

# Elektrochemische Detektion von nicht detonierten Sprengkörpern in mariner Umgebung

Inka Schönfeld<sup>1</sup>, S. J. Rupitsch<sup>1</sup> und J. Kieninger<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Mikrosystemtechnik – IMTEK, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg, Deutschland  
Kontakt: inka.schoenfeld@mars.uni-freiburg.de

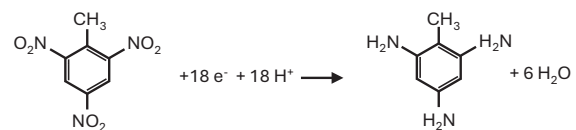
## Einleitung

Am Grund der Weltmeere liegen Millionen von Tonnen von nicht detonierter Munition und Sprengkörpern [1]. Die Ursachen dieser Verschmutzung sind unter anderem militärische Aktivitäten, Waffentests und die Entsorgung von Waffen nach dem Ende des zweiten Weltkrieges. Für die Verklappung wurden unter anderem große Gebiete der Nord- und Ostsee genutzt [1].

Diese Sprengkörper stellen sowohl für die Menschen als auch für die Umwelt ein erhebliches Risiko dar. Immer wieder kommt es zu spontanen Detonationen und versehentlichen Bergungen durch Fischereinetze, bei denen Menschen verletzt werden können [2]. Auch durch die zunehmende Nutzung des Meeres für Off-shore Bauvorhaben, wie Windkraftanlagen oder Pipelines, steigt die Möglichkeit von Zwischenfällen durch entsorgte Munition [2]. Der Einfluss auf die Umwelt ist ebenfalls beträchtlich. Da sich die Munition zum Teil seit Jahrzehnten im Meerwasser befindet, tritt zunehmend Korrosion der metallenen Hülsen auf [3]. Bei einer fortgeschrittenen Korrosion der Hülsen werden die enthaltenen Sprengstoffverbindungen frei gelegt und können sich im Meerwasser lösen [3]. Die meisten dieser Verbindungen sind giftig und krebserregend und können sich daher negativ auf Meeresorganismen auswirken [4]. Durch die Aufnahme dieser Sprengstoffverbindungen in die Nahrungskette besteht auch die Gefahr, dass belastete Meerestiere gefangen und dann von Menschen verzehrt werden [5].

Aus diesen Gründen sind eine sichere Bergung und Entschärfung der versenkten Sprengkörper eine Aufgabe, die zunehmend an Wichtigkeit gewinnt. Ein wesentliches Problem dabei ist die Lokalisierung der betroffenen Gebiete, da die Verklappung oft unzureichend dokumentiert wurde [6]. Eine vielversprechende Möglichkeit für die Lokalisierung ist der elektrochemische Nachweis von im Wasser gelösten Sprengstoffverbindungen, zum Beispiel TNT, die als Folge der Korrosion freigesetzt wurden. Dies wird ermöglicht durch das Vorhandensein von Redox-aktiven Nitrogruppen in den Sprengstoffverbindungen [7]. Abbildung 1 zeigt beispielhaft die Reduktionsreaktion von 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), wobei die drei Nitrogruppen zu Aminogruppen reduziert werden. Mithilfe eines elektrochemischen Sensors, der

z. B. an einem autonomen Unterwasserfahrzeug montiert ist, kann die Sprengstoff-Konzentration in der Nähe des Meeresbodens direkt und schnell gemessen werden, ohne die Notwendigkeit von aufwändigen Probeentnahmen und Laboruntersuchungen.



**Abb. 1:** Reduktionsreaktion von 2,4,6-Trinitrotoluol [8].

Ziel dieser Arbeit ist die Evaluierung verschiedener Arbeitselektroden aus kohlenstoffbasierten Materialien, um festzustellen, ob sie für den elektrochemischen Nachweis von gelösten Sprengstoffverbindungen im Meerwasser geeignet sind. Im Fokus steht dabei, ob die unterschiedlichen Elektrodenarten reproduzierbare Ergebnisse liefern und auch sehr geringe Konzentrationen in Meerwasser zuverlässig nachweisen können. Zudem werden die Messmethoden Square-Wave-Voltammetrie und zyklische Voltammetrie im Hinblick auf ihre Sensitivität für die Detektion miteinander verglichen.

