

Vanja Trifunović*, Milan Antonijević

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, Srbija

Pregledni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC: 662.1/.4:502/504

doi: 10.5937/zasmat1902162T



Zastita Materijala 60 (2)
162 – 173 (2019)

Uticaj TNT eksploziva i njegovih produkata degradacije na životnu sredinu

IZVOD

Eksplziv je supstanca koja kada je izložena toploti, udaru, trenju ili detonaciji, veoma brzo oslobađa veliku količinu energije. Prilikom naglog oslobađanja energije, dolazi do povećanja temperature i pritiska i čitav eksplozivni materijal se pretvara u vruće kompresovane gasove koji se brzo šire i na taj način iniciraju talas pritiska, tj. "udarni talas". Eksploziv trinitrotoluen (TNT) je vojni eksploziv široke primene, i samim tim najveći unos eksploziva u životnu sredinu dolazi iz vojnih aktivnosti. Municija koja se koristi, kako u vojne, tako i u civilne svrhe, kontaminira sve delove sveta. TNT je slaborazgradiv i može se naći u niskim koncentracijama u zemljištu, površinskim i podzemnim vodama. Nažalost, nije štetan samo TNT, već i njegovi produkti degradacije. Eksplozivna jedinjenja negativno utiču na različite vrste zemljišta, voda, biljaka, životinja, a takođe i na čoveka. Stepent uticaja kontaminacije eksplozivom nije isti na sva živa bića. Sanacija zagađenih područja može se vršiti različitim fizičkim, hemijskim i biološkim metodama.

Ključne reči: TNT eksploziv, uticaj TNT-a, produkti degradacije TNT-a, životna sredina.

1. UVOD

Eksplziv je supstanca koja, kada se podvrgava toploti, udaru, trenju ili detonaciji, izuzetno brzo oslobađa veliku količinu energije. Potencijalna energija koja se čuva u eksplozivima može biti u tri oblika, odnosno kao hemijska energija, gas pod pritiskom i nuklearna energija. Naglo oslobađanje energije uzrokuje ogromno povećanje temperature i pritiska, tako da se svi prisutni materijali pretvaraju u vruće kompresovane gasove i to se naziva eksplozija. Eksploziju prate zvuk, svetlost, mehaničko dejstvo i slične pojave koje ostavljaju utisak na čoveka. Osnovna razlika hemijskih eksploziva od ostalih zapaljivih materija je u tome što se kiseonik potreban za sagorevanje nalazi u molekulima u vidu nitro, hloratne ili perhloratne grupe, pri čemu treba znati da prisustvo inertnih gasova smanjuje energiju koja se oslobađa pri eksploziji. S obzirom na to da su gasovi na visokoj temperaturi i pritisku, oni se brzo šire i na taj način iniciraju talas pritiska koji se naziva "udarni talas" u okolnoj sredini [1].

*Autor za korespondenciju: Vanja Trifunović

E-mail: vanjatrifunovic67@gmail.com

Rad primljen: 29. 08. 2018.

Rad korigovan: 31. 01. 2019.

Rad prihvaćen: 10. 02. 2019.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

Eksplzivni materijali se mogu podeliti po brzini kojom se ekspandiraju, i to na visoko eksplozivne i nisko eksplozivne. Visoko eksplozivni (npr. TNT) koriste se uglavnom za proizvodnju udarnih talasa koji se šire preko eksplozivnog materijala velikom brzinom (u njima se front hemijske reakcije kreće kroz materijal brže od brzine zvuka). Ove vrste eksploziva se nazivaju i detonirajući eksplozivi. Nisko eksplozivni (npr. barut) su oni koji deflagiraju (brzo sagorevaju). Zbog svog brzog sagorevanja, pokretačko sredstvo nisko eksplozivnih eksploziva se može samo detonirati u ekstremnim uslovima [1-3].

Visoko eksplozivni eksplozivi se mogu dalje podeliti na osnovu svoje osetljivosti na primarne i sekundarne. Primarni eksplozivi ili inicijatori detoniraju prilikom primene male količine toplote ili pritiska, trenja ili mehaničkog udara. Primarni eksplozivi ne gore. Sekundarni eksplozivi su relativno neosetljivi na udar, trenje ili toplotu. Oni mogu da deflagiraju u malim neograničenim količinama, ali mogu eksplodirati u trenutku kada su zatvoreni [1,2,4].

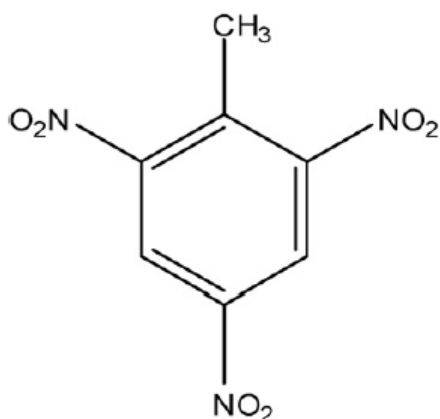
Eksplzivni imaju široku primenu kako u oblasti građevine, inženjerstva, rudarstva, kamenoloma, astronomije (za pokretanje raketa), tako i u vojne svrhe [2,3,5,6].

Istorijski najčešće korišćen eksploziv u vojne svrhe je TNT eksploziv [7-9].

2. TNT EKSPLOZIV

TNT (2,4,6-trinitrotoluen, hemijska formula $C_7H_5N_3O_6$) je 1863. godine prvi sintetizovao nemački naučnik Džulijus Vilbrand, pokušavajući da dobije sredstvo za bojenje, a dvadeset godina kasnije otkriveno je da se radi o veoma jakom eksplozivu. TNT se može smatrati najsigurnijim eksplozivnim materijalom kojim se rukuje, iz razloga što je neosetljiv na udar i trenje, što znatno smanjuje rizik od slučajne detonacije u poređenju sa osetljivijim eksplozivima kao što je nitroglicerol [2,8,10].

TNT se sintetiše iz toluena procesom nitrovanja i sastoji se od benzenskog prstena sa nitro grupama na pozicijama 2,4,6 i metil grupe, slika 1 [11].



Slika 1. Struktura 2,4,6 trinitrotoluena [11]

Figure 1. Structure of 2,4,6 trinitrotoluene [11]

Tokom sinteze TNT-a, neželjeni nesimetrični izomeri uklanjaju se sulfitim pranjem i konačni proizvod sadrži nekoliko procenata nečistoća. Kiseonik i azot su elektronegativni elementi, kiseonik poseduje veću elektronegativnost što kao rezultat daje polarizovane N-O veze unutar nitro grupa, i na taj način lakše dolazi do redukcije [11].

Na osnovu vrednosti koeficijenta raspodele oktanol-voda ($\log K_{OW} = 1,6$) datog u Tabeli 1., može se zaključiti da TNT neće biti sorbovan snažno u tlu/sedimentu i, stoga, može biti relativno pokretan u okruženju. Pošto TNT ima veoma nizak pritisak pare, može se smatrati odsutnim iz atmosfere, i iz tog razloga nitroaromatici povezani sa municijom generalno nisu otkriveni u studijama koje prate njegovu koncentraciju u atmosferi [6,11,12].

Tabela 1. Fizičko-hemijske osobine TNT-a [11]

Table 1. Physico-chemical properties of TNT [11]

Hemijska formula	$C_7H_5N_3O_6$
Molekulska masa	227,13
Tačka topljenja	80,1 °C
Tačka ključanja	240 °C
Rastvorljivost u vodi na 20 °C	130 mg L ⁻¹
Rastvorljivost u acetonitrilu na 20 °C	100 g / 100 g
Rastvorljivost u acetonu na 20 °C	109 g / 109
Pritisak pare	0,03 Pa
log K _{ow}	1,6
log K _{oc}	3,2
Henrijeva konstanta	4,6305·10 ⁻⁵ dm ³ Pa/mol

TNT je eksploziv koji se lako lije i čuva, stabilan je i može dugo da se skladišti. Primenjuje se u skoro svim tipovima artiljerijske municije, samostalno u trenutnim granatama i pomešan sa heksogenom u odnosu 60:40 u protiv-oklopnim kumulativnim granatama [1,8,11,13-16].

