



Villum Research Station målehus.

Placering af Villum Research Station.

Per- og polyfluoroforbindelser i arktisk luft og sne

Neutrale organiske per- og polyfluoroforbindelser transporteres til Arktisk med luften og afsættes som perfluorocarboxylsyre og perfluorosulfonsyre i sne.

Af Rossana Bossi og Henrik Skov, Aarhus Universitet, Institut for Miljøvidenskab

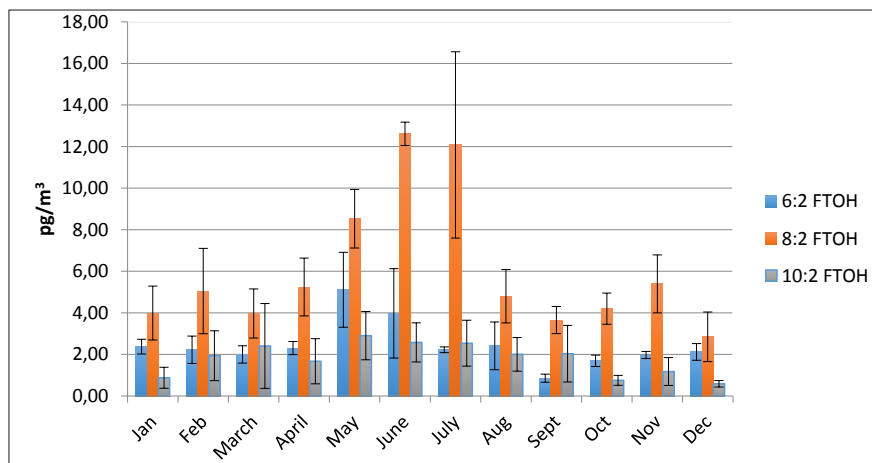
Per- og polyfluoroforbindelser (engelsk: perfluoroalkylated substances, PFAS) produceres og bruges på vores breddegrader, men observeres også i fjerne miljøer som f.eks. Arktisk [1], hvor de bioakkumulerer og måles i høje niveauer i de øverste troiske niveauer som perfluorsyre (f.eks. perfluorooctane sulfonsyre, PFOS). En af transportvejene for disse stoffer i det arktiske miljø er igennem luften. De neutrale stoffer (fluorotelomer alkoholer, FTOH, perfluorosulfonamider, FOSA og perfluorosulfonamidoethanoler, FOSE), der udgør en gruppe af PFAS, er til stede i luften i delvis gasform og delvist adsorberet til partikler. Levetiden af FTOH i atmosfæren i forhold til reaktion med OH-radikaler er lang nok for at kunne nå til Arktisk. Laboratoriestudier har vist, at en typisk levetid er på 21 dage for 8:2 FTOH under vores breddegrader [2]. Disse amider og alkoholer bliver oxideret i atmosfæren til perfluorsyrer [3] og afsættes. Perfluorsyre med mere end otte kulatomer er persistente og bioakkumulerer og åndes derfor i høje niveauer øverst i fødekæden, som ringsælere og isbjørne. Der er målt helt op til $3 \mu\text{g g}^{-1}$ PFOS i deres lever.

Målinger af PFAS i luft ved Villum Research Station (VRS)

FTOH, FOSA og FOSE er fundet i atmosfæren på flere forskningsstationer i arktisk med koncentrationer i pg m^{-3} niveau [4-6]. På Villum Research Station, Station Nord (Grønland) [7] har

vi målt koncentrationer af neutrale PFAS i atmosfæren siden 2008. Gennemsnitskoncentrationer af de neutrale PFAS (sum af syv forskellige stoffer) målt i perioden 2008-2013 er mellem $1,82$ og $32,1 \text{ pg m}^{-3}$. Stoffet med det højeste niveau er 8:2 FTOH, som udgør 44% af summen af neutrale PFAS. Stofferne 6:2 FTOH og 10:2 FTOH udgør henholdsvis 25% og 14% af summen, og FOSA og FOSE udgør resten.

Neutrale PFAS bliver oxideret og omdannet til de mere stabile perfluorocarboxylsyre og perfluorosulfonsyre	
Neutrale PFAS	Syre PFAS
Fluorotelomer alkoholer 6:2 FTOH 8:2 FTOH 10:2 FTOH	Perfluorocarboxylsyre PFOA PFNA PFDA PFUnA
Perfluorosulfonamider PFOSA N-methyl-FOSA N-ethyl-FOSA	Perfluorosulfonsyre PFOS
Perfluorosulfonamidoethanoler N-methyl-FOSE N-ethyl-FOSE	



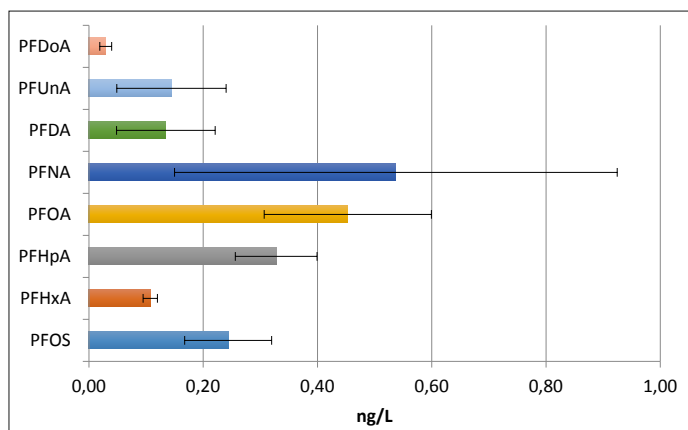
Figur 1. Gennemsnit årstidsvariation af FTOH i perioden 2008-2013 med standardafvigelse af målinger.