## Methoden und Materialien

### Chemikalien

Für die Evaluierung der Arbeitselektroden wurde 0,1 M Phosphat-Pufferlösung (PBS) mit pH 7,4 verwendet. Um die chemischen Bedingungen des Meeres nachzubilden, wurde synthetisches Meerwasser gemäß ASTM D 665 von Sigma-Aldrich eingesetzt. Als Analyt kam eine Standardlösung mit einer Konzentration von 1000 µg/ml 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) in Acetonitril von Cerilliant zum Einsatz. Damit wurden Lösungen verschiedener Konzentration in PBS und synthetischem Meerwasser hergestellt.

### Elektrodenmaterialien und Vorbehandlung

Es wurden drei Arbeitselektroden aus kohlenstoffbasierten Materialien evaluiert: eine Ultra-Trace-Grafit-Elektrode mit einem Durchmesser von 2 mm, eine Glaskohlenstoff-Elektrode, ebenfalls mit einem Durchmesser von 2 mm und eine siebgedruckte Kohlenstoff-Elektrode (Use-in-Solution) auf Keramik-

Substrat mit einem Durchmesser von 4 mm. Alle Elektroden wurden von Metrohm hergestellt.

Vor jeder Messreihe wurden die Grafit- und Glaskohlenstoff-Elektrode auf einem Poliertuch (MicroCloth, Buehler) mechanisch in einer Paste aus 0,3  $\mu\text{m}$  Aluminiumoxid-Pulver und Reinstwasser poliert. Nach dem Polieren wurden die Elektroden gründlich unter Reinstwasser gespült. Anschließend wurden die Arbeitselektroden elektrochemisch behandelt, indem durch zyklische Voltammetrie der Potentialbereich von 1,15 V bis -1,3 V mit einer Scan-Rate von 500 mV/s für 20 Zyklen in 0,1 M PBS durchlaufen wurde. Die siebgedruckten Elektroden wurden ohne Vorbehandlung verwendet.

### Messaufbau und Instrumente

Für die Durchführung der elektrochemischen Messungen wurde ein CompactStat von Ivium Technologies als Potentiostat eingesetzt. Als Gegenelektrode für die Grafit- und Glaskohlenstoff-Elektrode diente ein Grafit-Stab. Es wurde eine Ag/AgCl-Referenzelektrode von Metrohm mit 3 M KCl als Referenzelektrode verwendet. Die siebgedruckte Elektrode beinhaltet eine integrierte, ebenfalls siebgedruckte, Ag/AgCl-Referenzelektrode und eine Kohlenstoff-Gegenelektrode, die für die Messungen verwendet wurden. Alle angegebenen Potentiale beziehen sich daher auf das Referenzpotential einer Ag/AgCl-Elektrode.

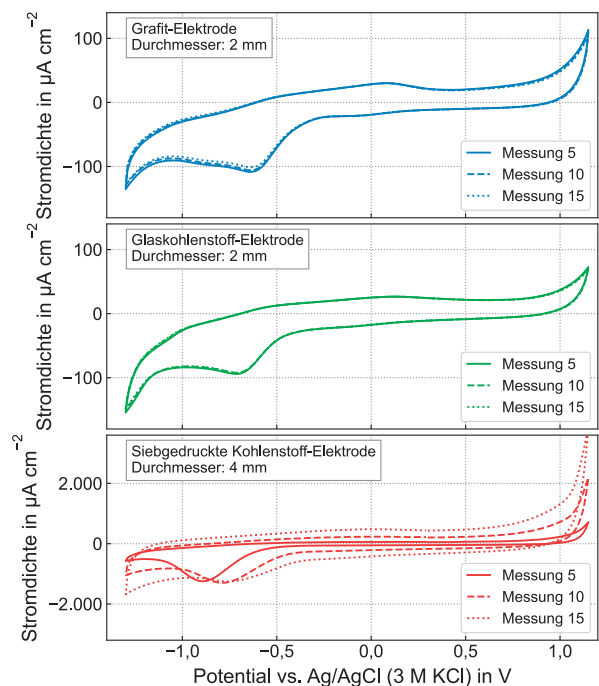
Als Messmethoden wurden zyklische Voltammetrie (CV) und Square-Wave Voltammetrie (SWV) eingesetzt. Bei CV-Messungen wurde der Potentialbereich von 1,15 V bis -1,3 V zyklisch in negative und positive Richtung mit einer Scan-Rate von 100 mV/s durchlaufen. Bei der SWV wurde ebenfalls der Potentialbereich von 1,15 V bis -1,3 V durchlaufen. Es wurden eine Amplitude von 25 mV, eine Frequenz von 25 Hz und ein Potential-Schritt von 4 mV verwendet. Eine Messung besteht aus einem Scan in negative Richtung und einem anschließenden Scan in positive Richtung. Vor jedem positiven und negativen Scan wurde das initiale Potential (1,15 V oder -1,3 V) für eine Akkumulationszeit von 120 s gehalten.