Upotrebom eksploziva dolazi do kontaminacije na više načina; međutim, najveći unos eksploziva u životnu sredinu dolazi iz vojnih aktivnosti (testiranje i obuka, demilitarizacija, otvoreno paljenje/otvorena detonacija (OP/OD)) i prateće industrije (proizvodnja, pakovanje, skladištenje, utovar) [2,5,6,12,17-19]. Zbog dugotrajne i široke rasprostranjene upotrebe municije u vojne i civilne svrhe, eksplozivna jedinjenja kontaminiraju velike delove većine kontinenata [6]. Prvi i Drugi svetski rat su za sobom ostavili velike količine nebezbedne i zastarele municije, i čak 68 zemalja se usaglasilo da ima ovaj problem [2,6,11,20]. Koncentracija TNT-a u "vrućim tačkama" kontaminiranog tla može biti 50gkg⁻¹ tla, sa najvišim nivoima kontaminacije TNT-a direktno lociranim na ili blizu površine zemljišta [11]. Kao i kod drugih zagađivača, eksplozivna jedinjenja mogu uticati na ekološke procese i na životnu sredinu. Municije (nazvane neeksplozivna ubojna sredstva ili NUS) koje su izgubljene, zakopane, nedetonirane ili delimično detonirane predstavljaju veću ekološku pretnju nego one koje se ispravno detoniraju ili se njima pravilno rukuje. Konkretno, NUS predstavljaju veliku pretnju za okruženje jer imaju potencijal da oslobađaju velike količine TNT-a u životnu sredinu, jer dolazi do korozije metalnih čaura [2,6,17,20].

Generalno, eksplozivi su visoko stabilna jedinjenja i imaju tendenciju da se vezuju sa organskim materijama zemljišta i na taj način ga zagađuju [2]. TNT može ostati nerazgradiv dug vremenski period kao čvrsta supstanca ili se može rastvoriti u podzemnim vodama. Zbog toksičnosti,

mutagenosti i teratogenosti ovog jedinjenja prema mnogim organizmima, ono predstavlja ozbiljan i rasprostranjen ekološki problem, kao i pretnju ljudskom zdravlju [7-10,12,20,21]. Odlaganje otpada iz municije je skup proces koji obično zahteva iskopavanje kontaminiranog materijala, odlaganje na određenim deponijama ili korištenje različitih metoda da bi došlo do finalne dekontaminacije [7].

Sanacija i upravljanje rizikom na zagađenim područjima zahteva znanje o sudbini i transportu eksploziva i njihovih proizvoda degradacije u okolinu [19]. Sanacija zemljišta, površinskih voda i podzemnih voda zagađenih TNT-om i sličnim jedinjenjima može se postići korišćenjem fizičkih, hemijskih i bioloških metoda. Iako toksičan, TNT ima veoma nisku pokretljivost u tlu [22]. Zbog toga se ovaj opasan otpad tretira isparavanjem do suvog (jer toksične komponente nisu isparljive), nakon čega sledi spaljivanje [2].

Nije štetan samo TNT, već i njegovi proizvodi degradacije. Transformacija nitroaromatičnih jedinjenja generalno se javlja preko aerobnih bakterija koje imaju tendenciju da transformišu TNT molekul tako što redukuju jednu ili dve nitro grupe u hidroksilamino ili amino grupe i proizvode različite izomere amino-nitroaromatičnih jedinjenja, koji se obično akumuliraju u određenom medijumu bez dalje degradacije. Na primer, uobičajeni posmatrani proizvodi redukcije TNT-a uključuju 2-amino-4,6-dinitrotoluen (2-ADNT), 4-amino-2,6-dinitrotoluen (4-ADNT), 2,4-diamino-6-nitrotoluen (2,4-DANT) , 2,6-diamino-4-nitrotoluena (2,6-DANT) [2,4,16,19,22,23]. Štetnost je dokazana testom akutne toksičnosti na glisti koji je izvršen koristeći šumsko zemljište kontaminirano TNT-om. Ovaj test pokazao je da je koncentracija od 143 mg kg^{-1} smrtonosna za polovinu populacije glista [12]. Toksične doze mogu da variraju u zavisnosti od uslova i vremena izlaganja, a USEPA-ina (Američka agencija za zaštitu životne sredine) preporuka za MDK u pijaćoj vodi je $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ TNT-a [2,11].

Neki eksplozivi su labilniji (nepostojaniji) od drugih i u okruženju se mogu transformisati pomoću sunčeve svetlosti, mikroflora tla i biljnih vrsta koje se nalaze u tom području. Eksplozivi se slabo ili umereno rastvaraju u vodi, i na taj način mogu migrirati kroz podzemne površine i izazvati kontaminaciju podzemnih voda. Štaviše, pokazano je da su eksplozivi umereno otrovni za vodene organizme, gliste i mikroorganizme u zemljištu [17, 24].

Visoke koncentracije eksploziva koji se nalaze u tlu mogu se objediniti sa kanalizacijom iz proizvodnih pogona, dozvoljavajući eksplozivima da dosegnu površinske i podzemne vode [12].

Zagađene podzemne vode se obično nalaze na područjima gde se TNT proizvodi, pakuje, transportuje i koristi, a okolina je prisiljena da se suprotstavi problemima zagađenja vode [10,12]. Pojedine fabrike za proizvodnju TNT-a preko otpadnih "crvenih" voda iz procesa dobijanja mogu da proizvedu preko $1,8 \text{ M L}$ otpadnih voda dnevno [2,17]. TNT i njegovi proizvodi transformacije ulaze u morsko i estuarsko okruženje preko odvoda iz ovih postrojenja [20].

Radi zaštite ljudskog zdravlja, ulažu se veliki naponi za predviđanje, kontrolu i ublažavanje kontaminacije, pa je od izuzetnog značaja razviti visoko selektivne, osetljive metode detekcije TNT-a i njegovih produkata degradacije u realnom vremenu i praćenja in situ u podzemnim vodama. Veliki broj tradicionalnih metoda detekcije, kao što su tečna hromatografija visokih performansi (HPLC), tečna hromatografija sa masenom spektrometrijom (LC-MS), gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom (GC-MS), površinski pojačana ramanska spektroskopija (SERS) i tako dalje, su primenjivane u cilju detekcije i kvantifikacije ostataka TNT-a. Ove metode nisu pogodne za primenu na terenu i in situ analizu. Određivanje u specijalnim laboratorijama je skupo i nije fleksibilno. Osim toga, uzorkovanje može prouzrokovati greške [1,3,10,13,15-18,25-27].

Tokom poslednjih 35 godina, tehnike remedijacije nitro aromatičnih jedinjenja ih značajno su poboljšane. Ipak, neophodna su dalja istraživanja, naročito u oblastima masenog bilansa, smanjenja troškova i potpune mineralizacije [21]. Novije metode remedijacije su fluorescencija [6,10,27], elektrohemijske metode [25,27], fitoremedijacija [5,6,8,9,12], fotolitička transformacija [2,20], super kritična ekstrakcija tečnosti ugljendioksidom (SC-CO_2) [17], UC luminescencija [13,26,27], bioluminescencija [1,3], bioremedijacija [1,4,5,7,8,11, 18,21-23,28-30], Fenton proces [2,5]. Svaka od ovih tehnologija poseduje niz prednosti, ali i mana kao što su previsoki troškovi, komplikovana aparatura, i zahtev za tehničko obučanim osobljem za efikasno funkcionisanje [22,26,27]. Izbor najpogodnije strategije sanacije obično zahteva pristup specifičan za lokaciju [7].

Uobičajene metode odlaganja i degradacije eksploziva imaju mnogo ograničenja i nisu pogodne za odlaganje velikih količina. Stoga postoji potreba za razvijanjem ekoloških alternativnih metoda za sigurno odlaganje odbijenog eksploziva i njegovih hemikalija [2].

