



HCG - Hazard Control
Gesellschaft für biologische und chemische Sicherheit mbH

Kampfstoffe und Entsorgungsprobleme In Deutschland

Dipl.-Ing. Ing.Chem. Alfred Krippendorf

Hazard Control GmbH

Versuchsfeld Trauen

29328 Faßberg

Tel. 05055-94064 Fax 05055-94065 e-mail ak@hcg-trauen.de



Inhalt

Chemische Kampfstoffe und ihre Entsorgung

- Vorbemerkung und Definitionen
- Chemische Kampfstoffe
 - Definitionen
 - Klassifizierung
 - Kampfstoffe & Rüstungsaltslasten
- Detektion & Analytik
- Entsorgung
- Probleme



↪ **Beratung** für Handling, Probenahme, Analytik und Entsorgung von hochtoxischen Stoffen, insbesondere chemischen Kampfstoffen

↪ **Entwicklung** kundenspezifischer Methoden zur Analytik und Entsorgung/Vernichtung hochtoxischer Stoffe und Erprobung von Verfahren auf unserem Test- und Prüffeld

↪ **Testung und Kalibrierung** von Meßsystemen zum Gefahrstoffmonitoring

↪ **Probenahme und Sofortanalytik** vor Ort

↪ **Untersuchung von Luft-, Wasser- und Bodenproben auf chemische Kampfstoffe und deren spezifische Abbauprodukte** in unserem speziell für die Kampfstoffanalytik ausgerüstetem Labor unter Einsatz von modernsten identifizierenden Methoden der instrumentellen Analytik (HPLC, GC/MS, Ionenbeweglichkeitsspektrometrie, ELISA-Tests)

↪ Bei Bedarf Einbeziehung der auf dem Versuchsfeld Trauen zur Verfügung stehenden Test- und Prüfeinrichtungen (Freiflächen, Gefahrstofflager, Versuchsstände, Klimakammern, u.dgl.m.)

↪ Alle analytischen Untersuchungen auf das Vorhandensein und die quantitative Bestimmung chemischer Kampfstoffe erfolgen unter Verwendung **zertifizierter Standardsubstanzen**

↪ **Umgang mit Liste 1 – Chemikalien ohne Einschränkungen**

↪ **Synthesen**



Consulting – Chemische Kampfstoffe & Munition

- Analytik
- Arbeitsschutz
- Technologiebewertung
 - Japan
 - Frankreich
- Gutachten / Stellungnahmen

Vorbemerkungen



Anforderungen an ein perfektes Gift (Sind chemische Kampfstoffe „perfekte“ Gifte ?)

- ☑ *Hohe Toxizität*
- ☑ *Unauffälligkeit hinsichtlich Geruch und Geschmack*
- ☑ *Verzögerter Wirkungseintritt*
- ☑ *Keine sichtbaren pathologischen Veränderungen, Erschwerung postmortaler Diagnostik*
- ☑ *Chemische und physikalische Beständigkeit*
- ☑ *Komplizierte analytische Erfäßbarkeit*
- ☑ *Keine spezifische medizinische Behandlung nach Auftreten erster Vergiftungssymptome*

Pattinson, F. : Toxic Aliphatic Fluorine Compounds, Elsevier Monographs, Amsterdam 1959



Anforderungen an Chemische Kampfstoffe für den militärischen Einsatz

Was unterscheidet einen chemischen Kampfstoff von anderen Gefahrstoffen ?

- ☑ *Unter Einsatzbedingungen eine für den jeweiligen Zweck hinreichende Wirkung*
 - ☑ *(Toxizität – hoch oder niedrig)*
 - ☑ *(Dampfdruck, Flüchtigkeit, Seßhaftigkeit – hoch oder niedrig)*
- ☑ *Industrielle (großtechnische) Herstellbarkeit*
 - ☑ *mit heimischen Rohstoffen*
 - ☑ *Lager- und Transportfähigkeit*
- ☑ *Chemische Stabilität (Lagerung, Hydrolyse, Klima)*
- ☑ *Thermische Stabilität, Aerolisierbarkeit*
- ☑ *Detektion (?)*
- ☑ *Dekontamination (?)*
- ☑ *Durchdringungsvermögen f. Bekleidung, Schutzausrüstung (?)*
- ☑ *Spezifische medizinische Behandlung (?)*

Definition



Was sind „Chemische Kampfstoffe“ (1)