## Ergebnisse und Diskussion

### Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse der verschiedenen Elektrodentypen wurde evaluiert, indem wiederholte Messungen mit CV und SWV durchgeführt und die Ergebnisse verglichen wurden. Abbildung 2 zeigt die Voltamogramme von 15 aufeinanderfolgenden CV-Messungen für die verschiedenen Arbeitselektroden, wobei jeweils jede fünfte Messung dargestellt ist. Die Messungen wurden in 0,1 M PBS durchgeführt und die Elektroden wurden zwischen den Messungen nicht aus dem Elektrolyten entfernt. Da bei diesen Messungen kein Analyt im Elektrolyten vorhanden ist, wird dabei der erwartete

Hintergrundstrom aufgezeichnet, der nicht von Redox-Reaktionen des Analyten beeinflusst wird.



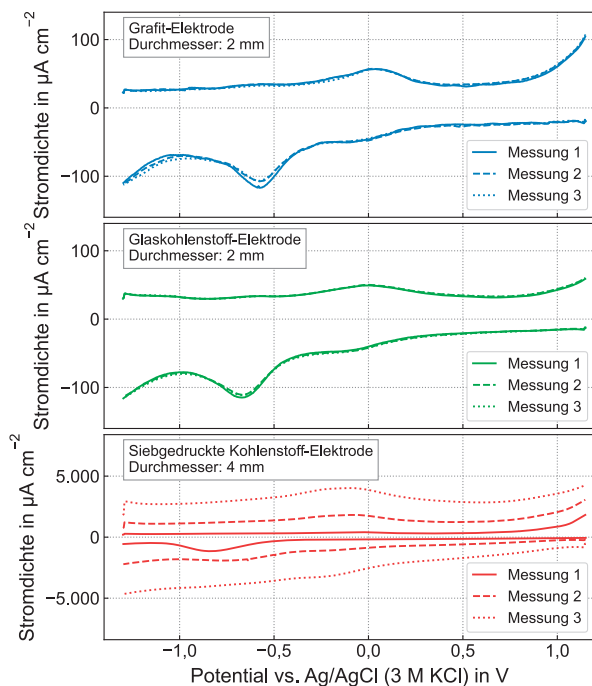
**Abb. 2:** Wiederholte Messungen der verschiedenen Arbeitselektroden mit CV in 0,1 M PBS.

Die gezeigten Voltamogramme weisen für die verschiedenen Arbeitselektroden eine vergleichbare Form auf. Es ist ein Reduktionspeak im Bereich von -0,5 V bis -1 V erkennbar, welcher durch die Reduktion von gelöstem Sauerstoff im Elektrolyten entsteht [9]. Abgesehen von diesem Peak treten keine weiteren signifikanten Redox-Prozesse auf, was die chemische Stabilität der Kohlenstoff-Elektroden bestätigt. Die Grafit- und Glaskohlenstoff-Elektrode weisen eine hohe Reproduzierbarkeit auf, ohne wesentliche Verschiebung des Hintergrunds nach 15 Messungen. Die siebgedruckte Elektrode zeigt im Vergleich eine erhebliche Erhöhung der Stromdichte im Verlauf der Messungen, sowohl im oxidativen als auch im reduktiven Bereich des Voltamogramms. Auffällig ist, dass die Höhe des Reduktionspeaks im Bereich von -0,5 V bis -1 V über die Messungen konstant bleibt. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei dem beobachteten Effekt nicht um eine lineare Erhöhung der Stromdichte handelt.