Predloženo je nekoliko tehnologija za tretman TNT-a u tečnom otpadu, na primer, hemijska redukcija [19], termičko raspadanje [2,7-9,12,22], subkritična degradacija vode [7-9], fotokatalitička degradacija [7], napredni procesi oksidacije

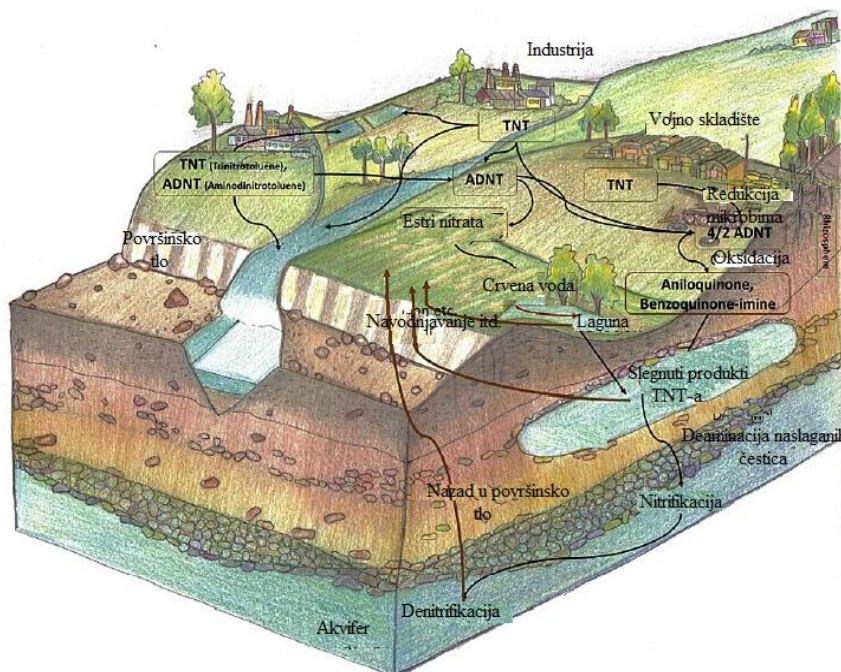
(koristeći peroksid ili ozon) [2,7,11,12] i adsorpcija [5,7,9]. Biološko uklanjanje eksploziva takođe se pokazalo izvodljivim u mnogim studijama, koristeći aerobne i anaerobne bakterije i gljivice. TNT se može transformisati aerobno i anaerobno, i u oba slučaja, inicijalno formirani proizvodi su obično amino derivati - 4-amino-2,6-dinitrotoluen i 2-amino-4,6-dinitrotoluen [7, 23, 30].

3. UTICAJ TNT-a NA ZEMLJIŠTE

Ključnim za predviđanje ponašanja eksploziva u zemljištu smatraju se otkrivanje i parametriranje biogeohemijskih procesa koji kontrolišu sudbinu i upornost eksploziva [18]. Pored razblaživanja i raspršivanja (disperzije), procesi koji su važni za transport podzemnih voda u kojima se nalaze eksplozivi uključuju biotičke i abiotičke transformacije, kovalentno vezivanje organske materije u zemljištu i adsorpciju zemljišta. Ne utiču svi procesi podjednako na podzemni transport eksploziva; stoga, identifikovanje ključnih procesa i razvoj tačnih numeričkih deskriptora za ove procese su od najvećeg značaja za modelovanje transporta i

predviđanje nivoa kontaminacije podzemnih voda [18,19, 23,24].

Toksičnost ovog jedinjenja je široko proučavana poslednjih godina korišćenjem vodenih organizama i suvozemnih vrsta kao što su gliste, sisari ili ljudski monociti. Dobijene vrednosti toksičnosti su različite, što pokazuje različit nivo osetljivosti za različite organizme koji su testirani. Problem sa zagađujućim TNT-om je njegov potencijalni uticaj na ekosistem i žive organizme (čoveka, floru i faunu). Kontakt sa ljudima može se ostvariti direktno - unošenjem vode ili indirektno - unošenjem biljaka koje se gaje na zagađenom tlu ili koje su navodnjavane zagađenom vodom. Osim što ugrožavaju ljudsko zdravlje, zagađene lokacije mogu ometati određene funkcije zemljišta kao što su: podrška ljudskim aktivnostima, ekonomska podrška poljoprivrednoj proizvodnji ili podrška biodiverzitetu kopnenih ekosistema. Štaviše, važno je kontrolisati takvo zagađenje jer se TNT može širiti i doći do površine vode odvodom i do podzemnih voda curenjem kroz tlo [11], kao što je prikazano na slici 2 [2].



Slika 2. Sudbina eksploziva u životnoj sredini [9]

Figure 2. Fate of explosives in the environment [9]

Tipovi zemljišta gde je prisutna municija igraju veliku ulogu u migraciji i bioraspoloživosti eksplozivnih jedinjenja. Glinasto zemljište adsorbuje više eksplozivnih jedinjenja nego peščana zemljišta, a humusna zemljišta vezuju više TNT-a nego druge vrste zemljišta. Karakteristike zemljišta su važne kada se uzima u obzir ponašanje

oslobođenih eksploziva, ali veliki deo vezivanja, transformacije i degradacije koji se posmatraju u zemljištu dešava se zbog mikrobne aktivnosti. Sposobnost mikroorganizama da degradiraju ili transformišu eksplozive može biti ograničena brojnim faktorima, uključujući količinu hranljivih materija, vode, ugljenika i kiseonika. Preko korenja

biljaka, dobijena jedinjenja, voda i kiseonik se oslobađaju u okolno tlo i nastaje područje povećane mikrobne aktivnosti, u rizosferi i naknadnoj degradaciji eksploziva. Obim biodegradacije koji se javlja u rizosferi određuje pokretljivost i bioraspoloživost eksploziva. Ova međusobna povezanost između biljaka, mikrobioloških zajednica rizosfere i karakteristika tla je važna kada se razmatraju uticaji eksploziva na vegetaciju [6, 19, 24].

Kalderis i sar. [8] su upoređivali stepene degradacije TNT-a u zemljištu i pesku na temperaturama od 150, 175, 200 i 225 °C. U svim slučajevima degradacija u kontaminiranom zemljištu počinje sporije nego u pesku, ali se brzina povećava vremenom i kao rezultat, za manje vremena postiže se potpuna ili skoro potpuna degradacija u zemljištu. Postoje tri moguća razloga koji se mogu koristiti za objašnjenje povećanja stepena degradacije: autokataliza degradacije TNT-a pomoću reaktivnog intermedijera, spore ekstrakcije/difuzije molekula TNT-a praćene bržom degradacijom i egzotermnost reakcije u slučaju davno kontaminiranog zemljišta [8].

Autokataliza je fenomen u kojem jedan ili više jedinjenja proizvedenih tokom reakcije, ubrzavaju tu reakciju. Inicijalna sporija degradacija je praćena većom brzinom reakcije usled autokatalitičkog/ih intermedijera, završavajući se sporijom degradacijom kako se koncentracija eksploziva smanjuje na nulu [8].

Reakcije koje se odvijaju unutar reakcione ćelije nisu potpuno poznate, stoga može biti više od jednog autokatalitičkog intermedijera. Pored toga, verovatno se događaju istovremene reakcije, kao što su:

TNT → produkti

TNT + B → produkti

B + B' → produkti

TNT + TNT → produkti

Prilikom degradacije TNT-a u kontaminiranom tlu, promena u stepenu degradacije može biti i zbog samozagrevanja sistema. Ovo samozagrevanje je rezultat egzotermnih reakcija koje se dešavaju tokom degradacije [8].

3.1. Fizički i biološki procesi za degradaciju TNT-a

Danas zbog povećanog prisustva TNT-a, koji privlači mikroorganizme u tokovima otpadnih voda, uobičajeni fizički i biološki procesi se ne mogu koristiti za potpuno uklanjanje TNT-a, ali se mogu koristiti za delimično uklanjanje [11].

Fizički postupci, kao što su kavitacija, tretman aktivnim ugljem, tehnike spaljivanja, alkalna hidroliza i pomoćno pranje tla sa površinskim aktivnim sredstvima su veoma skupi i često

zahtevaju dodatni tretman ex-situ koji može eventualno proizvesti nove hemijske nusproizvode ili emisije otpadnog gasa [11].