Forholdet mellem gennemsnitskoncentrationerne af 6:2 FTOH, 8:2 FTOH og 10:2 FTOH er sammenlignelig med forholdet fundet på andre arktiske stationer. Forhold mellem 6:2 FTOH, 8:10 og 10:2 FTOH er anderledes tæt på emissionskilder og forholdet skifter under atmosfærisk transport, da 6:2 FTOH og 10:2 FTOH har en kortere levetid i atmosfæren end 8:2 FTOH [8]. Det indikerer, at stofferne stammer fra langtransport. Der er generelt observeret højere koncentrationer af 8:2 FTOH om sommeren, ågur 1. Der er ingen korrelation mellem temperatur og koncentrationer af FTOH'er. Dette tyder på, at der er en direkte emission af stofferne og at de transporteres direkte fra kildeområder. For stoffer, der typisk er udfasede og med en lang levetid i miljøet, er der observeret korrelation mellem temperatur og luftkoncentrationer. Dette skyldes, at allerede afsatte stoffer remitteres, når temperaturen stiger [9].

Målinger af PFAS i sne ved Villum Research Station (VRS)

FTOH i atmosfæren bliver oxideret til perfluorocarboxylsyre (engelsk: perfluorocarboxylic acids, PFCAs) og FOSA/FOSE bliver oxideret til perfluorosulfonsyre (engelsk: perfluorosulfonic acids, PFSA's). PFCAs og PFSA's afsættes på jordoverfladen, da disse stoffer ikke er så flygtige som de neutrale stoffer og desuden let vaskes ud med nedbør.

Vi har også målt indholdet af PFCAs og PFSA's i sne fra VRS siden 2008. Sneprøver opsamles tre gange i løbet af året (oktober, december og april/maj), og helst når der er nyfalden sne. Gennemsnitskoncentrationerne af stofferne i sne i perioden



Figur 2. Gennemsnitskoncentrationer af PFCAs og PFSA's i sne i perioden 2008-2013 med standardafvigelse af målinger.

2008-2014 fremgår af ågur 2. PFCAs proål er domineret af PFNA (engelsk: perfluorononanoic acid), som stammer fra oxidation af 8:2 FTOH, efterfulgt af PFOA, som stammer fra oxidation af 6:2 FTOH. Blandt de PFSA's, der er fundet, er PFOS det mest stabile oxidationsprodukt og stammer fra oxidationen af perfluorosulfonamider/perfluorosulfonamidoethanoler. Det skal her bemærkes, at koncentrationer af disse stoffer i sne er meget lave (få ng/L), og de er også lave i de forskellige abiotiske matricer (vand, sediment). Men på grund af deres kemiske og biologiske persistens forbliver disse stoffer i miljøet og bliver optaget af levende organisme, hvor de bioakkumulerer [10].

På baggrund af laboratoriemålinger f.eks. på VRS ved vi nu, at PFAS langtransporteres i atmosfæren og åndes selv i fjerne egne som Højarktis. I luften oxideres PFAS til deres re-

spektive syre. Disse syrer afsættes til miljøet, hvorefter de kan optages i fødekæden, bioakkumulere, så man ånder dem i høje koncentrationer i f.eks. sæler og isbjørne.

E-mail:

Rossana Bossi: rbo@envs.au.dk

Henrik Skov: hsk@envs.au.dk

Referencer

- Butt et al. Levels and trends of perfluorinated compounds in the Arctic environment. *Sci. Total Environ.* 2010, 408, 2936-2965.
- Wallington et al. Formation of $C_{15}F_{31}COOH$ (PFOA) and other perfluorocarboxylic acids during the atmospheric oxidation of 8:2 fluorotelomer alcohol. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 924-930.
- Martin et al. Atmospheric chemistry of perfluoroalkane sulfonamides: kinetics and product studies of the OH radical and Cl atom initiated oxidation of N-ethyl perfluorobutane sulfonamide. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 864-872.
- Shoeib et al. Perfluorinated chemicals in the Arctic atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 7577-7583.
- Arhens et al. Perfluoroalkyl compounds in the Canadian Arctic atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 399-406.
- Stock et al. Perfluoroalkyl contaminants in the Canadian Arctic: evidence of atmospheric transport and local contamination. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 3529-3536.
- Skov, H.; Rasch, M.; Hansen, J.M.; Lorenzen, B. Ny forskningsstation på Station Nord i Nordgrønland. *Dansk Kemi* 2014, 9, 28-31.
- Piekartz et al. Semivolatile fluorinated organic compounds in Asian and Western U.S. air masses. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 8248-8255.
- Bossi, R.; Skjoth, C.A.; Skov, H. Three years (2008-2010) measurements of atmospheric concentrations of organochlorine pesticides (OCPs) at Station Nord, North East Greenland. *Environmental Science: Processes and Impacts* 2013, 15, 2213-2219.
- Tomy et al. Fluorinated compounds in an Eastern Arctic marine food web. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 6475-6481.

RETSCH
TECHNOLOGY

Reliable particle size and particle shape analysis of powders, granules and suspensions with Dynamic Image Analysis

part of VERDER

SKANLAB

dual camera technology

Kvinderupvej 30 · 3550 Slangerup · Tlf: 4738 1014 · www.retsch.dk