Abbildung 3 zeigt die Voltamogramme, die für jede Elektrode in drei aufeinanderfolgenden Messungen mit SWV aufgenommen wurden. Die Messungen wurden in 0,1 M PBS durchgeführt und die Elektroden zwischen den Messungen nicht aus dem Elektrolyten entfernt.

Bei den SWV-Messungen tritt ebenfalls bei allen Arbeitselektroden ein Reduktionspeak durch die Reduktion von gelöstem Sauerstoff auf. Die Grafit-Elektrode zeigt auch bei der SWV eine gute

Reproduzierbarkeit, jedoch sinkt die Stromdichte leicht zwischen den ersten beiden Messungen. Diese Verringerung betrifft hauptsächlich den Bereich des Sauerstoffreduktionspeaks. Mit der Glaskohlenstoff-Elektrode konnte eine sehr hohe Reproduzierbarkeit über die sukzessiven Messungen erreicht werden. Im Gegensatz dazu zeigt die siebgedruckte Elektrode auch bei der SWV eine starke Erhöhung der Stromdichte bei jeder Messung, die über den gesamten Potentialbereich auftritt. Der Reduktionspeak ist bei der siebgedruckten Elektrode in der ersten Messung sichtbar und ist aufgrund der Erhöhung der Stromdichte in den folgenden Messungen nicht mehr zu erkennen.



**Abb. 3:** Wiederholte Messungen der verschiedenen Arbeitselektroden mit SWV in 0,1 M PBS.

In Bezug auf die Reproduzierbarkeit bestehen deutliche Unterschiede zwischen den betrachteten Materialien für die Arbeitselektroden. Die siebgedruckte Elektrode zeigt bereits nach wenigen Messungen eine starke Veränderung der Stromdichte. Bei der Graphit- und Glaskohlenstoffelektrode wurde eine nahezu konstante Stromdichte über sukzessive Messungen hinweg beobachtet.

Dieser Unterschied ist bei der Auswahl des Materials der Arbeitselektrode für die Detektion von Sprengstoffverbindungen essenziell, da die Elektroden bei dieser Anwendung über mehrere Stunden hinweg kontinuierlich und zuverlässig arbeiten sollen. Die starke Verschiebung der Stromdichte bei der siebgedruckten Elektrode erschwert den Einsatz von Methoden zur Datenverarbeitung, wie Hintergrundsubtraktion. Hierdurch könnte die Sensitivität der Messungen negativ beeinträchtigt werden.