Spaljivanje je najefikasnija alternativa za sanaciju eksplozivom kontaminiranih tla. Može efikasno (99,9%) sanirati zemljišta zagađena TNT-om i na njega ne utiče prisustvo drugih eksploziva ili ostataka u zemljištu. Međutim, to je skupa metoda koja uništava strukturu zemljišta (proizveden je pepeo nakon tretmana) i neophodno je kontinuirano praćenje emisija u vazduhu kako bi se osiguralo da toksični nusproizvodi ne dospeju u atmosferu. Takođe, postoje troškovi iskopavanja zemljišta, prevoza i energije za spaljivanje [2,7-9,12,22].

Poslednjih decenija, najpopularnije su postale biološke metode koje koriste potencijalnu sposobnost mikroorganizama i/ili biljaka da degradiraju zagađivače životne sredine u manje toksične forme. Prirodne bakterije i gljivice ili biljke se koriste kako bi degradirale ili detoksirale supstance opasne po ljudsko zdravlje i/ili okolinu. Neke vrste bakterija mogu da koriste eksplozive kao izvor azota, ali su najbolji efekti postignuti sa različitim udruženim mikroorganizmima. Mikroorganizmi se mogu već nalaziti na zagađenoj površini ili mogu biti izolovani sa drugih mesta i preneti na zagađenu lokaciju. Živi organizmi kroz svoje metaboličke procese transformišu zagađujuća jedinjenja. Biorazgradnja jedinjenja je često rezultat delovanja više organizama [11,12,19, 23,28, 29, 31].

Bioremedijacija eksploziva je proučavana uglavnom s ciljem otkrivanja mikroorganizama koji se mogu inokulirati u bioreaktoru ili direktno in situ (bioaugmentacija) kako bi se degradirao zagađivač. Mnoge izolovane mikrobiološke vrste koje mogu degradirati ili mineralizirati TNT identifikovane su iz kontaminiranih zemljišta i vode. U svim slučajevima potrebno je intenzivno praćenje i konačna procena preostalog zagađenja radi zaštite životne sredine. Ovi tretmani su prilagođeni kontaminiranim i vrućim tačkama izuzetno eksplozivnih materija. Oni su nepodobni za nisko i difuzno zagađenje. Primećeno je da delimično redukovani oblici TNT-a u prisustvu kiseonika reaguju između sebe, grade azoksitetranitrotoluen, koji uzrokuje veću stopu mutacija nego sam TNT.

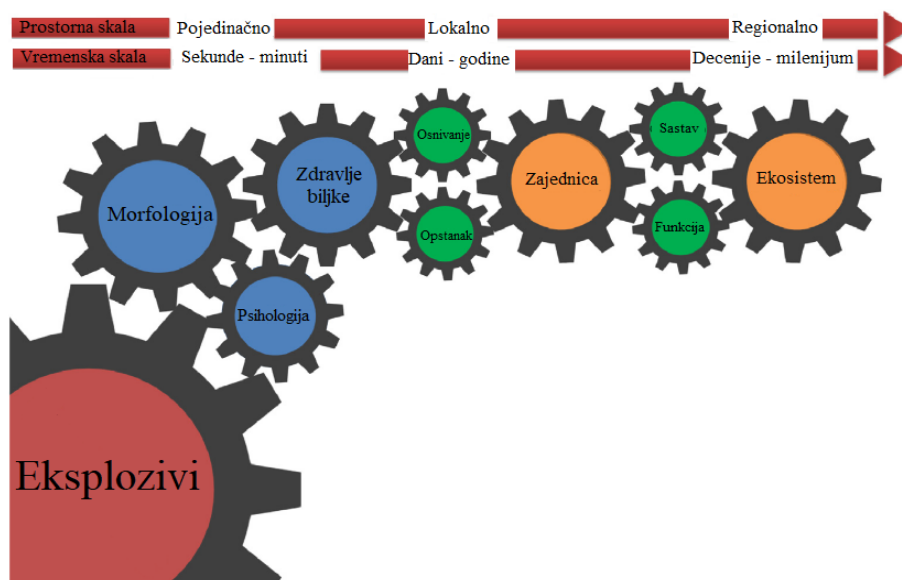
Aerobne bakterije mogu redukovati dve od tri NO₂ grupe, ali redukovanje treće grupe zahteva anaerobne uslove. Anaerobni procesi imaju potencijalne prednosti brzog redukovanja pri niskom redoks potencijalu, što smanjuje oksidacionu polimerizaciju supstrata zbog odsustva kiseonika. Ova vrsta transformacije TNT-a rezultira akumulacijom triaminotoluena (TAT), ali nije

dovoljno efikasna za bioremedijaciju zagađenih lokacija [1,2,7,11,19,23, 28-30].

4. UTICAJ TNT-a NA BILJKE

Efekti eksploziva na vegetaciju u pojedinačnoj skali se javljaju relativno brzo i variraju na osnovu brojnih faktora, u zavisnosti od vrste zemljišta. Uticaji na vegetaciju mogu biti direktni, kroz toksične efekte na biljna tkiva, ili indirektni, putem

uticaja na mikrobiološke zajednice. Bez obzira na vrstu uticaja, eksplozivi mogu ograničiti sposobnost vegetacije da se kolonizuje, širi, reprodukuje i raste u kontaminiranim područjima. Promene u zajednici mogu dodatno uticati na funkciju ekosistema i sveukupno zdravlje. Stoga, efekti eksploziva na vegetacijski most, i prostorni (pojedinačno prema ekosistemu) i vremenski (skokovi od nekoliko dana do vekova ili milenijuma), prikazani su na slici 3 [6].



Slika 3. Konceptualni dijagram [6]

Konceptualni dijagram prikazuje veze između različitih aspekata interakcija eksploziva na vegetaciju. Boja zupčanika predstavlja ulogu koju igra u odnosu na odgovor vegetacije na eksplozive. Crvena je izvor zagađivača, plava predstavlja direktno uticajne faktore, zelena prirodne procese i narandžasta indirektno efekte eksplozivnih jedinjenja. Metri na vrhu figure pokazuju međusobno povezivanje ovih pojmova i sa prostornom i sa vremenskom skalom [6]

Figure 3. Conceptual diagram [6]

The conceptual diagram shows the links between the various aspects of the explosives-vegetation interaction. The color of the gears represents the role it plays in relation to vegetation response to explosives. Red is source of contaminants, blue represents directly impacted factors, green natural processes and orange indirect effects of the explosive compounds. The meters along the top of the figure show the interconnection of these concepts across both spatial and temporal scales [6]

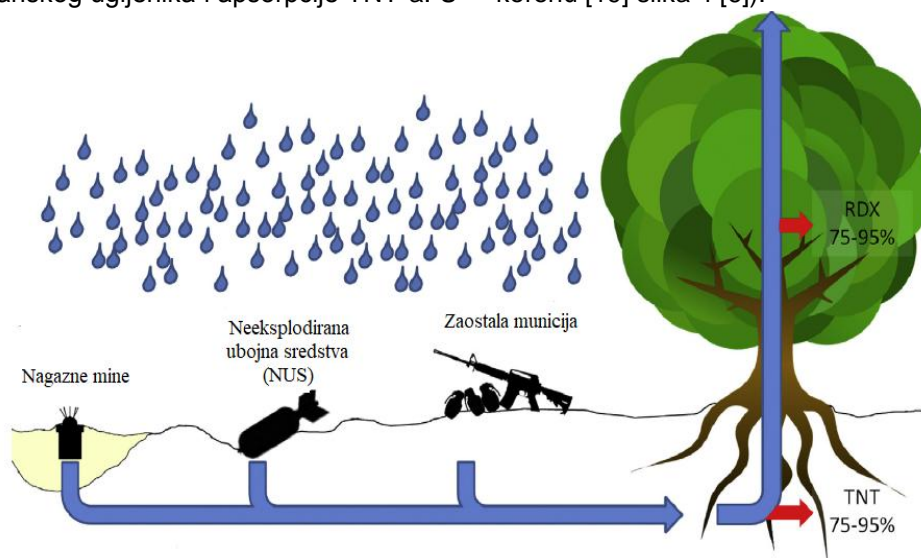
Istraživanje koje ispituje uzajamno dejstvo kroz skale može pomoći u predviđanju uticaja eksploziva na zajednice i na kraju na funkciju ekosistema [6].

