

Atmosfærisk nedbrydning af FTOH – en kilde til perfluorerede carboxylsyrer

Forsøgsresultater har vist, at man på baggrund af den atmosfæriske nedbrydning af 8:2 FTOH kan forvente at finde PFOA overalt i miljøet på den nordlige halvkugle og i mængder svarende til 3-6% af FTOH-emissionerne. Det kan få omfattende konsekvenser for bæredygtigheden af industriel praksis, der forårsager udledning af FTOHs og andre polyfluorerede materialer

Af Ole John Nielsen^a og Mads Peter Sulbæk Andersen^b

^aKemisk Institut, Københavns Universitet

^bComer Post-doctoral Research Fellow, Department of Chemistry, University of California, Irvine, USA

Global forurening med persistente organiske forbindelser (POPs) har været et miljøkemisk fokuspunkt i mange år. Flere og flere nye fluorholdige forbindelser bliver nu også klassificeret som hørende under kategorien POPs.

Forståelse af de processer, som er bestemmende for kilder, transport og nedbrydning af POPs, er essentiel, hvis man ønsker at bevare et sundt og bæredygtigt miljø.

Organiske fluorforbindelser har nogle, i visse anvendelser, meget eftertragtede egenskaber, specielt den meget stærke C-F-binding. Det er styrken af denne C-F-binding, der har været kernen i en ekspanderende kemisk fluorindustri igennem et halvt århundrede. Organiske molekyler bestående af perfluorerede kæder bliver brugt i talrige industri- og dagligdags-produkter og virker som smudsafvisende, vandafvisende og olieafvisende imprægnering.

Opdagelsen af en global udbredelse af persistente, bioakkumulerbare og potentielt toksiske perfluorerede carboxylsyrer (PFCAs) i vand og jord samt i flora, dyr og mennesker har derfor foranlediget en øget videnskabelig og lovgivningsmæssig interesse.

Langkædede PFCAs ($C_xF_{2x+1}COOH$, $x > 6$) er resistente over for nedbrydning via oxidation, hydrolyse og reduktion under biotiske og abiotiske forhold. PFCAs har ingen naturlige kilder. De observerede toksiske effekter hos dyr inkluderer hormonelle forstyrrelser og cancerinduktion, og den amerikanske miljøstyrelse (EPA Science Advisory Board) anbefaler, at perfluorooctansyre (PFOA) klassificeres som en sandsynlig kræftfremkaldende forbindelse for mennesker. Vandopløselige PFCA-salte benyttes overvejende som proceshjælpemiddel i fremstillingen af fluorpolymerer (f.eks. teflon), hvilket kan give anledning til direkte udledning til det lokale vandmiljø. Det er dog vanskeligt at forklare, hvorledes tungt-flygtige PFCA-salte kan transporteres til så afsides områder som Arktis, hvor forekomsterne af disse forbindelser også er udbredte. Det videnskabelige spørgsmål er altså: *Hvorfor kan man finde PFCAs i Arktis?*

Menneskeskabt atmosfærisk kilde

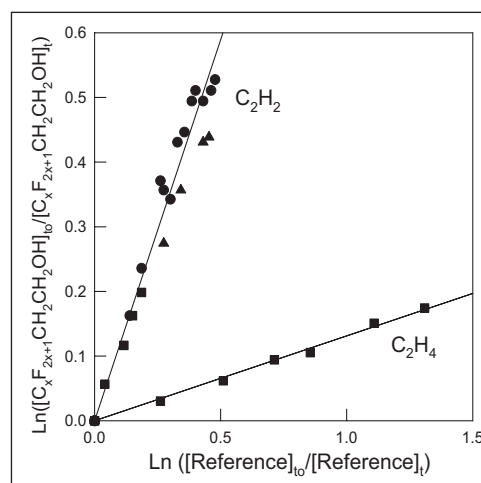
En oplagt hypotese kunne være, at der findes en menneskeskabt fluorforbindelse med stor geografisk udbredelse i atmosfæren, som er udgangsstof (*precursor*) for en naturlig fotokemisk

omdannelse til PFCA. Fluorotelomer alkoholer (FTOHs) er i industriel henseende en vigtig klasse af kemikalier med den generelle formel $C_xF_{2x+1}CH_2CH_2OH$ ($x = 2, 4, 6, 8 \dots$). Den globale, årlige FTOH-produktion er mere end 12×10^6 kg og har en markedsværdi på 20 mia. US \$ på brugerniveau. Disse FTOH-forbindelser er flygtige og bruges i en lang række industrielle produkter såsom maling, coating (af tekstiler, fodtøj, og interiører), polymerer, lim, voks, poleringsmaterialer og elektroniske materialer. FTOHs er detekteret i atmosfæren i mængder på typisk $11-165$ pg m^{-3} [1].