- ☑ Definition ? Rechtsverbindlich ?
- ☑ **Künstlich hergestellte chemische Stoffe**, die zu dem Zweck hergestellt wurden, feindliche Soldaten im Kriegsfall zu töten oder kampfunfähig zu machen, gewalttätige Demonstranten auseinander zu treiben oder – bei weiterer Definition des Begriffes „chemischer Kampfstoff“ – die Nahrungsmittelversorgung des Feindes abzuschneiden, die Sicht des Gegners zu beeinträchtigen oder feindliche Stellungen und gepanzerte Fahrzeuge unbrauchbar zu machen (Wikipedia)
- ☑ **Chemische Kampfstoffe sind vom Menschen produzierte Verbindungen natürlicher oder synthetischer Herkunft, durch deren Einsatz versucht wird, in Kampfhandlungen einen Vorteil zu erlangen.**
- ☑ **Heute werden normalerweise die zu solchen Zwecken eingesetzten oder dafür vorgesehenen (produzierten) Verbindungen als „Chemische Kampfstoffe“ bezeichnet. Ausnahme: industriell verwendete Chemikalien**

Definition



Was sind „Chemische Kampfstoffe“ (1a)

Übereinkommen über das Verbot der Entwicklung, Herstellung, Lagerung und des Einsatzes chemischer Waffen und über die Vernichtung solcher Waffen (CWÜ)

Der Ausdruck "**chemische Waffen**" bezeichnet folgende Gegenstände, zusammen oder für sich allein:

- a) **toxische Chemikalien und ihre Vorprodukte**, mit Ausnahme derjenigen, die für nach diesem Übereinkommen nicht verbotene Zwecke bestimmt sind, solange diese nach Art und Menge mit solchen Zwecken vereinbar sind;
- b) **Munition oder Geräte**, die eigens dazu entworfen sind, durch die toxischen Eigenschaften der unter Buchstabe a bezeichneten toxischen Chemikalien, welche infolge der Verwendung solcher Munition oder Geräte freigesetzt würden, den Tod oder sonstige Körperschäden herbeizuführen;
- c) jede **Ausrüstung**, die eigens dazu entworfen ist, im unmittelbaren Zusammenhang mit Munition oder Geräten verwendet zu werden, wie sie unter Buchstabe b bezeichnet sind.

"Toxische Chemikalie" bedeutet jede Chemikalie, die durch ihre chemische Wirkung auf die Lebensvorgänge den Tod, eine vorübergehende Handlungsunfähigkeit oder einen Dauerschaden bei Mensch oder Tier herbeiführen kann. Dazu gehören alle derartigen Chemikalien, ungeachtet ihrer Herkunft oder der Art ihrer Produktion und ungeachtet dessen, ob sie in Einrichtungen, in Munition oder anderswo produziert werden.

(Im militärischen Sprachgebrauch versteht man unter chemischer Waffe die Kombination aus einem chemischen Kampfstoff mit einem Einsatzmittel)

Definition



Was sind „Chemische Kampfstoffe“ (2)

*Ausführungsgesetz zu dem Übereinkommen vom 13. Januar 1993
über das Verbot der Entwicklung, Herstellung, Lagerung und des
Einsatzes chemischer Waffen und über die Vernichtung solcher
Waffen*

*(Ausführungsgesetz zum Chemiewaffenübereinkommen - CWÜAG)
Vom 2. August 1994*

und die

*Ausführungsverordnung zum
Chemiewaffenübereinkommen vom 20. November 1996
(BGBl. I S. 1794) (CWÜV)*



Anhang 1 CWÜV - Chemikalienlisten

A. Toxische Chemikalien:

1. O-Alkyl(C10 einschließlich Cycloalkyl)-alkyl-(Me, Et, n-Pr oder i-Pr) -phosphonofluoride

z.B. Sarin: O-Isopropylmethylphosphonofluorid (107-44-8)

Soman: O-Pinakolylmethylphosphonofluorid (96-64-0)

2. O-Alkyl(C10 einschließlich Cycloalkyl)-N,N-dialkyl(Me, Et, n-Pr oder i-Pr) -phosphoramidocyanide

z.B. **Tabun**: O-Ethyl-N,N-dimethylphosphoramidocyanid (77-81-6)

3. O-Alkyl(H oder C10 einschließlich Cycloalkyl)-S-2-dialkyl(Me, Et, n-Pr oder iPr)aminoethylalkyl (Me, Et, n-Pr oder i-Pr)-phosphonothiolate sowie entsprechende alkylierte und protonierte Salze

z.B. VX: O-Ethyl-S-2-diisopropylaminoethylmethyl-phosphonothiolat (50782-69-9)

4. Schwefellose:

2-Chlorethylchlormethylsulfid (2625-76-5)