Eksplozivna jedinjenja se ne nastaju prirodno u okruženju i ne postoji prirodna metoda transporta eksploziva kroz ćelijske membrane biljaka. Unos eksploziva od strane biljaka određuje interakcija eksplozivnih jedinjenja i površina korena, dok se tendencija organskih zagađujućih materija za prelazak u korenje biljaka kontroliše karakteristikama jedinjenja, zemljišta i biljke. Pošto eksplozivi relativno lako dospevaju u rastvor tla, oni mogu ući u korenove biljaka između membranskih prostora povezanih sa apoplastičnim transportom

usled zapreminskog protoka vode usled transpiracije. Jednom kada se nađu unutar korenova, eksplozivi se kreću kroz zaštitnu kapu korena (kaliptru), ulaze u ksilem i dalje kroz biljku. Unutar biljke, organska jedinjenja prolaze kroz tri različite faze: transformacija, konjugacija putem helatora i odstranjivanje, opisane kao "zeleni jetreni model". Eksplozivi uglavnom prate ovaj model i prolaze enzimsku transformaciju i konjugaciju sa D-glukozom, aminokiselinama ili glutationom u rastvorne ili nerastvorne proizvode. Rastvorni proizvodi se mogu akumulirati u vakuoli ili u ćelijskom zidu, dok nerastvorni proizvodi idu direktno u ćelijski zid. TNT je obično vezan za lignin, celulozu i unutar vakuola [6,19].

Mnoge biljke su tolerantne prema eksplozivima u tlu i vodi sve dok koncentracije ne dostignu toksične nivoe, koji zavise od biljnih vrsta. Toksičnost TNT-a u zemljištu uslovljena je osobinama zemljišta, kao što su sadržaj glina i organskih supstanci. Prinos žutog ciperusa (*Cyperus esculentus*) značajno je smanjen, kada su koncentracije TNT-a u muljevitom zemljištu premašile 200 mg kg^{-1} . Međutim, u jako glinenom zemljištu, nije zabeležen smanjeni prinos, dok koncentracija TNT-a u zemljištu nije dostigla 400 mg kg^{-1} . Prijavljena je studija žbunastog pasulja, gde se javlja obrnuta korelacija između gline i sadržaja organskog ugljenika i apsorpcije TNT-a. U

pomenutoj studiji žbunastog pasulja, korenje je akumuliralo znatno više TNT-a nego lišće, stabljike, mahune ili semena. U zagađenom tlu sa $10 \text{ mg TNT kg}^{-1}$, semena su akumulirala $<0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ tokom testa od 60 dana, dok su listovi, stabljike, mahune i korenje akumulirali do 9,0, 24,0, 0,6 i $104,0 \text{ mg kg}^{-1}$, respektivno. Istraživanje biljaka niklih na TNT-om zagađenom mestu nije pokazalo akumulaciju eksplozivnih jedinjenja u nadzemnim tkivima biljaka, već akumulaciju TNT-a, 2ADNT-a i 4ADNT-a u nekom od korenja. Drvo topole takođe uzima značajne količine TNT-a iz zagađenog zemljišta i vode sa najvećim delom kontaminacije u korenu [19] slika 4 [6].



Slika 4. Kontaminacija TNT eksploziva u korenu biljke [6]

Figure 4. Contamination of TNT explosives at the root of the plant [6]

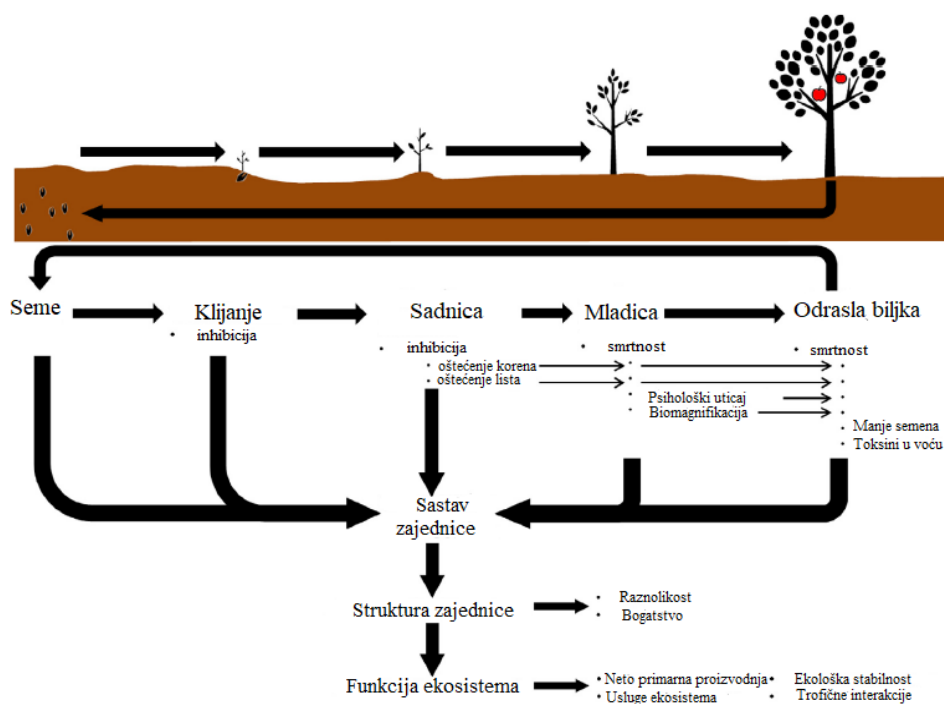
TNT je visoko toksičan za kopnene biljke jer utiče na brzinu klijanja, smanjenje biljne mase i abnormalni rast. Faze koje sadrže trinitrotoluene i koje su rastvorljive u vodi, karakterišu se u pogledu koncentracije (TNT-a) i efekata fitotoksičnosti. Sa porastom koncentracije TNT-a raste i fitotoksični efekat specifičan za svaku vrstu [2]. TNT može sprečiti rast novog korenja i korenskih dlačica, pored uništavanja korenja i dlačica koje su prisutne u vreme izlaganja. Uticaji eksploziva na biljke se razlikuju u zavisnosti od mnogo faktora, kao što su: vrsta, starost individue, vrste jedinjenja koji vrši uticaj, i njegove koncentracije [6].

Faze životnog ciklusa biljaka obično se klasifikuju kao seme, sadnica ili mladica, i odrasla biljka. Faza semena se odnosi na fazu pre pojave embrionalnog stadijuma, faza sadnice se odnosi na jedinku pre pojave individua koje još uvek crpe energiju iz njihovih kotiledona (klicnog listića), mladice su jedinke koje su prestale da zavise od svojih kotiledona, ali još nisu dovoljno velike ili

stare da se reprodukuju; jedinka sposobna za reprodukciju se smatra odraslom biljkom. Kako biljke stare, biohemijski procesi se menjaju i vode ka različitim stresnim posledicama u svakoj životnoj fazi. Semena mehanički apsorbuju zagađivače dok upijaju vodu da iniciraju klijavost dok mladice i odrasle jedinke, istovremeno izvlače kontaminante iz zemljišta, zajedno sa vodom koja se kreće u pravcu zemljište-biljka-atmosfera, slika 5 [6]. Zrele biljke imaju više biomase u odnosu na ranije životne faze, što omogućava biljkama da izdrže stres izazvan eksplozivnim jedinjenjima, njihovom akumulacijom u starije listove, propadanje tih listova, a zatim njihovu regeneraciju u zdravo lišće. Obično prihvaćen obrazac posledica toksičnosti u biljkama je da su mladice najosetljivije, a osetljivost opada sa godinama. Zanimljivo je da posledice biljaka na eksplozivna jedinjenja variraju po vrstama; neke nisu pogođene TNT-om u bilo kojoj fazi života, a druge pokazuju značajne uticaje u jednoj životnoj fazi, ali ne i drugoj. Neke vrste, kao što su indijska trava (*Sorghastrum nutans*), prkos

(*Portulaca oleracea*) i bodljikavi slez (*Sida spinosa*), imaju suprotne posledice u prisustvu eksplozivnih jedinjenja u odnosu na druge vrste. Kod pomenutih vrsta klijavost se smanjuje, ali se

podstiče rast na određenim nivoima kontaminacije eksplozivnim jedinjenjima. Takođe, postoji i mogućnost da TNT uopšte ne utiče na klijavost, što je slučaj kod bobičastog grma (*Morella cerifera*) [6].