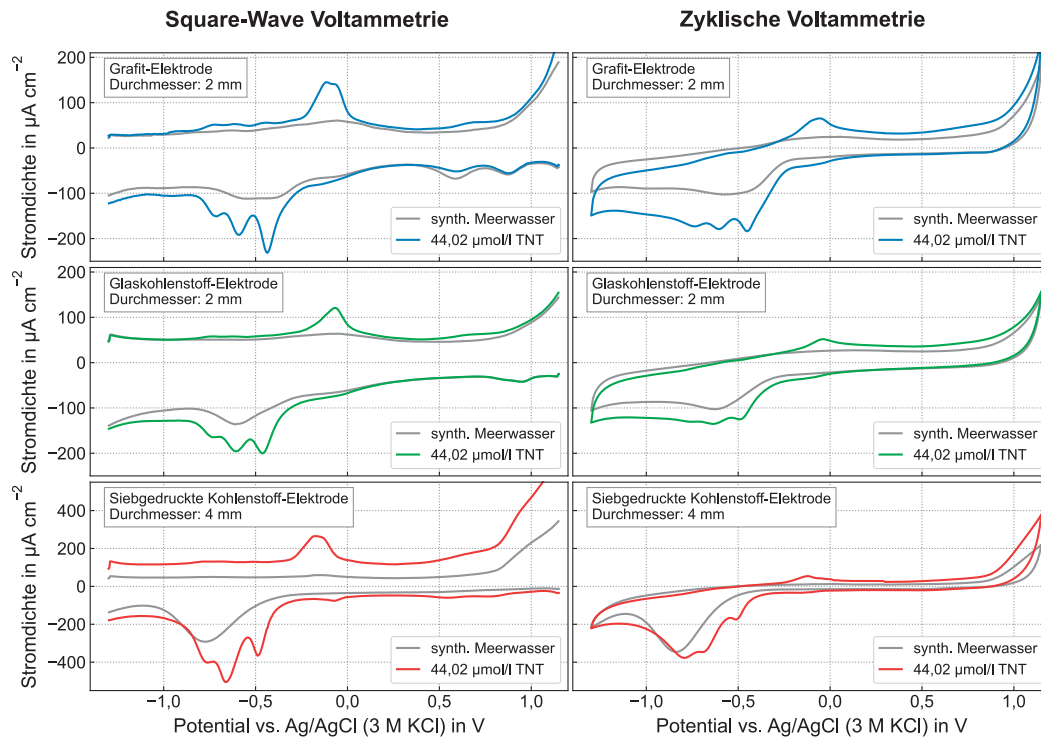
### Detektion von TNT in synthetischem Meerwasser

Um zu evaluieren, ob die verschiedenen Arbeitselektroden TNT in Meerwasser detektieren können, wurden Messungen in synthetischem Meerwasser mit und ohne zugesetztem TNT durchgeführt. Zunächst erfolgte eine Referenzmessung in synthetischem Meerwasser, um die Basislinie des Hintergrundstroms aufzunehmen. Anschließend wurde dieselbe Messung mit einer zugesetzten TNT-Konzentration von 44,02  $\mu\text{mol/l}$  (10 ppm) wiederholt. Die Graphit- und Glaskohlenstoff-Elektroden wurden zwischen den Messungen mit Reinstwasser abgespült. Um einen möglichst vergleichbaren Hintergrundstrom zu gewährleisten, wurde für die Referenz- und TNT-Messung jeweils eine neue, unbenutzte siebgedruckte Elektrode verwendet. Diese Messungen wurden jeweils mit SWV und CV durchgeführt, um einen Vergleich der beiden Messmethoden zu ermöglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 dargestellt.

Bei allen Elektroden ist ein Unterschied zwischen der Messung mit und ohne TNT für die beiden Messmethoden erkennbar. Bei den Messungen mit TNT treten im Bereich von  $-0,4\text{ V}$  bis  $-0,8\text{ V}$  Reduktionspeaks auf, die bei der Referenzmessung nicht vorhanden sind. Die Reduktionspeaks sind bei den Messungen mit SWV deutlich markanter als bei den CV-Messungen. Es können deutlich drei Reduktionspeaks erkannt werden. Diese werden hervorgerufen durch die sukzessive Reduktion der drei Nitrogruppen von TNT (Abb. 1) [10]. Bei den CV-Messungen sind die Peaks zum Teil nur leicht erkennbar. Insbesondere bei der Glaskohlenstoff-Elektrode ist nur ein Reduktionspeak gut differenzierbar.

Darüber hinaus ist bei allen Messungen ein Oxidationspeak im Bereich von  $-0,4\text{ V}$  bis  $0\text{ V}$  sichtbar, der durch die Re-Oxidation der Aminogruppen hervorgerufen wird. Auch hier bieten die SWV-Messungen eine bessere Sichtbarkeit des Peaks.

Alle drei Elektroden-Typen sind in der Lage TNT in synthetischem Meerwasser nachzuweisen und zeigen bei Messungen mit CV und SWV die charakteristischen Reduktions- und Oxidationspeaks. Bei Messungen mit SWV sind diese Peaks besser ausgeprägt und deutlicher zu erkennen als mit CV. Dies spricht für eine höhere Sensitivität der SWV-Messung, welche für die Detektion von geringen Sprengstoffkonzentrationen im Meerwasser von Vorteil ist.



**Abb. 4:** Detektion von 44,02  $\mu\text{mol/l}$  TNT in synthetischem Meerwasser durch verschiedene Arbeitselektroden mit SWV und CV.

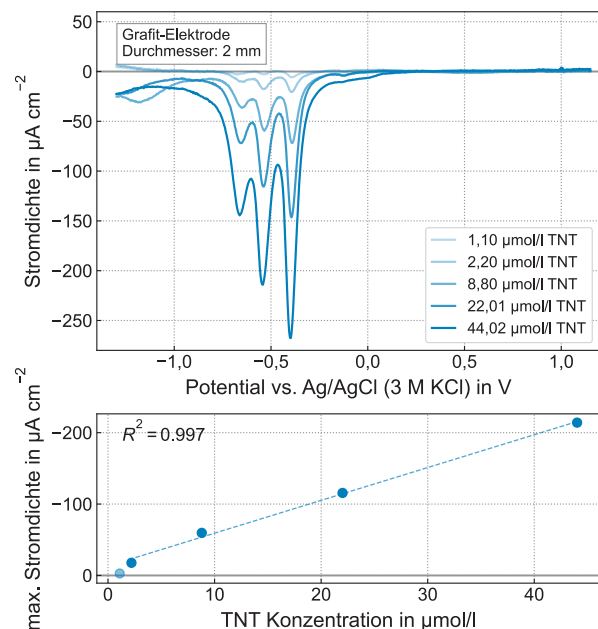
#### Detektion geringerer Konzentrationen

Um die minimal nachweisbare Konzentration von TNT zu bestimmen und die Sensitivität der Arbeitselektroden zu evaluieren, wurden Lösungen mit TNT-Konzentrationen von 1,10  $\mu\text{mol/l}$  bis 44,02  $\mu\text{mol/l}$  in PBS hergestellt. Mit der Graphit- und der Glaskohlenstoff-Elektrode wurde in jeder Konzentration eine Messung mit SWV durchgeführt. Eine Referenz-Messung in PBS ohne TNT diente zur Bestimmung des Hintergrunds. Für eine bessere Sichtbarkeit der Reduktionspeaks des TNT wurde der bei der Referenzmessung aufgenommene Hintergrund von der reduktiven Kurve abgezogen (Hintergrundsabstraktion). Die siebgedruckte Elektrode wurde für diese Messungen nicht verwendet, da die niedrige Reproduzierbarkeit bei aufeinanderfolgenden Messungen einen Vergleich der Ergebnisse bei geringeren TNT-Konzentrationen erschweren würde.

Abbildung 5 zeigt für die Graphit-Elektrode die Reduktionskurve nach der Hintergrundsabstraktion und eine Kalibrierungskurve, welche die maximale negative Stromdichte in Abhängigkeit von der TNT-Konzentration darstellt. Die maximale Stromdichte wurde jeweils am Reduktionspeak, der bei dem höchsten Potential auftritt, bestimmt.

Die Höhe der Reduktionspeaks nimmt dabei mit abnehmender Konzentration ebenfalls ab. Die Position und Anzahl der Peaks bleiben konstant. Die drei Reduktionspeaks sind bei der kleinsten betrachteten

Konzentration von 1,10  $\mu\text{mol/l}$  noch immer sichtbar. Daher kann gefolgert werden, dass das Detektionslimit der Graphit-Elektrode unterhalb dieser Konzentration liegt.

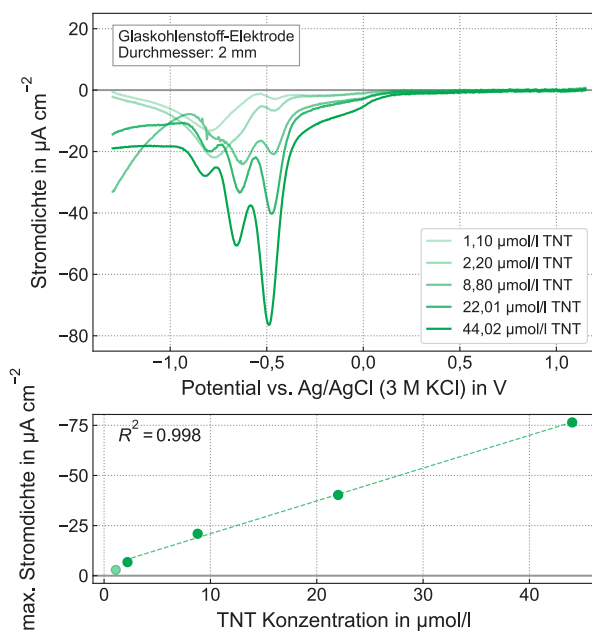


**Abb. 5:** Reduktionskurve der Graphit-Elektrode nach Hintergrundsabstraktion für TNT-Konzentrationen zwischen 1,10  $\mu\text{mol/l}$  und 44,02  $\mu\text{mol/l}$  in PBS mit Kalibrierungskurve.

Die Kalibrierungskurve zeigt, dass im Bereich von 2,20  $\mu\text{mol/l}$  bis 44,02  $\mu\text{mol/l}$  ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Peak-Höhe und TNT-Konzentration besteht.

Abbildung 6 zeigt die Reduktionskurve nach der Hintergrundsubtraktion für die Glaskohlenstoff-Elektrode und die maximale Stromdichte in Abhängigkeit von der TNT-Konzentration. Die maximale Stromdichte wurde am Reduktionspeak, der bei dem höchsten Potential auftritt, bestimmt.

Mit der Glaskohlenstoff-Elektrode sind die drei Reduktionspeaks bis zu einer Konzentration von 8,80  $\mu\text{mol/l}$  deutlich erkennbar. Bei den geringeren Konzentrationen ist nur der erste Peak differenzierbar. Dies deutet daraufhin, dass der Hintergrund nicht konstant ist, und die Stromdichte in diesem Potentialbereich in den entsprechenden Messungen erhöht war. Dies kann ebenfalls erklären, weshalb bei der Messung mit 8,80  $\mu\text{mol/l}$  ein Abfall der Stromdichte ab ca.  $-1,0$  V zu beobachten ist. Da der erste Peak auch bei der geringsten Konzentration von 1,10  $\mu\text{mol/l}$  auftritt, liegt das Detektionslimit der Glaskohlenstoff-Elektrode unter diesem Wert. Die Kalibrierungskurve zeigt auch hier ein nahezu lineares Verhalten.



**Abb. 6:** Reduktionskurve der Glaskohlenstoff-Elektrode nach Hintergrundsubtraktion für TNT-Konzentrationen zwischen 1,10  $\mu\text{mol/l}$  und 44,02  $\mu\text{mol/l}$  in PBS mit Kalibrierungskurve.

Die Messungen mit abnehmender Konzentration von TNT zeigten, dass das Detektionslimit sowohl bei der Graphit- als auch bei der Glaskohlenstoff-Elektrode im Bereich unter 1  $\mu\text{mol/l}$  liegt. Die Kalibrierung zeigte bei beiden Elektrodentypen einen linearen Verlauf.

## Zusammenfassung

Die Detektion von gelöstem TNT ist mit den betrachteten Kohlenstoff-Materialien als Arbeitselektroden möglich. Bei Messungen in synthetischem Meerwasser zeigten alle Elektroden-Typen die drei charakteristischen Reduktionspeaks durch die sukzessive Reduktion der Nitro-Gruppen von TNT. Dabei war die Sensitivität bei Messungen mit Square-Wave Voltammetrie höher als mit zyklischer Voltammetrie, was sich durch deutlicher ausgeprägte Reduktionspeaks zeigte. Für die Graphit- und Glaskohlenstoff-Elektroden wurde in PBS mit Square-Wave Voltammetrie ein Detektionslimit unterhalb von 1  $\mu\text{mol/l}$  für TNT festgestellt.

Die Reproduzierbarkeit der Detektion ist ein wesentlicher Faktor, der insbesondere in Betracht auf die praktische Anwendung nicht außer Acht gelassen werden darf. Hier wurden deutliche Unterschiede zwischen den Materialien festgestellt. Die Graphit- und Glaskohlenstoff-Elektroden haben eine nahezu konstante Stromdichte bei wiederholten Messungen aufgewiesen. Die siebgedruckte Elektrode zeigte hingegen eine starke Erhöhung der Stromdichte, die schon nach wenigen Messungen auftrat. Dies erschwert den Vergleich aufeinanderfolgender Messungen und die Anwendung von Datenverarbeitungsmethoden.

Ziel zukünftiger Untersuchungen ist es, das exakte Detektionslimit für TNT in synthetischem Meerwasser zu bestimmen. Darüber hinaus ist es von Interesse die Reproduzierbarkeit der Messungen über einen längeren Zeitraum zu beobachten, um festzustellen, ob auch die Graphit- und Glaskohlenstoff-Elektroden eine Veränderung des Hintergrunds aufweisen.

## Literatur

- [1] C. Böttcher, T. Knobloch, N.-P. Rühl, J. Sternheim, U. Wichert, und J. Wöhler, "Munitionsbelastung der deutschen Meeresgewässer: Bestandsaufnahme und Empfehlungen," Hamburg, Germany: Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH), Sekretariat Bund/Länder-Messprogramm für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee (BMLP), 2011. [Online]. Verfügbar unter: [http://docs.dpaq.de/12278-2011\\_munitionsbelastung\\_de\\_meeresgewaesser-1.pdf](http://docs.dpaq.de/12278-2011_munitionsbelastung_de_meeresgewaesser-1.pdf).
- [2] G. Carton und A. Jagusiewicz, "Historic Disposal of Munitions in U.S. and European Coastal Waters, How Historic Information Can be Used in Characterizing and Managing Risk," *mar technol soc j*, vol. 43, no. 4, pp. 16–32, 2009, DOI: <https://doi.org/10.4031/MTSJ.43.4.1>.
- [3] F. Pfeiffer, "Changes in Properties of Explosives Due to Prolonged Seawater Exposure," *mar technol soc j*, vol. 46, no. 1, pp. 102–110, 2012, DOI: <https://doi.org/10.4031/MTSJ.46.1.5>.
- [4] D. Koske, N. I. Goldenstein, und U. Kammann, "Nitroaromatic compounds damage the DNA of zebrafish embryos (Danio rerio)," *Aquatic toxicology (Amsterdam, Netherlands)*, vol. 217, 2019, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2019.105345>.

- [5] E. Maser und J. S. Strehse, "Can seafood from marine sites of dumped World War relicts be eaten?," *Arch Toxicol*, vol. 95, no. 7, pp. 2255–2261, 2021, DOI: <https://doi.org/10.1007/s00204-021-03045-9>.
- [6] U. Wichert, "Problems in Locating Historic, Unexploded Ordnance in the Baltic Sea," *mar technol soc j*, vol. 45, no. 6, pp. 19–25, 2011, DOI: <https://doi.org/10.4031/MTSJ.45.6.4>.
- [7] K. Bratin, P. T. Kissinger, R. C. Briner, und C. S. Brunlett, "Determination of nitro aromatic, nitramine, and nitrate ester explosive compounds in explosive mixtures and gunshot residue by liquid chromatography and reductive electrochemical detection," *Analytica Chimica Acta*, vol. 130, no. 2, pp. 295–311, 1981, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)93007-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)93007-7).
- [8] M. Galik, A. M. O'Mahony, und J. Wang, "Cyclic and Square-Wave Voltammetric Signatures of Nitro-Containing Explosives," *Electroanalysis*, vol. 23, no. 5, pp. 1193–1204, 2011, DOI: <https://doi.org/10.1002/elan.201000754>.
- [9] J. Wang und S. Thongngamdee, "On-line electrochemical monitoring of (TNT) 2,4,6-trinitrotoluene in natural waters," *Analytica Chimica Acta*, vol. 485, no. 2, pp. 139–144, 2003, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00419-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00419-7).
- [10] A. Dettlaff *et al.*, "Electrochemical determination of nitroaromatic explosives at boron-doped diamond/graphene nanowall electrodes: 2,4,6-trinitrotoluene and 2,4,6-trinitroanisole in liquid effluents," *Journal of hazardous materials*, vol. 387, 2020, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121672>.