Senfgas: Bis-(2-chlorethyl)-sulfid (505-60-2)

Bis-(2-chlorethylthio)-methan (63869-13-6)

Sesqui-Yperit (Q): 1,2-Bis-(2-chlorethylthio)-ethan (3563-36-8)

Bis-1,3-(2-chlorethylthio)-n-propan (63905-10-2)

Bis-1,4-(2-chlorethylthio)-n-butan (142868-93-7)

Bis-1,5-(2-chlorethylthio)-n-pentan (142868-94-8)

)Bis-(2-chlorethylthiomethyl)-ether(63918-90-1)

O-Lost: Bis-(2-chlorethylthioethyl)-ether (63918-89-8)

5. Lewisite:

Lewisit 1:2-Chlorvinyldichlorarsin (541-25-3)

Lewisit 2:Bis-(2-chlorvinyl)-chlorarsin (40334-69-8)

Lewisit 3:Tris-(2-chlorvinyl)-arsin (40334-70-1)

6. Stickstofflose

HN1:Bis-(2-chlorethyl)-ethylamin (538-07-8)

HN2:Bis-(2-chlorethyl)-methylamin (51-75-2)

HN3:Tris-(2-chlorethyl)-amin (555-77-1)

7. Saxitoxin (35523-89-8)

8. Ricin (9009-86-3)

Definition



Anhang 1 CWÜV - Chemikalienlisten

B. Ausgangsstoffe:

9. Alkyl(Me, Et, n-Pr oder i-Pr)-phosphonsäuredifluoride
z.B. DF: Methylphosphonsäuredifluorid (676-99-3)

10. O-Alkyl(H oder C10 einschließlich Cycloalkyl)-O-2-Dialkyl(Me, Et, n-Pr oder i-Pr)-aminoethyl-alkyl(Me, Et, n-Pr oder i-Pr)-phosphonite und entsprechende alkylierte und protonierte Salze
z.B. QL: O-Ethyl-O-2-diisopropylaminoethyl-methylphosphonit (57856-11-8)

11. Chlor-Sarin: O-Isopropylmethylphosphonochlorid (1445-76-7)

12. Chlor-Soman: O-Pinakolylmethylphosphonochlorid (7040-57-5)

zusätzlich Listen 2 & 3

Definition



Was sind „Chemische Kampfstoffe“ (3)

Kriegswaffenliste

(zuletzt geändert durch die Neunte Verordnung zur Änderung der Kriegswaffenliste vom 26. Februar 1998, BGBl. I S. 385)

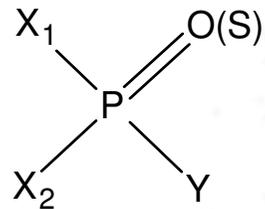
Chemikalienaufstellung ist deckungsgleich mit Liste 1 CWÜV

Unterschiede:

- **Wird hinsichtlich der aufgeführten Substanzen als nicht abschließend betrachtet**
- **Ausnahme:**
Von der Begriffsbestimmung der Waffen ausgenommen sind alle Vorrichtungen, Teile, Geräte, Einrichtungen, Substanzen und Organismen, die zivilen Zwecken oder der wissenschaftlichen, medizinischen oder industriellen Forschung auf den Gebieten der reinen und angewandten Wissenschaft dienen. Ausgenommen sind auch die Substanzen und Organismen der Nummern 3 und 5, soweit sie zu Vorbeugungs-, Schutz- oder Nachweiszwecken dienen.
- **Umfaßt ebenfalls:**
Einrichtungen oder Geräte, die eigens dazu bestimmt sind, die genannten chemischen Kampfstoffe für militärische Zwecke zu verwenden, sowie Teile oder Baugruppen, die eigens zur Verwendung in einer solchen Waffe bestimmt sind.

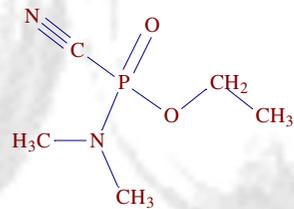


Nervenkampfstoffe (Organophosphorverbindungen)

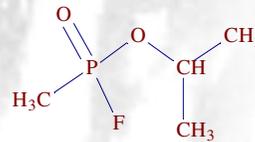


$X_1; X_2 = R, RO(S), RNH, R_2N$
 $Y = \text{Halogen, Pseudohalogen, CN, SCN, OCN, Phenol-, Enol-, Cholin-, Thiocholin, ...}$

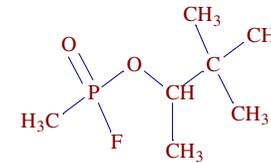
Schrader'sche Grundformel



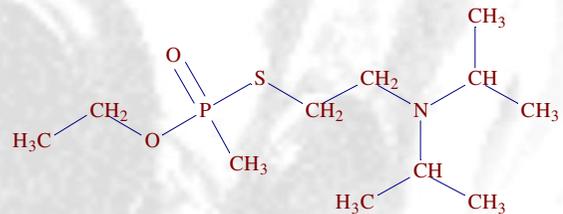
GA, Tabun



(GB, Sarin)



(GD, Soman)



(VX)

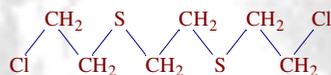


Loste

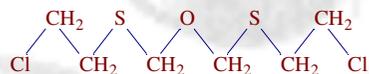
S-Loste (Schwefelorganika)



S-Lost, H, HD, Yperit

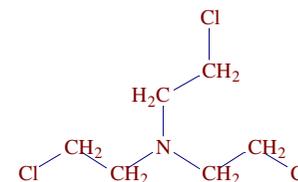


Sesqui-Lost, Q

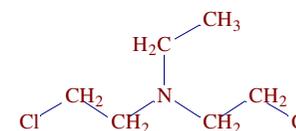


O-Lost, HT

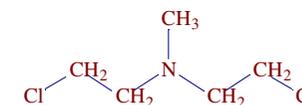
N-Loste (Stickstofforganika)



N-Lost, HN-3, N-Yperit



N-Lost, HN-1, N-Yperit



N-Lost, HN-2, N-Yperit



Wirkung von S-Lost

Einwirkung einer
geringen Menge
S-Lost ($\ll 50$ mg)
auf die ungeschützte
Haut



ca. 24 h



ca. 24 h



2-3 d



1 w

Primärwirkung bei
ungeschütztem
Kontakt:
Augenschädigung
Lungenschädigung



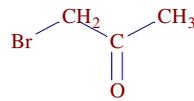
BRITISH GAS CASUALTIES, 1918





Reiz(kampf)stoffe

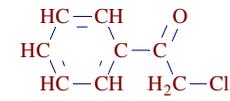
Halogenierte aliphatische /aromatische /gemischte **Ketone**



Bromazeton,
Brombutanon

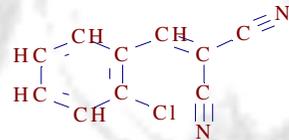


1-Brombutanon-(2),
Brommethylethylketon



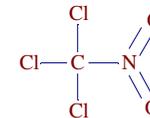
ω -Chlorazetophenon, CN

Halogenierte **Nitrile**

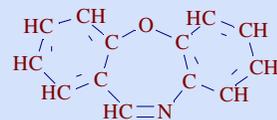


(O-Chlorbenzylidenmalondinitril, CS)

Halogenierte **Nitroalkane**



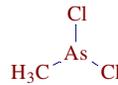
Trichlornitromethan, Chlorpikrin



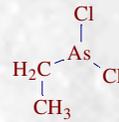
Dibenz(b,f).1,4-oxacepin, CR



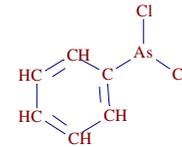
Arsenorganische Verbindungen



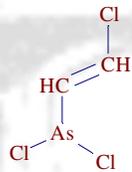
Methylarsindichlorid,
Methyl-Dick



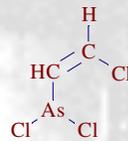
Ethylarsindichlorid,
Ethyl-Dick



Phenylarsindichlorid,
PD

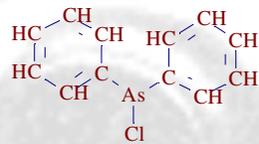


trans-
2-Chlorvinyldichlorarsin
Lewisit

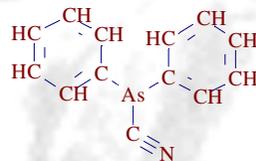


cis-

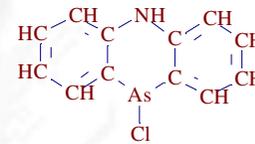
Hautschädigend



Clark I, DA



Clark II, DC



Adamsit, DM

**Reizerregend
(Sternutatoren)**



Chemische Kampfstoffe & Gefahrstoffe

Der (geplante) Einsatzzweck definiert die Einstufung
von Gefahrstoffen als „Chemischer Kampfstoff“



Phosgen



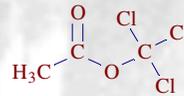
Blausäure



Chlor



Brom



Diphosgen
(Trichlormethylchlorkohlensäureester)



Arsenrichlorid

als ChKS
verwendet



Codebezeichnungen (Auswahl)

GA	<i>Tabun</i>	CG	<i>Phosgen</i>
GB	<i>Sarin</i>	AC	<i>Blausäure</i>
GD	<i>Soman</i>	CK	<i>Chlorzyan</i>
GF	<i>Cyclo-Sarin</i>	L	<i>Lewisit</i>
VX	<i>VX</i>	CN	<i>w-Chlorazetophenon</i>
Vx	<i>EDMM, EDEMO</i>	CS	<i>o-Chl. benzylidenmalondinitril</i>
GE	<i>Ethyl-Sarin</i>	CR	<i>Dibenz[b,f]-1,4-oxazepin</i>
H	<i>S-Lost</i>	DM	<i>Adamsit</i>
HD	<i>S-Lost (dest.)</i>	BZ	<i>Chinuklidylbenzilat</i>
HN-3	<i>N-Lost</i>	BTAx	<i>Botulinustoxin</i>
DA	<i>Clark I</i>	DC	<i>Clark II</i>



Einteilung Chemischer Kampfstoffe

- | | |
|---|---|
|  Weißkreuz | <i>tränenenerregende Kampfstoffe</i> |
|  Grünkreuz | <i>Kampfstoffe mit erhöhtem Dampfdruck, die vornehmlich über die Atemwege wirken</i> |
|  Blaukreuz | <i>Kampfstoffe mit geringer Flüchtigkeit und großer Reizwirkung, Wirkung vornehmlich auf die Atemwege</i> |
|  Gelbkreuz | <i>hautschädigende Kampfstoffe</i> |
|  Rotkreuz | <i>Nesselstoffe</i> |

Einteilung



Klassifizierung Herstellung/Beschaffbarkeit Chemische Kampfstoffe / Gefahrstoffe

- ☑ **Käuflich zu erwerben:**
 - 👉 Phosgen, Blausäure, Chlor, ... (Druckgasflaschen)
 - 👉 ω -Chlorazetophenon, (Chemikalienhandel)
 - 👉 Cyanide, Alkaloide, ...
- ☑ **Leicht herstellbar (kein Expertenwissen bzgl. Chemie und Schutz):**
 - 😊 Lose (N- und S-Lose)
 - 😊 Reizstoffe (Chloraceton, Bromaceton, Chlorpikrin)
- ☑ **Schwer herstellbar (Expertenwissen bzgl. Chemie und Schutz):**
 - 👉 Organophosphorverbindungen (insbesondere V-Stoffe)
 - 👉 Angereicherte Toxine
- ☑ **(Leicht) beschaffbar aus Altlasten:**
 - 💣 S-Lost
 - 💣 Reizstoffe (Arsenorganika)
 - 💣 Chemische Waffen/chemische Munition



Kontamination durch chemischer Kampfstoffe während der

- ☑ **Herstellung**
 - ✓ Havarien, Kriegsschäden, unbeabsichtigte Freisetzung
 - ✓ Kontaminierte Produktionsabfälle und -rückstände
 - ✓ Restlagermengen
 - ✓ Unsachgemäße Beseitigung

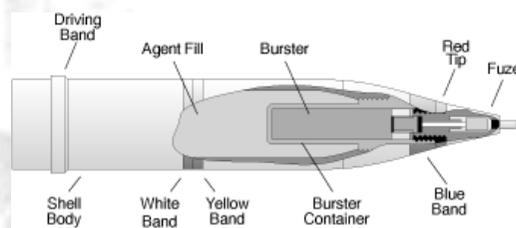
- ☑ **Lagerung** (ChKS und/oder chemische Munition):
 - ✓ Freisetzung infolge Havarien, Kriegsschäden
 - ✓ Unsachgemäße Beseitigung

- ☑ **Vernichtung nach WK I und WK II:**
 - Vergrabungen (Munition und ChKS)
 - Verbrennungen
 - (Unvollständige) chemische Umsetzungen
 - Rückstände aus ChKS, Abbau- und Zersetzungsprodukte



Chemische Kampfstoffe

Chemische Munition aus Vergrabungen



Explosivstoff-
Preßlinge

Chemische Kampfmittel (und Explosivstoffe) aus Vergrabungen und Altablagerungen



Gießflasche S-Lost
(Deutschland)



Chemische Kampfstoffe



BDAO-Brocken

*Zerbrochene
Glasflasche mit BDAO*

Vergrabung CLARK-Flaschen WK I



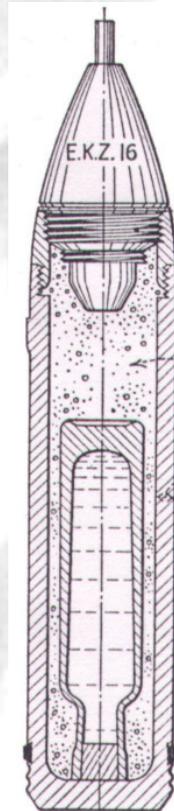


Chemische Kampfstoffe

Clark-Flaschen für

- ★ *15 cm Granate*
- ★ *10,5 cm Granate*
- ★ *7,7 cm Granate*

Deutschland





Chemische Kampfstoffe



*Übungskampfstoff Bromaceton
(Deutschland)*



Chemische Kampfstoffe



Chemische Fabrik Dr. Hugo Stoltzenberg, Hamburg
 Hamburg 1 Mönckebergstraße 19
 Telegramm-Adresse: Hamburgsto Fernruf: 33 03 08/09

3

GASMASKEN-PRÜFMATERIAL C.F.S.

Zum Prüfen von Gasmasken auf Dichtheit und von Gasmasken-Einsätzen auf Leistungsfähigkeit läßt man in einem gasdichten Raum geeignete Reizstoffe, die eine heftige augenblickliche Tränen- oder sonstige Reizwirkung besitzen, ohne irgendwelche dauernden Schädigungen hervorzurufen, auf einen Maskenträger einwirken. Diese Stoffe müssen schnell und vollkommen im Raum verbreitet werden, was am vorteilhaftesten durch Versprengen oder Verschießen von mit den betreffenden Reizstoffen gefüllten Ampullen oder Patronen geschieht, in gewissen Fällen auch durch Verschütten der betreffenden Stoffe.

I. MASKENPRÜFAMPULLEN C.F.S.

Die in nebenstehender Abbildung gezeigten Ampullen tragen an ihrem Ende ein Stück Zündschnur. Man entzündet diese Zündschnur mit dem Streichholz und legt oder hängt die Ampulle in die Kammer. Nach erfolgter Explosion der Ampulle betritt man die Gaskammer wieder unter der zu prüfenden Gasmaske und stellt fest, ob der Einsatz dicht hält oder ob sich (bei nicht genügendem Schutz) eine Tränenwirkung bemerkbar macht. Die Maskenprüfampullen werden mit den Tränenstoffen Bromaceton, Brommethyläthyketon und Xylylbromid geliefert.

Maskenprüfampulle C.F.S.

BESTELL-LISTE UND PREISE.

Bezeichnung	Preis RM.	Telegrammwort	
Maskenprüfampulle „B“, mit Bromaceton gefüllt	0.75	Doppelter Inhalt	ampac
Maskenprüfampulle „Bn“, mit Brommethyläthyketon gefüllt	0.75	1.25	ampret
Maskenprüfampulle „T“, mit Xylylbromid gefüllt	0.75		ampyl



Ampullen für Prüfzwecke (Deutschland)



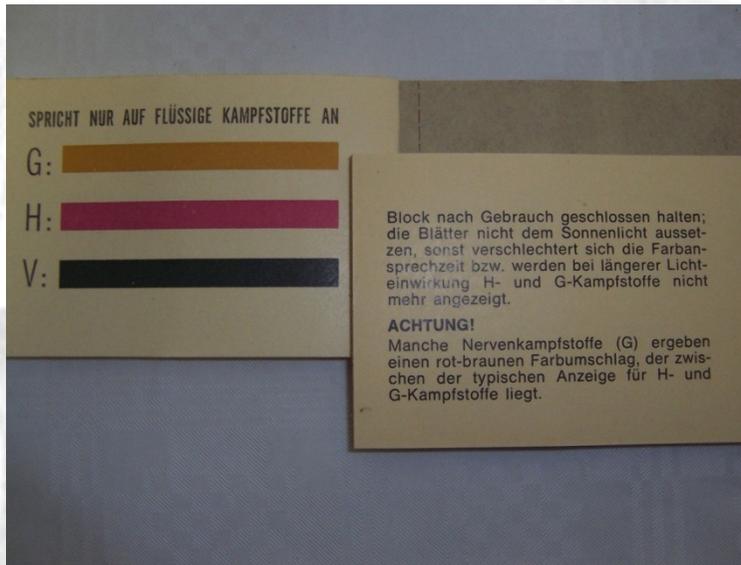
Analytik

- ☑ **Detektion chemischer Kampfstoffe**
 - ✓ Nachweis vor Ort, ggf. auch quantitativ
 - ✓ Nachweis (meistens) in der Gasphase
 - ✓ Kontinuierliche Überwachung von Arbeitsplätzen (Gasphase, quantitativ)
 - ✓ Tragbare Geräte (Detektoren)
 - ✓ Mobile Feldlabore

- ☑ **Identifikation und Bestimmung (Analytik)**
 - ✓ Unter stationären Bedingungen
 - ✓ Identifizierende Analytik mit anschließender Quantifizierung
 - ✓ GC/MS, APCI-MS
 - ✓ HPLC/DAD, LC/MS



Spürpapier



- Vorteile:**
- schnelle, einfache Anwendung
 - nahezu überall anwendbar
 - schnelles Ergebnis

- Nachteile:**
- keine genaue Aussage
 - nur für flüssige Kampfstoffe (nicht Gas- oder Aerosolform)

Prüfröhrchen



- Vorteile:**
- schnelle, einfache Anwendung
 - nahezu überall anwendbar
 - schnelles Ergebnis
 - (quantitativer) Nachweis

- Nachteile:**
- Substanzspezifisch
 - erfordert Fachkenntnisse
 - stör anfällig
 - kostenintensiv



Ionenbeweglichkeitsspektrometer Bruker RAID



- Vorteile:**
- extreme Empfindlichkeit (ppt / ppb)
 - extrem kurze Analysenzeiten (Sekunden)
 - keine aufwendige Probenvorbereitung

- Nachteile:**
- Zielsubstanzen müssen Protonen- oder Elektronenaffinität besitzen
 - nur ausgewählte Substanzgruppen
 - Reaktionen finden in der Gasphase statt
 - zur erweiterten Nutzung Training erforderlich

IMS
Ionen Mobilitäts Spektrometer





Analytik

Mobile Analytik (Feldlabor)

- mobile GC/MS (MM1, EM640S)
- mobile Röntgenfluoreszenz
- Ionenbeweglichkeitsspektrometer

- Arbeitsschutzanalytik
- Probenvorauswahl
- hoher Probendurchsatz



Stationäre Analytik

- GC/MS, HPLC/DAD
- Identifikation und Bestimmung im Spurenbereich
- Probenaufbereitung erforderlich



Entsorgung chemischer Kampfstoffe

Die Auswahl eines geeigneten Entsorgungsverfahrens hängt ab von:
Art, Konzentration der Schadstoffe und Gesamtmenge
des kontaminierten Materials

Thermische Vernichtung

- Hochtemperaturverbrennung = Standardmethode zur Vernichtung toxischer Verbindungen
- Ungeeignet für explosivstoffhaltige Abfälle
 - Herdwagensystem/Hochtemperaturverbrennung – Munster-1
 - Bodenwäsche/Plasmareaktor – Munster-2
 - ☺ Sprengofen (chemische Munition) – Munster-3

Deponie (Langzeit-Lagerung)

- Deponieren von toxischen Abfällen mit/ohne Vorbehandlung (Konfektionierung)
- Für hochkontaminierte Abfälle Untertagedeponie

Chemische Umsetzung

- Umsetzung von chemischen Kampfstoffen in mindergiftige oder ungiftige Produkte (Hydrolyse, Oxydation, Chlorierung,...) (**Entgiftung/Dekontamination**)
- Zur Vorbereitung der Deponierung (bspw. Inertisierung)



Probleme ?





Gesundheitsschutz

**Ab welcher Konzentration muß man sich schützen?
Welche Konzentrationen sind gefährlich?**

MAK-Werte

Die Maximale Arbeitsplatz-Konzentration (MAK-Wert) gibt die maximal zulässige Konzentration eines Stoffes als Gas, Dampf oder Schwebstoff in der (Atem-)Luft am Arbeitsplatz an, **bei der kein Gesundheitsschaden zu erwarten ist, auch wenn man der Konzentration in der Regel 8 Stunden täglich, maximal 40 (42) Stunden in der Woche ausgesetzt ist (Schichtbetrieb).**

TRK-Werte

Die Technische Richtkonzentration (TRK-Wert) gibt die Konzentration eines Stoffes als Gas, Dampf oder Schwebstoff in der Luft am Arbeitsplatz an, die nach Stand der Technik maximal erreicht werden darf. Der TRK-Wert wird für krebserzeugende, -verdächtige und erbgutverändernde Stoffe angegeben, für die kein MAK-Wert angegeben werden darf.

Der TRK-Wert **soll das Risiko eines Gesundheitsschadens minimieren**, da auch bei eingehaltenem TRK-Wert eine Beeinträchtigung der Gesundheit des Menschen nicht ausgeschlossen ist. Dabei gelten die TRK-Werte für Personen, die gesund und im erwerbsfähigen Alter sind.

Probleme 1



Gesundheitsschutz

Low-Level-Konzentrationen (für ChKS) - Japan

	Abgase (Verbrennung)	kont. Monitoring Luft in Arbeitsbereichen	kont. Monitoring öffentliche Bereiche
HD	0,002 mg/m ³	0,003 mg/m ³	0,0002 mg/m ³
L	0,004 mg/m ³	0,003 mg/m ³	0,0004 mg/m ³
DC/DA/BDAO	0,002 mg/m ³		0,0002 mg/m ³
CN	0,3 mg/m ³		0,03 mg/m ³
Gesamtarsen	0,5 mg/m ³		0,5 mg/m ³

Gibt es für: USA, RU, Japan, Belgien – In Deutschland keine Festlegungen

MiniCAMS
OI Analytical



DS 1000
Hitachi



microTOF
Bruker





Parameterauswahl für analytische Untersuchungen

Grundlegende Bedeutung der Analytik

Die analytischen Daten beeinflussen wesentlich und grundlegend:

***Arbeits- und Gesundheitsschutzmaßnahmen
Art und Weise des sicheren Umgangs
Auswahl des Entsorgungsweges***

***Falsche oder fehlende Analysendaten könne zu folgenschweren und
kostenintensiven Fehlentscheidungen führen !***



Parameterauswahl für analytische Untersuchungen

Auswahl der Analysenparameter - Substanzauswahl

- „Unsinnige“ Parameter (bspw. Phosgen im Boden, Chlorcyan in Wasser)
- Fehlende Parameter stoffbezogen (bspw. bei S-Lost: Sesqui-Lost, O-Lost)
- Fehlende Parameter untersuchungsbezogen (nur Teile des wahrscheinlich vorhandenen Substanzinventars ausgewählt, bspw. bei Arsenorganika)

Unsinnige /Mangelhafte Entscheidungskriterien

- Gesamtarsengehalt = Entscheidungskriterium für weitere Untersuchungen
(bspw. : wenn $As_{ges} > 5 \text{ mg}$ dann weitere Untersuchung auf Arsenorganika)
(aber: Prüfwert BDAO¹ = 2 mg/kg bei As im Molekül 31,6% = 0,632 mg As/kg)
(wenn $As_{ges} = 4 \text{ mg/kg}$ (geogen) + 0,632 mg/kg (aus 2 mg/kg BDAO) = 4,632 mg/kg = keine weitere Untersuchung auf Arsenorganika, obwohl der Prüfwert überschritten ist)
- Summenparameter – zulässige Konzentrationen, konzentrationsabhängige Wirkungen, etc., hängen von den Eigenschaften der Einzelverbindungen ab

¹ Projekt 3801 – Ableitung von Prüfwerten für Kampfstoffe und Abbauprodukte für den Wirkungspfad Boden Mensch, LfU Bayern, 2005



Parameterauswahl für analytische Untersuchungen

„Organisches“ Arsen / Organisch gebundenes Arsen

- *Eigentlich: mit organischen Lösungsmitteln extrahierbare Arsenverbindungen (bspw.: Extraktion von Wasser- oder Bodenproben mit Dichlormethan und anschließende Bestimmung des Gesamtarsengehaltes)*
- *Ursprünglich gedacht, um in hohen Konzentrationen vorhandene Arsenorganika nachzuweisen (g/kg-Bereich) (Nutzung der unterschiedlichen Löslichkeiten zwischen anorganischen und organischen Arsenverbindungen, WIS, Dr. B. Appler)*
- *In „analytischen“ Konzentrationen ($\mu\text{g/l}$, mg/kg) nicht anwendbar, weil:*
 - ✓ *Sowohl anorganische als auch organische Arsenverbindungen in den organischen Lösungsmitteln löslich sind*
 - ✓ *Die Löslichkeiten der einzelnen Verbindungen unterschiedlich sind*
 - ✓ *Keine Aussage hinsichtlich der Art der extrahierten Verbindung gemacht werden kann*
 - ✓ *Eine Korrelation zwischen dem bestimmten Wert und der Menge an organischen Arsenverbindungen bei niedrigen Konzentrationen nicht nachgewiesen werden kann*
- **Aus wissenschaftlicher Sicht ist dieser Parameter abzulehnen.**
(siehe Schoene, 1995)



*Lösungen haben wir genug.
Sie passen nur nicht zum Problem.*