Slika 5. Interakcije eksplozivnih jedinjenja sa vegetacijom u životnim fazama biljaka. Tačkice pokazuju uticaj eksploziva u određenoj životnoj fazi ili u prostoru [6]

Figure 5. Interactions of explosive compounds with vegetation in plant life stages. Dots show the impact of explosives at that particular life stage or spatial scale [6]

Promene na nivou biljne zajednice su dokumentovane za niz antropogenih poremećaja i oslobađanje zagađivača iz rudarskih aktivnosti do izlaganja radijaciji. Eksplozivna jedinjenja imaju potencijal da deluju kao fiziološki filteri koji potiskuju netolerantne vrste i čiste prostor za tolerantne, menjajući biljni ekosistem i time menjajući sastav zajednice. Fiziološki filteri mogu da promene bogatstvo vrsta, sastav i ukupnu strukturu zajednice time što potiskuju prisustvo nekih vrsta dok podstiču pojavu drugih. Iako modifikovanje sastava vrsta ne znači nužno da će sistem biti oštećen, postoje i drugi efekti eksploziva koji menjaju funkciju zajednice i njenu otpornost.

Promene uzrokovane eksplozivima javljaju se kod vrsta, rodova i funkcionalnih tipova biljaka. Na primer, u kontaminiranim i poremećenim područjima jednogodišnje biljke su češće od višegodišnjih, monokotiledone biljke su tolerantnije prema eksplozivima od dikotiledonih; posledice su vidljivije kod drvenastih vrsta nego kod trava i loza. Nove vrste biljaka mogu popuniti praznine koje su ostavile iskorenjene vrste, a ukoliko dođe do uklanjanja celokupne funkcionalne grupe sprečava

se osnivanje drugih biljaka iz te grupe, i na taj način dolazi do velike promene u biljnoj zajednici. U mnogim slučajevima distribucija eksplozivnih jedinjenja u biljkama prati neki oblik poremećaja; prisustvo eksplozivnih jedinjenja može uticati na nasleđe i revegetaciju poremećenih i kontaminiranih područja. Dugotrajni uticaji i trajna priroda ukazuju na to da eksplozivi mogu imati dugoročne uticaje na vegetaciju [6].

Metode koje se koriste za sanaciju zemljišta i vode su fitoremedijacija i redukcija pomoću nula valentnog gvožđa. Fitoremedijacija je metoda koja podrazumeva korišćenje zelenih biljaka za sanaciju. To je jeftina tehnologija koja obično toleriše više koncentracije zagađujućih materija nego što to rade mikroorganizmi, lako se primenjuje na terenu i veoma je prihvaćena od strane javnosti. Pogodna je za jedinjenja sa koeficijentom raspodele oktanol voda ($\log K_{ow}$) između 0,5 i 3 jer mogu ući u unutrašnjost korena. Efikasnost fitoremedijacije takođe zavisi od dodatnih faktora, kao što su pH, sadržaj organske materije, fiziologija biljaka i uslovi zemljišta - vlaga i sastav (posebno organska materija i sadržaj gline). Pored toga, visoke

koncentracije eksploziva koje su toksične za biljke na zagađenim područjima mogu ograničiti primenu fitoremedijacije. Jedan od nedostataka fitoremedijacije može biti prilično dugotrajno vreme i činjenica da se zagađivači mogu ukloniti samo u biljnoj rizosferi. Redukcija nula valentnim gvožđem kontaminiranog zemljišta TNT-om zahteva dodavanje značajnih količina gvožđa da bi bila efektivna [6, 8, 9,12,23,28-30].

Katarzyna i sar. [12] su u svom istraživanju došli do zaključka da vodene biljke apsorbuju većinu TNT-a iz vode u kratkom vremenskom periodu. Otkriveno je da biljke kao što su obična trska (*Phragmites australis*), zebrasta sita (*Juncus glaucus*), tanka šaš (*Carex gracilis*) i obični rogoz (*Typha latifolia*) apsorbuju preko 90% TNT-a iz tečnog medijuma sa početnom koncentracijom od 0,44 mM nakon 10 dana. Najbolji efekti su primećeni kod obične trske, koja je apsorbivala 98% TNT-a iz kontaminiranog tla. Istraživanja su pokazala da postoje i druge biljke sa sličnim potencijalima. Slatka zastava (*Acorus calamus*), livadarka (*Phalaris arundinacea*) i ciperus (*Scirpus cyperinus*) apsorbivale su preko 90% TNT-a iz podzemnih voda nakon 7 dana inkubacije. Soja (*Glycine max*) pokazala je najbolju apsorpciju zagađivača (0,21 mg g⁻¹ sveže biomase), dok su leblebija (*Cicer arietinum*) i ljulj (*Lolium multiflorum*) apsorbivali nešto manje TNT-a iz vode. Najveći pad koncentracije TNT-a je primećen u uzorcima sa ljuljom. Posle 72 h inkubacije i sa početnom koncentracijom od 100 mM, došlo je do smanjenja sadržaja TNT-a od 94,3%. Na osnovu ovih rezultata istraživanja, može se konstatovati da su biljke sposobne da uklone TNT iz okoline, a odustvo primetnih količina TNT-a u biljnim ekstraktima je dokaz da biljke poseduju sposobnost da ga transformišu [12].

5. UTICAJ TNT-a NA VODE

U istoriji, Američka Mornarica je koristila priobalna područja za vojne vežbe, prilikom kojih su se koristila borbena sredstva opasna po život. Kao rezultat ovih aktivnosti, mornarica ima podvodne lokacije koje sadrže odbačena i neeksplozivna sredstva, koja mogu u morsko okruženje uneti komponente municije kao što su 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), heksahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina (RDX) i oktahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocina (HMX). Deskriptori procesa životne sredine su neophodni da bi se procenila sudbina i transport sastojaka municije u morskom okruženju [32, 33].

Tri ključna procesa su kinetika rastvaranja izloženih eksploziva, adsorpcija u morske sedimente i transformacija prvobitnog jedinjenja. Kinetika rastvaranja meri koliko se brzo čvrsti

eksplozivi u dodiru sa vodom rastvaraju. Koeficijenti adsorpcije mere raspodelu između rastvorljivih sedimentacionih zagađujućih materija nakon postizanja ravnoteže. Transformacije rezultiraju degradacijom zagađivača (kontaminata) na nove hemijske vrste, često sa različitim hemijskim i ekološkim svojstvima. Razumevanje ovih procesa je ključno za određivanje dostupnosti glavnog jedinjenja i/ili proizvoda transformacije u životnu sredinu [32].

Istraživanja Luning Prak i sar. [20] su nastojala da utvrde uticaj saliniteta, pH, temperature i rastvorene organske materije na brzinu fotolize 2,4,6-trinitrotoluen u morskim, estuarnim i laboratorijskim vodama i da izoluju i potvrde prisustvo nekih proizvoda formiranih u morskim vodama. Vode su bile različitih pH vrednosti (od 6,4 do 8,1) i temperature (10 do 32 °C). Veći opsezi vrednosti pronađeni u morskim vodama proizveli su konstante brzine fotolize TNT-a koje se nisu značajno promenile sa pH, što je takođe utvrđeno za 2,4-DNT i 2,6-DNT, a to se malo povećalo sa povećanjem temperature. Utvrđena je energija aktivacije 12,3 ± 0,3 kJ/mol, što je u okviru vrednosti prijavljenih za druge fotohemijske reakcije. Povećanjem saliniteta vode povećana je konstanta brzine fotolize prvog reda, kao i prinos. Dodavanje rastvorene organske materije (do 5 mg/L) do ultra čiste vode, veštačke morske vode i prirodne morske vode poboljšalo je fotolizu TNT-a i povećalo konstantu brzine [20].

