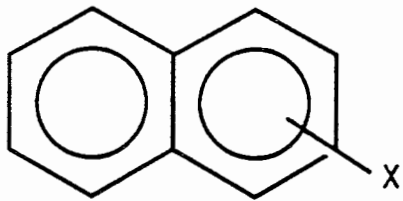
HALOGENIERTE TERPHENYLE

**Figur A2: Molekularstrukturen der halogenierten Benzole und Phenyl-Derivate**

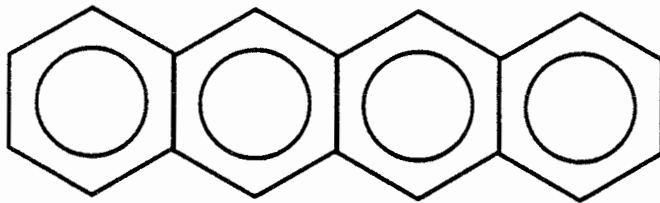


**Figur A3: Molekularstrukturen der halogenierten Derivate von Diphenylmethan**

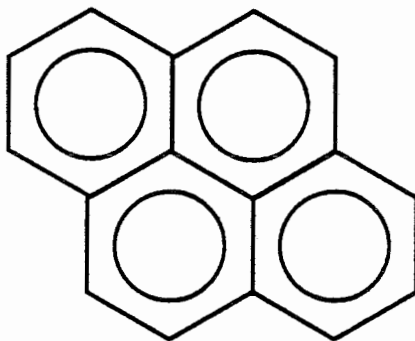




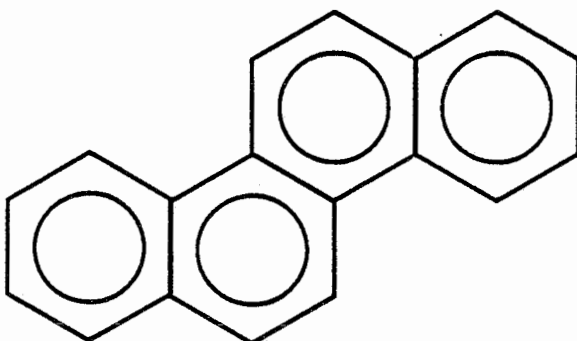
HALOGENIERTE NAPHTHALINE



NAPHTHACEN

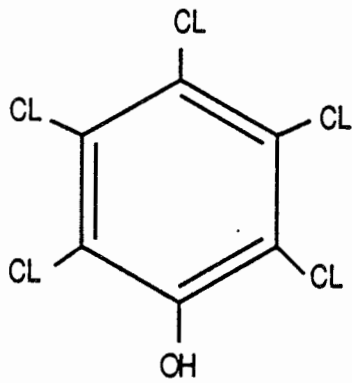


PYREN

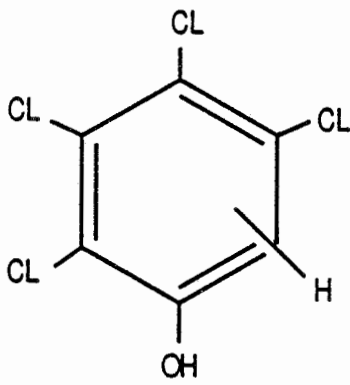


CHRYSEN

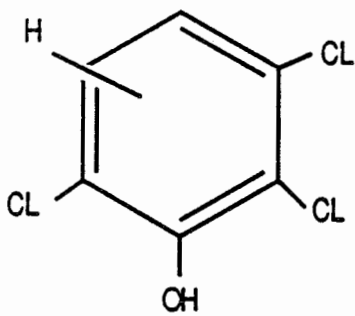
**Figur A4: Molekularstrukturen anellierter Aromaten**



