

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Rüstungsalasten	1
1.2	2,4,6-Trinitrotoluol	2
1.2.1	Herstellung	2
1.3	Umweltchemie des TNT	4
1.3.1	Emission: Rüstungsalastenstandorte	4
1.3.2	Exposition: Persistenz und Reichweite	5
1.3.3	Wirkung: Toxikologie	6
1.4	Abbauege des TNT	8
1.4.1	Mikrobiologische Transformation von TNT	8
1.4.2	Photochemischer Abbau von TNT	11
1.4.3	Reaktion von TNT mit Basen	12
1.5	Sanierungsmethoden: Stand der Technik.....	13
1.5.1	Die Entsorgung von TNT aus Delaborierung	13
1.5.2	Die Sanierung TNT-belasteter Böden	14
1.5.3	Die Sanierung TNT-belasteter Abwässer	15
2	Aufgabenstellung	16
3	Ergebnisse der synthetischen Arbeiten	18
3.1	Synthese von Referenzsubstanzen	18
3.1.1	Synthese der Aminodinitrotoluole	18
3.1.2	Synthese von 2,6-Diaminonitrotoluol und 6-Amino-4-nitro-2-N-acetyltoluol	18
3.1.3	Synthese der Tetranitroazoxytoluole	19
3.1.4	Synthese von 2,4,6-Trinitrobenzoesäure	19
3.2	Synthese der radioaktiv markierten Aminonitroverbindungen.....	20
3.2.1	Syntheseplanung	20
3.2.2	Hefe (<i>Saccharomyces cerevisiae</i>)	21
3.2.3	Die Reduktion von TNT mit Hefe	22
3.2.4	Trennung der Regioisomere	24
3.2.5	Regioselektivität	25
3.2.6	Radioaktive Synthese	27
3.2.7	Radioanalytik	28

4	Ergebnisse der biologischen Abbauten.....	31
4.1	Analytik.....	31
4.1.1	Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)	31
4.1.2	Probenvorbereitung: Festphasenextraktion	33
4.1.3	Redoxspannung	33
4.2	Aerobe Abbauten	34
4.2.1	Optimierung der Belebtschlammkonzentration	34
4.2.2	Optimierung der Cofaktoren	35
4.2.3	Ergebnis eines optimierten aeroben Abbaus	36
4.2.4	Radioaktivitätsbilanz eines biologischen Abbaus	38
4.3	Aerobe und anaerobe Abbauten mit kontrolliertem Redoxpotential	39
4.3.1	Redoxpotential bei unterschiedlichen Volumenströmen	40
4.3.2	Ergebnisse der anaeroben Abbauten	41
4.4	Vergleich zwischen den aeroben und anaeroben Abbauten	43
5	Ergebnisse der photochemischen Abbauten	46
5.1	Abbauten mit UV-H ₂ O ₂	46
5.1.1	Optimierung der H ₂ O ₂ -Konzentration – Mineralisierung von [U-ring- ¹⁴ C]-TNT	46
5.1.2	Mineralisierung von ¹⁴ C-ADNT und ¹⁴ C-DANT per UV-H ₂ O ₂	48
5.2	Photo-Fenton Abbauten	51
5.2.1	Optimierung der Fe ²⁺ -Konzentration - Mineralisierung von [U-ring- ¹⁴ C]-TNT	51
5.2.2	Mineralisierung von ¹⁴ C-ADNT und ¹⁴ C-DANT per Photo-Fenton	53
5.2.3	Dunkel-Fenton Abbau	54
5.3	Vergleich zweier UV-Lichtquellen.....	55
5.4	Variation der H ₂ O ₂ -Zugabe.....	56
5.5	Vergleich der Abbauversuche.....	57
6	Ergebnisse der kombinierten Abbauten	59
6.1	Ergebnisse verschiedener Verfahrenskombinationen	59
6.1.1	Variation der biologischen Stufe	59
6.1.2	Variation der photochemischen Stufe - Filtration	62
6.1.3	Weitere Optimierung der kombinierten Abbauten	64
6.2	Vergleich und Diskussion der kombinierten Abbauergebnisse	68
7	Zusammenfassung und Ausblick	73

8	Experimenteller Teil	75
8.1	Allgemeines	75
8.1.1	Instrumentelle Analytik: Verwendete Geräte	75
8.1.2	Verwendete Chemikalien	75
8.2	Synthesen	76
8.2.1	Synthese von 2-ADNT und 4-ADNT	76
8.2.2	Synthese von 2,6-DANT und 6-Amino-4-nitro-2-N-acetyltozol	77
8.2.3	Synthese von 2,2',6,6'-Tetranitro-4,4'-azoxytoluol (TN-4,4'-AzT)	78
8.2.4	Synthese von 2,4,6-Trinitrobenzoesäure	79
8.2.5	Radioaktive Synthese von [U-ring- ¹⁴ C]-2-ADNT, [U-ring- ¹⁴ C]-4-ADNT, [U-ring- ¹⁴ C]-2,4-ADNT und [U-ring- ¹⁴ C]-2,6-DANT	80
8.3	Biologische Abbauten	80
8.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) zum biologischen Abbau	80
8.3.2	Biologischer Abbau mit variierenden TNT-Konzentrationen	81
8.3.3	Biologischer Abbau mit variierenden Saccharosemengen	81
8.3.4	Biologischer Abbau mit variierenden Volumenströmen und Gasen	81
8.3.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift der biologischen Stufe im kombinierten biologisch-chemischen Abbau	81
8.3.6	Biologischer Abbau mit variierenden Volumenströmen und Gasen	82
8.3.7	Biologischer Abbau mit Schütteln als Mischtechnik	82
8.3.8	Festphasenextraktion	82
8.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Extraktion des Belebtschlammes	82
8.4.1	Extraktion des Belebtschlammes aus einem Ansatz mit [U-Ring- ¹⁴ C]-TNT	83
8.5	Photochemische Abbauten	83
8.5.1	AAV zum photochemischen Abbau mit UV-H ₂ O ₂	83
8.5.2	Abbau mit ADNTs und DANTs	83
8.5.3	AAV zum Photo-Fenton Abbau	84
8.5.4	Abbau mit verschiedenen Lichtquellen	84
8.5.5	Abbauexperiment zur Dunkel-Fenton-Reaktion	84
8.5.6	Photochemische Stufe im kombinierten Abbau	84
9	Abkürzungsverzeichnis	85
10	Referenzen	87