Riedel i sar. [25] su koristili elektrohemijske metode u kojima su korištene sito štampane ugljenične elektrode (SPCE) za određivanje nitro aromatičnih jedinjenja kao što je TNT u vodenim rastvorima [25].

6. UTICAJ TNT-a NA ŽIVOTINJE

Eksplozivi uglavnom pokazuju umerenu i nisku toksičnost za nekoliko životinjskih vrsta koje su proučavane. Ovo uključuje vodene beskičmenjake i ribe, daždevnjake i gliste, miševе, pacove i pse [2,4,19].

Određivanje nesmrtonosnih i hroničnih toksikoloških efekata u kopnenim ekosistemima često se oslanja na rezultate bioloških ispitivanja kišnih glista. Penington i sar. [11] su vršili istraživanja na kišnim glistama, daždevnjacima, miševima i pacovima. Akutna toksičnost, koja je utvrđena preživljavanjem kišnih glista, bila je obrnuto povezana sa koncentracijom TNT-a u tlu. Kišne gliste nisu uspele da prežive >9000 mg TNT kg⁻¹ zemljišta. Za zemljišta kontaminirana TNT-om najniži posmatran efekat koncentracije iznosilo je 110 mg kg⁻¹ suvog zemljišta. Koncentracija TNT-a, na kojoj je umrlo 50% glista u šumskom peskovitom tlu posle 14 dana, iznosila je 143 mg

kg⁻¹. TNT se transformisao u 2-ADNT, 4-ADNT, 2,4-DANT i 2,6-DANT u tkivima kišnih glista. Usvajanje preko kože je bio značajni put intoksikacije TNT-om [19].

Daždvenjak (*Ambistoma tigrinum*) je predložen kao bioindikator efekata u proceni toksičnosti eksploziva na zagađenim mestima. Izloženost kože je utvrđena kao najvažniji put ekspozicije za usvajanje TNT-a iz kontaminiranog tla od strane daždevnjaka. Količina TNT-a u tragovima otkrivena je samo u koži i jetri izloženih daždevnjaka, dok je 2,6-DANT pronađen samo u tkivima jetre i bubrega. Zaključeno je da je koža važna za primarnu redukciju TNT-a. Kada su daždevnjaci bili izloženi TNT-u u zemljištu (1 ppm) i hranjeni kišnim glistama izloženim TNT-u u istom zemljištu, nisu zabeležene razlike između kontrola i kod tretiranih životinja primećeno je povećanje telesne mase, odnos organa prema telesnoj težini, funkcija fagocitnih ćelija u slezini, niti krajnji hematološki parametri. Međutim, jetra izložena jako pigmentiranim fagocitima bogatim gvožđem (melanomakrofage) i stopa rasta bila je sporija tokom tretmana [19].

Istraživanja o sisarima sprovedena su na miševima i pacovima. Kada su tokom 14 dana belonožni miševi hranjeni sa čak i do 601 mg TNT-a po kg telesne težine, nijedan miš nije uginuo. Nekoliko indikatora nespecifičnog imuniteta, uključujući povećanu masu slezine, bile su povezane sa dozom. Rezultati studija o pacovima sugerišu da hepatični enzimi i hemolitička anemija mogu biti korisni biomarkeri kopnene kontaminacije eksplozivima. Povećana masa slezine, hemolitička anemija, povišen methemoglobin, povećana telesna masa i histološke promene jetre bili su među prijavljenim efektima [19].

Riba losos više i lakše upija proizvode degradacije nego samog TNT-a. Bio-koncentracioni faktori (BCF) (0,34, 52 i 134 ml g⁻¹ za TNT, 2-ADNT i 4-ADNT, respektivno) pokazali su značajan udeo metabolita 4-ADNT u tkivu lososa [2].

7. UTICAJ TNT-a NA ČOVEKA

Voda čini sastavni deo ljudskog organizma i samim tim će kontaminirana voda načiniti veliku štetu ljudima. Opstanak TNT-a u životnoj sredini može dovesti do velikih oštećenja cirkulacionog sistema, jetre, slezine i imunološkog sistema čoveka. Štaviše, mutagenost i kancerogenost TNT-a i njegovih bioloških produkata degradacije takođe štetno utiču na vodena i kopnena stvorenja, a samim tim preko hrane i na ljude [10]. 2,4,6-trinitrotoluen je prepoznat kao potencijalno kancerogen po ljude (klasa C) od strane Agencije za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država (USEPA) [1, 2, 10, 12, 27].

Većina procesa bioremedijacije TNT-a rezultira, makar privremeno, u akumulaciji intermedijera redukcije nitro grupa, što može izazvati aplastičnu anemiju, kataraktu, oštećenje jetre i tumore u urinarnom sistemu [12, 22].

8. ZAKLJUČAK

TNT eksploziv i proizvodi degradacije TNT-a imaju negativan uticaj na živi svet. Sva živa bića i životna sredina snose posledice kontaminacije ovim eksplozivima. Kontaminiranost reka, jezera, mora, podzemnih voda, šuma, livada, pašnjaka, utiče i na floru i faunu u toj životnoj sredini, a samim tim i na čoveka. Stepenn uticaja ove kontaminacije eksplozivima nije isti na sva živa bića. Neke vrste biljaka su kontaminacijom pogođene više, neke manje, a neke uopšte nisu, što zavisi od vrste do vrste, ili od tipa i strukture zemljišta.

Zbog štetnog uticaja eksploziva, ulažu se veliki naponi kako bi se predvidela, kontrolisala i ublažila kontaminacija, pa je od izuzetnog značaja razviti metode detekcije praćenja TNT-a i njegovih produkata degradacije radi zaštite životne sredine i ljudskog zdravlja. Svaka od postojećih metoda remedijacije kao što su fitoremedijacija, super kritična ekstrakcija tečnosti ugljendioksidom (SC-CO₂), bioremedijacija, fluorescencija i druge, poseduju niz prednosti i mana. Izbor najpogodnije strategije za sanaciju zavisi od lokacije.

Kako bi se poboljšale metode za procenu rizika na životnu sredinu i ljudsko zdravlje, potrebna su dodatna istraživanja, a takođe i sanacija kontaminiranih područja u što većoj meri. Dosadašnja ispitivanja o uticaju eksplozivnih jedinjenja su vršena uglavnom na glistama, pacovima, miševima, ribama, školjkama i nekim biljkama, ali kako bi se došlo do boljih zaključaka potrebno je proširiti opseg ispitivanih vrsta.

9. LITERATURA

- [1] M.López-López, C.García-Ruiz (2014) Infrared and Raman spectroscopy techniques applied to identification of explosives, *Trends in Analytical Chemistry*, 54, 36–44.
- [2] S.Chatterjee, U.Deb, S.Datta, C.Walther, Dh.K. Gupta (2017) Common explosives (TNT, RDX, HMX) and their fate in the environment: Emphasizing bioremediation, *Chemosphere*, 184, 438-451.
- [3] R.S.Aparna, J.S.Anjali Devi, P.Sachidanandan, S.George (2018) Polyethylene imine capped copper nanoclusters- fluorescent and colorimetric onsite sensor for the trace level detection of TNT, *Sensors and Actuators B*, 254, 811–819.