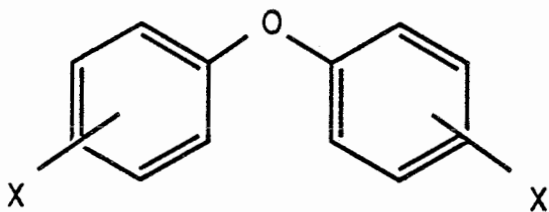
PENTACHLORPHENOL



TETRACHLORPHENOL

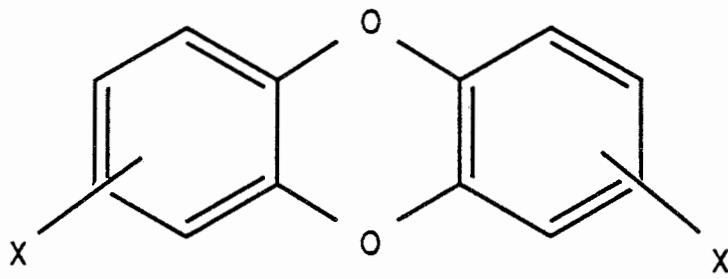


TRICHLORPHENOL

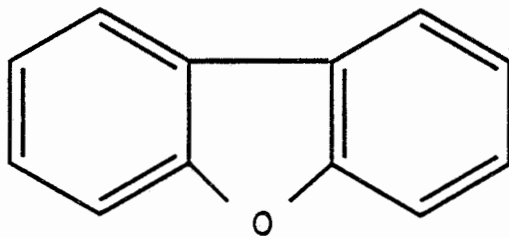


HALOGENIERTE DIPHENYLAETHER

**Figur A5: Molekularstrukturen halogenerter Phenole und Phenoxy-Verbindungen**

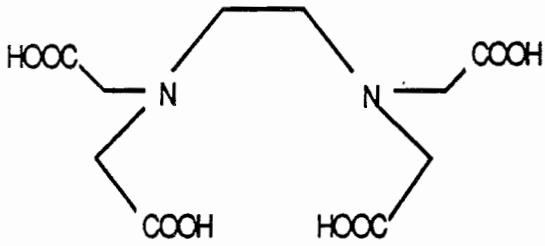


HALOGENIERTE  
DIBENZODIOXINE

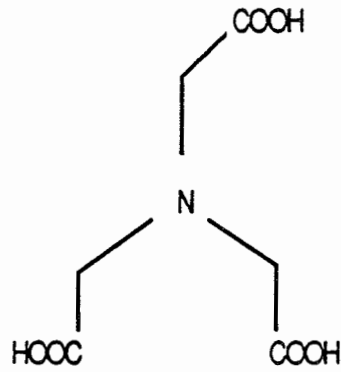


HALOGENIERTE  
DIBENZOFURANE

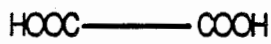
**Figur A6: Molekularstrukturen heterozyklischer Verbindungen**



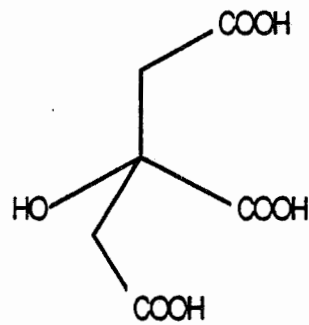
EDTA



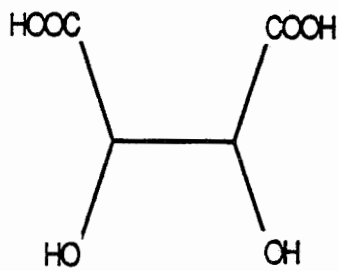
NTA



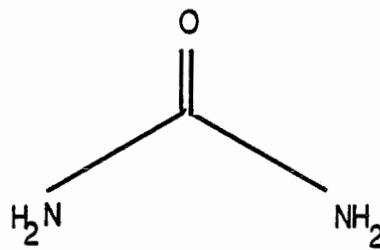
OXALSAEURE



ZITRONENSAEURE

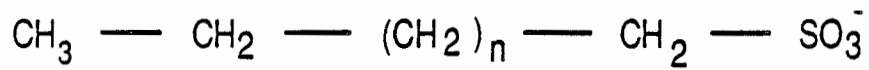


WEINSAEURE

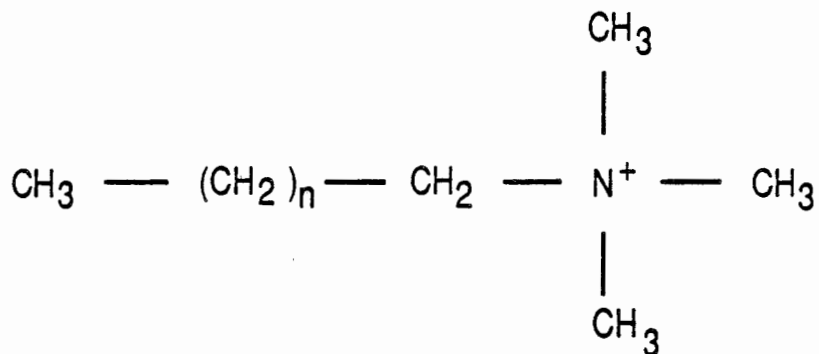


HARNSTOFF

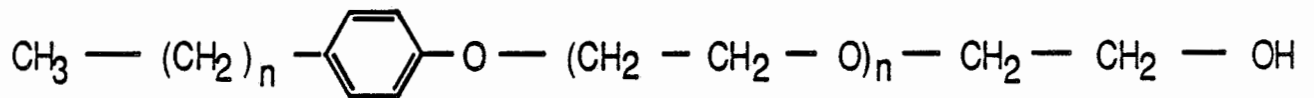
**Figur A7: Molekularstrukturen von Komplexbildnern**



ALKYLSULFONAT  
(ANIONISCH)



ALKYLTRIMETHYLAMMONIUM  
(KATIONISCH)



ALKYLPHENOLAETHOXYLAT  
(NIGHTIONISCH)

**Figur A8: Molekularstrukturen von Tensiden**