For at leve op til ovennævnte precursor-hypotese skal FTOH opfylde tre delkrav:

1. FTOHs skal have en atmosfærisk levetid, der er lang nok til, at stoffet kan transporteres til Arktis.
2. FTOHs skal danne PFCA, som et atmosfærisk nedbrydningsprodukt.
3. FTOHs skal danne PFCA i mængder, der svarer til det, man kan måle i Arktis.

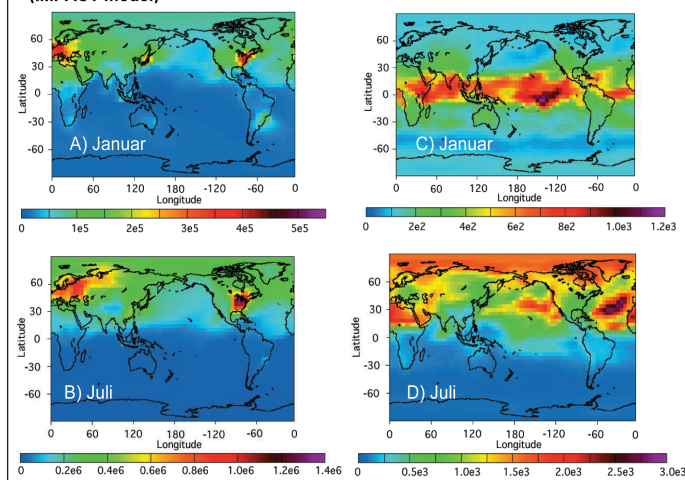
Den eksperimentelle opstilling som blev benyttet til at efterprøve disse delkrav er et såkaldt smogkammer, der står hos Ford Motor Company i Michigan, U.S.A. Det består af en 145 liter stor pyrex-glasbeholder, hvori gasfasereaktioner i atmosfæren kan studeres. Reaktionen initieres vha. almindelige



Figur 1. Nedbrydning af FTOHs ($C_xF_{2x+1}CH_2CH_2OH$; firkanter, $x=2$; cirkler, $x=3$; trekanter, $x=4$; firkanter) relativt til C_2H_2 og C_2H_4 efter eksponering med OH-radikaler i luft.

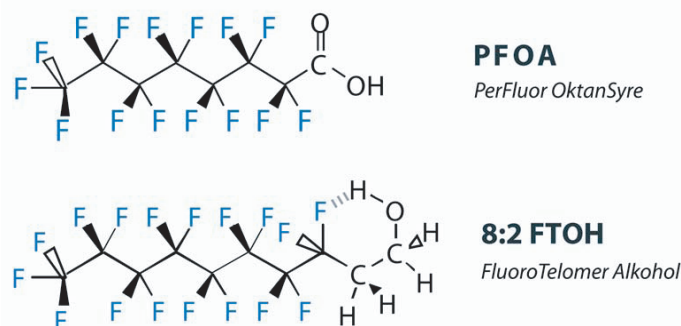
Global, atmosfærisk transport- og kemi-modellering

(IMPACT model)



Figur 4. Resultater fra en 3D global transport- og atmosfærekemisk-model, IMPACT (University of Michigan). Vi antog en årlig global udledning af 1000 tons 8:2 FTOH. Panelerne A og B viser den totale koncentration af 8:2 FTOH og relaterede nedbrydningsprodukter (molekyler pr. cm³) i 50 meters højde. Panelerne C og D viser koncentrationen af PFOA (molekyler pr. cm³) i 50 meters højde. Bemærk at koncentrationsskalaerne varierer.

parametre, som man eksperimentelt havde fundet. Resultaterne fra en af computermodellerne ses i figur 4. Resultaterne af denne undersøgelse er publiceret i det videnskabelige tidsskrift *Environmental Science and Technology (ES&T)* i 2006. Artiklen kom også på forsiden og blev en af de 10 mest citerede ES&T-artikler i 2006. Beregningerne viste, at man på baggrund af den atmosfæriske nedbrydning af 8:2 FTOH kan forvente at finde PFOA overalt i miljøet i den nordlige hemisfære og i mængder svarende til 3-6% af FTOH-emissionerne. Disse mængder er også af den korrekte størrelsesorden ift. de koncentrationer, man finder i de arktiske områder.



To industrielt betydningsfulde fluorerede forbindelser.

Overalt i det moderne samfund kan man finde store mængder af forbrugsprodukter, der er fremstillet med per- og/eller poly-fluorerede forbindelser. Resultaterne af undersøgelserne ovenfor er derfor af betydning for den almindelige befolknings dagligdag og sundhed og kan også tænkes at have omfattende konsekvenser for bæredygtigheden af industriel praksis, der forårsager udledning af FTOHs.

E-mail-adresser

Ole John Nielsen: ojn@kiku.dk

Mads Peter Sulbæk Andersen: mads@sulbaek.dk

Referencer

1. Stock et al., *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38, 991-996

Indoler fra kål gør det

»Seks om dagen« er et af nutidens mantraer, der fortæller, at det er sundt at spise frugt og grønt. Der er mange aspekter i dette emne, bl.a. hvilke sygdomme kan påvirkes, hvilke grøntsager virker forebyggende, hvilke behandler, og hvad er egentlig de aktive stoffer og deres virkemekanisme

Af cand.scient. Hanne Mørkeberg, Institut for Natur, Systemer og Modeller, Roskilde Universitets Center

Indoler dannes ved forberedelse af bl.a. kål i forbindelse med madlavning, og indtagelse af kålen spiller en central rolle i forebyggelsen af en række kræftformer. Virkningsmekanismen er endnu ikke helt fastlagt, men forskning viser, at indoler regulerer cytochrom P-450-enzymsystemet og reducerer celle-proliferationen i forskellige celletyper. Cytochrom P-450-enzymsystemet hjælper til med at omdanne indtaget af toksiner til harmløse forbindelser. Inden for biologisk forskning har fokus været rettet mod 3-(hydroxymethyl)-indol, men der findes også andre indoler i kålgrøntsager. For at kunne undersøge disse indoler skal de først syntetiseres.

IARC (International Agency of Research on Cancer) konkluderede i 2004, at der er mangler i informationer om korsblomstrede grøntsagers, herunder isothiocyانات og indolers kræftforebyggende egenskaber [1]. Familien af korsblomstrede grøntsager tæller broccoli, rosenkål, hvidkål, rødkål, blomkål og en række andre kål, som alle er almindelige grøntsager her i Danmark. De interessante forbindelser i korsblomstrede grøntsager er indoler og isothiocyانات og dannes ud fra gruppen af forbindelser kaldet glucosinolater. Indolerne fra korsblomstrede grøntsager er 3-(hydroxymethyl)-indol (I3C) og 3-(hydroxymethyl)-1-methoxyindol (NI3C) (figur 1).

Dannelse af indoler

I3C og NI3C findes ikke i den levende plante, men de dannes, når planteceller beskadiges, som når grøntsager forberedes i forbindelse med madlavning. I3C og NI3C findes normalt som

Faktaboks 1

Alle glucosinolater har et grundskelet, der indeholder en thioglucose-gruppe, en sulfoneret oxim og en sidekæde. Sidekæden kan være alkyl, alkenyl, alkylthioalkylhydroxyalkyl eller indolylmethyl.

Enzymet myrosinase (β -thioglucoside glucohydrolase) klipper glucose-gruppen af glucosinolaterne ved tilstedeværelse af vand. Det resterende molekyle bliver herefter omdannet til en thiocyanat, isothiocyانات eller nitril. Det er ud fra thiocyanater og isothiocyانات, der bliver dannet en carbonium-ion, som herefter omdannes til indoler.