- [4] G.R.Lotufu, J.B.Belden, J.C.Fisher, Shou-Feng Chen, R.A. Mowery, C. Kevin Chambliss, G. Rosen (2016) Accumulation and depuration of trinitrotoluene and related extractable and nonextractable (bound) residues in marine fish and Mussels, *Environmental Pollution*, 210, 129-136.
- [5] J.Anotai, P.Tanvanit, S.Garcia-Segura, L.Ming-Chun (2017) Electro-assisted Fenton treatment of ammunition wastewater containing nitramine explosives, *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 429-436.
- [6] S.M.Via, J.C.Zinnert (2016) Impacts of explosive compounds on vegetation: A need for community scale investigations, *Environmental Pollution*, 208, 495-505.
- [7] P.Innemanová, R.Velebová, A.Filipová, M. Čvančarová, P.Pokorný, J.Námeček, T. Cajthaml (2015) Anaerobic in situ biodegradation of TNT using whey as an electron donor: a case study, *New Biotechnology*, 32(6), 701-709.
- [8] D.Kalderis, S.B.Hawthorne, A.A.Clifford, E.Gidakos (2008) Interaction of soil, water and TNT during degradation of TNT on contaminated soil using subcritical water, *Journal of Hazardous Materials*, 159, 329-334.
- [9] M.Nazrul Islam, Moon-Su Shin, You.-Tae Jo, Jeong-Hun Park (2015) TNT and RDX degradation and extraction from contaminated soil using subcritical water, *Chemosphere*, 119, 1148-1152.
- [10] X.Tian, H.Peng, Y.Li, Ch.Yang, Zh.Zhou, Y.Wang (2017) Highly sensitive and selective paper sensor based on carbon quantumdots for visual detection of TNT residues in groundwater, *Sensors and Actuators B* 243, 1002-1009.
- [11] K.Ayoub, E.D. van Hullebusch, M.Cassir, A.Bermond (2010) Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 178, 10-28.
- [12] K.Panz, K.Miksch (2012) Phytoremediation of explosives (TNT, RDX, HMX) by wild-type and transgenic plants, *Journal of Environmental Management*, 113, 85-92.
- [13] Yi.Ma, L.Wang (2014) Upconversion luminescence nanosensor for TNT selective and label-free quantification in the mixture of nitroaromatic explosives, *Talanta*, 120, 100-105.
- [14] E.Sisco, M.Najarro, D.Samarov, J.Lawrence (2017) Quantifying the stability of trace explosives under different environmental conditions using electrospray ionization mass spectrometry, *Talanta*, 165, 10-17.
- [15] H.Ma, F.Li, L.Yao, Yu.Feng, Zh.Zhang, M.Zhang (2018) Dual-emissive electropolymerization films for the ratiometric fluorescence detection of TNT and TNP with high sensitivity and selectivity, *Sensors and Actuators B*, 259, 380-386.
- [16] I.Oluwoye, B.Z.Dlugogorski, J.Gore, H.C.Oskierski, M.Altarawneh (2017) Atmospheric emission of NOx from mining explosives: A critical review, *Atmospheric Environment*, 167, 81-96.
- [17] A.Halasz, C.Groom, E.Zhou, L.Paquet, C.Beaulieu, S.Deschamps, A.Corriveau, S.Thiboutot, G.Ampleman, C.Dubois, J.Hawari (2002) Detection of explosives and their degradation products in soil environments, *Journal of Chromatography A*, 963, 411-418.
- [18] Ch.K.Katseanes, M.A.Chappell, B.G.Hopkins, B.D.Durham, C.L.Price, B.E.Porter, L.F. Miller (2017) Multivariate soil fertility relationships for predicting the environmental persistence of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and 1,3,5-trinitro-1,3,5-tricyclohexane (RDX) among taxonomically distinct soils, *Journal of Environmental Management*, 203, 383-390.
- [19] J.C.Pennington, J.M.Brannon (2002) Environmental fate of explosives, *Thermochimica Acta*, 384, 163-172.
- [20] D.J.Luning Prak, J.E.T.Breuer, E.A.Rios, E.E.Jedlicka, D.W.O'Sullivan (2017) Photolysis of 2,4,6-trinitrotoluene in seawater and estuarywater: Impact of pH, temperature, salinity, and dissolved organic matter, *Marine Pollution Bulletin*, 114, 977-986.
- [21] O.Muter, K.Potapova, B.Limane, K.Sproge, I.Jakobsone, G.Cepurnieks, V. Bartkevics (2012) The role of nutrients in the biodegradation of 2,4,6-trinitrotoluene in liquid and soil, *Journal of Environmental Management*, 98, 51-55.
- [22] A.M.Ziganshin, R.P.Naumova, A.J.Pannier, R.Gerlach (2010) Influence of pH on 2,4,6-trinitrotoluene degradation by *Yarrowia lipolytica*, *Chemosphere*, 79, 426-433.
- [23] J.Won, R.C.Borden (2016) Impact of glycerin and lignosulfonate on biodegradation of high explosives in soil, *Journal of Contaminant Hydrology*, 194, 1-9.
- [24] L.D.Sheild, J.Lichwa, E.J.Colon, Ph.Moravcik, Ch. Ray (2013) Mobility of 2-amino-4,6-dinitrobenzoic acid, a photodegradation product of TNT in a tropical soil under saturated abiotic conditions, *Journal of Hazardous Materials*, 260, 602-608.
- [25] J.Riedela, M.Bertholdb, U.Guth (2014) Electrochemical determination of dissolved nitrogen-containing explosives, *Electrochimica Acta*, 128, 85-90.
- [26] C.Yan Tian, J.Wei Yin, Zh.Jun Zhao, Y.Zhang, Yi.Xiang Duan (2017) Rapid identification and desorption mechanisms of nitrogen-based explosives by ambient micro-fabricated glow discharge plasma desorption/ionization (MFGDP) mass spectrometry, *Talanta*, 167, 75-85.
- [27] P.T.Charles, J.Davis, A.A.Adams, G.P.Anderson, Ji.L.Liu, J.R.Deschamps, A.W. Kusterbeck (2015) Multi-channeled single chain variable fragment (scFv) based micro-fluidic device for explosives detection, *Talanta*, 144, 439-444.
- [28] S.Sagi-Ben Moshe, O.Dahan, N.Weisbrod, A.Bernstein, E.Adar, Z.Ronen (2012) Biodegradation of explosives mixture in soil under different water-content Conditions, *Journal of Hazardous Materials*, 203-204, 333-340.

- [29] E.L.Rylott, A.Lorenz, N.C.Bruce (2011) Biodegradation and biotransformation of explosives, *Current Opinion in Biotechnology*, 22, 434–440.
- [30] M.Erkelens, E.M.Adetutu, M.Taha, L.Tudararo-Aherobo, J.Antiabong, A.Provatas, A.S. Ball (2012) Sustainable remediation - The application of bioremediated soil for use in the degradation of TNT chips, *Journal of Environmental Management*, 110, 69-76.
- [31] A.Ghoorchian, N.Alizadeh (2018) Chemiresistor gas sensor based on sulfonated dye-doped modified conducting polypyrrole film for high sensitive detection of 2,4,6-trinitrotoluene in air, *Sensors and Actuators B*, 255, 826–835.
- [32] J.M.Brannon, Cy.B.Price, S.L.Yost, Ch.Hayes, B.Porter (2005) Comparison of environmental fate and transport process descriptors of explosives in saline and freshwater systems, *Marine Pollution Bulletin*, 50, 247–251.
- [33] Ed.Sisco, M.Najarro, C.Bridge, R.Aranda (2015) Quantifying the degradation of TNT and RDX in a saline environment with and without UV-exposure, *Forensic Science International*, 251, 124–131.

ABSTRACT

IMPACT OF TNT EXPLOSIVE AND ITS DEGRADATION PRODUCTS ON THE ENVIRONMENT

Explosive is a device or substance that, when exposed to heat, shock, friction or detonation, quickly releases a large amount of energy. In the event of a sudden release of energy, there is an increase in temperature and pressure, and the entire explosive material turns into hot compressed gases that spread rapidly and thus produce a pressure wave, i.e. "impact wave". Trinitrotoulene explosive (TNT) is military explosive with wide application, and therefore the largest input of explosives in the environment comes from military activities. Munition used in both military and civilian uses contaminates all parts of the world. TNT is poorly degradable and can be found in low concentrations in soil, surface waters and underground waters. Unfortunately, not only TNT is harmful but also its degradation products. Explosive compounds adversely affect different types of soil, water, plants, animals, and also humans. Impact of explosives contamination degree is different for each living being. The remediation of contaminated areas can be done by various physical, chemical and biological methods.

Keywords: TNT explosives, TNT's impact, TNT's degradation products, environment.

Review paper

Paper received: 29. 08. 2018.

Paper corrected: 31. 01. 2019.

Paper accepted: 10. 02. 2019.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal