

# Photoabbau von TNT in Oberflächengewässern – eine Möglichkeit zur Sanierung?



Figure 1:  
Simulation system with five segments each  
containing a water sediment system treated with  
<sup>14</sup>C-labelled explosives

## Hintergrund

Derzeit werden allein in Deutschland etwa 3000 Flächen vermutet, die aus der ehemaligen Rüstungsproduktion mit Explosivstoffen, vorwiegend TNT und verwandten Stoffen, belastet sind. Durch Niederschlag und Sickerwasser werden permanent sprengstoff-typische Verbindungen (STV) aus dem Boden in andere Kompartimente verlagert. Bislang stehen die in Boden und Grundwasser ablaufenden Prozesse zum Verbleib der Stoffe im Fokus. Oberflächengewässer wurden bisher nur am Rande in die Untersuchungen auf kontaminierten Standorten einbezogen. Dabei gibt es Hinweise, dass in Oberflächengewässern dem Photoabbau von TNT eine Schlüsselrolle zur natürlichen Schadstoffminderung und Detoxifizierung zukommen kann. Unter der Voraussetzung, dass durch die Phototransformation von TNT in Oberflächengewässern keine unerwünschten Abbauprodukte in Wasser oder Sediment akkumulieren, könnte dieser Prozess im Rahmen einer Sanierungsplanung als effektives und gleichzeitig kostengünstiges Tool genutzt werden.

## Ziele

Im Rahmen des BMBF-Forschungsvorhabens KORA wurden in Oberflächen-

gewässern nahe einer Rüstungsaltpast jahreszeitlich schwankende Konzentrationen an TNT und weiteren STV gemessen. Der Verlauf widersprach dabei dem theoretisch zu Erwartenden. Als Ursache wurde ein Abbau der eingetragenen STV durch das Sonnenlicht ermittelt. Allerdings konnten keine Abbauprodukte identifiziert werden, so dass eine Beurteilung hinsichtlich einer Entgiftung nicht möglich war. Hier setzt das Projekt an, in dem durch Einsatz von <sup>14</sup>C-markiertem TNT und weiteren ausgewählten STV-Vertretern eine qualitative und quantitative Aussage zum Photoabbau von STV in Oberflächengewässern erarbeitet wird.

## Projektbeschreibung

Grundlage des Vorhabens stellen die aus der Pflanzenschutzmittel-Zulassung bekannten standardisierten Photolysestudien dar, die hier zur Ermittlung von Grunddaten zur Abbaukinetik und zur Prozessaufklärung genutzt wurden. Zusätzlich wurde eine Simulation in Wasser/Sedimentsystemen im Technikumsmaßstab durchgeführt, um die Übertragbarkeit der Standardtests auf realitätsnahe Bedingungen zu prüfen und eine Massenbilanz erstellen zu können.

## Ergebnisse

Die Standardtests belegen den sehr raschen Abbau von TNT unter Bestrahlung mit simuliertem Sonnenlicht. Die ermittelten Halbwertszeiten betragen für drei der vier getesteten STV nur wenige Stunden. Lediglich die an der Seitenkette oxidierte Form des Dinitrotoluol, die entsprechende Dinitrobenzoesäure, erweist sich als deutlich photolysestabiler. Dabei spielt der pH-Wert eine unerwartet starke Rolle; in sauren

Wässern ist insbesondere beim TNT eine erhebliche Verlangsamung der Abbaugeschwindigkeit zu beobachten. In Kooperation mit Dr. Steinbach von der Universität Marburg konnten mit hochauflösender MS und NMR-Technik die Strukturen der Hauptabbauprodukte aufgeklärt werden. Im Simulationssystem wurden die Ergebnisse aus den Standardtests grundsätzlich bestätigt. Auch hier erfolgte der photolytische Abbau unter simuliertem Sonnenlicht innerhalb weniger Stunden und auch hier war die Dinitrobenzoesäure erheblich stabiler. Es werden zudem die gleichen Transformationsprodukte gefunden. Gleichzeitig fand eine Verlagerung der eingesetzten Radioaktivität an die Sedimentmatrix statt und blieb dort als nicht extrahierbarer Rückstand. Dieser Mechanismus ist in Böden als entscheidender detoxifizierender Schritt bereits bekannt, und nach einer Versuchsdauer von einem Monat ist mehr als die Hälfte des eingesetzten TNT irreversibel an die Sedimentmatrix gebunden. Allerdings scheinen die Eigenschaften der eingesetzten Sedimente einen sehr großen Einfluss auf das Ausmaß der Festlegung zu haben.

## Fazit

Durch Übertragung bekannter Untersuchungsverfahren in ein neues Forschungsfeld wurde das Potenzial des Photoabbaus als natürlicher Schadstoffminderungsprozess gezeigt. Ein Einsatz des Prozesses bei der Sanierung moderat belasteter Wässer von Rüstungsaltpasten erscheint möglich.

Das Vorhaben wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung, BMBF, im Rahmen des Projekts KORA finanziert.

# Photodegradation of TNT in Surface Waters – a Possible Approach for Remediation?



Figure 2: Standard irradiation laboratory system for determining photolysis of pesticides in aqueous solution

## Background

At present, there are about 3000 sites in Germany with suspected munitions contamination. Leachate from the contaminated soil may cause transfer of explosive substances to ground and surface water. To date, only soil and groundwater have been examined during research on the fate of explosives. Surface waters are of lesser interest, although there are indications that photolytical degradation of explosives in surface water may play a key role with regard to natural attenuation processes and detoxification. Provided that the phototransformation of TNT does not cause generation of even more hazardous transformation products and their accumulation in water or sediment, this may become a cost-effective tool in planning the cleansing of sites contaminated with explosives.

## Aims

As part of the "KORA" research project funded by the Federal Ministry for Education and Research, ponds located close to a former munitions dump were analysed for dissolved explosives. The concentration of selected explosives was found to be subject to seasonal variation. Surprisingly, the fluctuations observed were contradictory to the predicted trend. One reason was found to

be the degradation of contaminants by sunlight. However, no breakdown products were found with the result that an assessment of detoxification was not possible. This was the starting point for the present investigation.  $^{14}\text{C}$ -radio-labelled TNT and explosive-related compounds were used to obtain a quantitative assessment of the photodegradation of these compounds in sunlight.

## Approach

The use of well-known standardized laboratory test systems developed to investigate the photolytic degradation of agrochemicals permitted determination of basic kinetic parameters and clarification of the photolytic processes of selected explosives. In addition, photolysis was investigated using a more realistic approach with natural sediment/water systems in a simulation device. The test arrangement made it possible to obtain a mass balance on the radioactivity applied. Results were also used to check the transferability of data originating from the laboratory system to more realistic systems.

## Results

Standardized laboratory tests confirmed the rapid disappearance of TNT exposed to simulated sunlight. For three of the four substances tested, the half lives were only a few hours. Dinitrobenzoic acid proved to be much more resistant to aqueous photolysis. However, the abiotic aqueous photolysis process was found to be considerably faster than the biotic degradation of the selected compounds in soils. The pH of the solution was identified as a crucial factor. Under acidic conditions, the photolysis rate for TNT decreased significantly. In cooperation with Dr.

Steinbach of Marburg University, the structure of breakdown products was determined by means of high resolution LC-MS and NMR techniques. Results from the simulation system showed good correlation with the laboratory tests. Similar degradation rates were determined for each compound tested. It was even possible to confirm the increased stability of the dinitrobenzoic acid. This also applies for the structure of transformation products. As an additional result, a shift of radioactivity to the sediment was observed, where it remains as an irreversibly bound residue. Within a period of 30 days, up to 78% of the explosives initially applied were bound by the sediment matrix. This is an interesting finding with regard to the fate of explosives in soils, where the formation of bound residues was found to be the major detoxification step. However, results also showed that sediment properties may influence these processes significantly.

## Conclusions

The application of well-known standardized test methods in combination with a novel simulation approach has been shown to be successful in explaining the main mechanisms involved in the aqueous photolysis of explosives. The effectiveness of aqueous photolysis as a tool for use in the remediation of TNT-contaminated surface waters was demonstrated.

## Contact/Ansprechpartner

Dr. Dieter Hennecke  
Tel: +49 2972 302-209  
dieter.hennecke@ime.fraunhofer.de

Dr. Werner Kördel  
Tel: +49 2972 302-217  
werner.koerdel@ime.fraunhofer.de