

Trifloureddikesyre - hvad nyt?

Ved analyse af tusindårige iskerneprøver kunne der ikke detekteres trifloureddikesyre (TFE) (<2 ng/L). Det antyder, at TFE ikke indgår i den naturlige og globale hydrologiske cyklus. Det er meget overraskende, idet TFE findes i uforklarlige koncentrationer i havene. Nye analyser af nutidig is ventes med spænding

Af Ole John Nielsen, ojn@kiku.dk, Kemisk Institut og Jørgen Peder Steffensen, Niels Bohr Institutet for Astronomi, Fysik og Geofysik, Københavns Universitet

Freonforbindelserne, som er ansvarlige for udtyndingen af ozonlaget og ozonhullet ved Antarktis, er nu erstattet af mere miljøvenlige stoffer, f.eks. de såkaldte HFC'er (hydrocarbonfluorider). HFC-134a (CF_3CFH_2) er det vigtigste erstatningsstof for freon-12 til køling, som var en af de hyppigst anvendte og mest skadelige freon-forbindelser. Vi var blandt de første til at påpege, at CF_3COOH , trifloureddikesyre

(TFE) var et af de atmosfæriske nedbrydningsprodukter fra HFC-134a (figur 1), og at TFE udgjorde et muligt miljøproblem [1].

Forskere har undersøgt TFE's giftighed over for rotter, mus, gravide hunmus, solsikker, hvide og forskellige typer alger. F.eks. kan TFE i

benyttes TFE i laboratorier over hele verden til mange forskellige formål. Udslippet fra disse anvendelser er ikke signifikant i denne sammenhæng. Den samlede globale tilførsel af TFE er 3.330 ton/år (tabel 1, side 30).

TFE er blevet fundet i varierende koncentrationer i overfladevand, have, floder, søer og regnvand over hele jorden, f.eks. i USA, Tyskland, Israel, Irland, Frankrig, Schweiz, Østrig, Rusland, Sydafrika og Finland [3-9]. Tysk regnvand fra Bayreuth i 1995 indeholdt 100 ng/L TFE [3]. Tåge og regn indsamlet i Californien og Nevada i perioden 1994-1996 indeholdt 31-3.779 ng/L TFE [6]. TFE er også fundet i havvand fra Atlanterhavet og Stillehavet i koncentrationer på 20-250 ng/L [3,7]. Der er målt ned til 4.000 meters dybde og ikke fundet nogen signifikant variation af TFE-koncentrationen. TFE er altså særdeles udbredt i hydrosfæren. Når havene består af ca. 1.4×10^{21} L vand, og TFE-koncentrationen er 20-250 ng/L, så indeholder de samlede verdenshave $(0.3-3.5) \times 10^8$ ton TFE.

Da vi tidligere har regnet ud, at den globale tilførsel af TFE er 3.330 ton/år, så må det altså have taget mellem 10.000 og 100.000 år at nå den nuværende TFE-koncentration. Da vi ved, at vi har brugt kildestofferne i tabellen i langt mindre end 100 år, er der altså noget helt galt her! Der kan være følgende fire konklusioner:

1. Koncentrationsmålingerne er forkerte
2. De kendte kilder er undervurderet i meget høj grad
3. Der må være signifikante ukendte kilder
4. En kombination af alle tre ovenstående

Der er fire-fem laboratorier i verden, som laver TFE-analyser. De benytter ikke alle de samme metoder, og metoderne er publiceret i peer-reviewed litteratur. Dette er ikke nødvendigvis en kvalitetsgaranti. Selv om metoderne ikke har været interkalibreret, er det stadig meget



Iskernestykkerne til TFE-analyse findes frem i laboratoriet. Af bekvemmelighedsgrunde holdes temperaturen her på -16°C .

koncentrationer på 100-300 $\mu\text{g/L}$ stoppe algevækst. For at gøre en lang historie kort kan man sammenfattende sige, at det ser ud som om, TFE har visse uønskede virkninger på forskellige organismer - lettere toksisk overfor planter og dyr [2]. Når man sammenholder dette med, at der ikke er fundet nogle nedbrydningsmekanismer for TFE i miljøet, så er der naturligvis belæg for en vis bekymring og behov for yderligere undersøgelser.

Formålet med de undersøgelser, som refereres i denne artikel, er at sammenligne mængden af TFE, man kan beregne kommer fra kendte kilder, med den mængde TFE man rent faktisk finder i miljøet.

Hvorfra og hvor meget?

Ud over HFC-134a er der fire andre kendte stoffer, som giver anledning til dannelse af TFE i atmosfæren. Halothan (CF_3CHClBr) og isofluoran ($\text{CF}_3\text{CHClOCHF}_2$) benyttes som bedøvelsesmidler. De tre følgende forbindelser (CF_3CHCl_2 , CF_3CHFCl , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$) er alle freon-erstatningsstoffer. Når man kender TFE-udbyttet, forbindelsernes levetid i atmosfæren samt deres atmosfæriske koncentrationer, kan man beregne den årlige globale tilførsel af TFE. Dette er gjort i tabel 1. Afbrænding og brug af teflon og andre flour-polymerer giver anledning til emission af TFE estimeret til 200 ton/år. Endvidere



Saven indstilles, så iskernestykket til TFE-analysen svarer til det aftalte volumen. Alle iskernestykker saves på langs af iskernen. Det er ikke tilladt at fjerne et helt tværsnit. Dette ville svare til, at man fjernede hele års nedbør fra arkivet. På denne måde sikres det, at iskernearkivet altid er komplet i tidsmæssig henseende.

usandsynligt, at koncentrationsmålingerne skulle være forkerte. Det er også meget usandsynligt, at vi skulle have undervurderet de kendte kilder. Forbrug, nedbrydningsmekanismer, atmosfæriske koncentrationer er ligeledes publiceret i peer-reviewed litteratur. Der er endnu ingen, som har kunnet forestille sig andre nedbrydningsmekanismer eller kilder, der ville give mere TFE. Konklusion tre er altså den, vi må undersøge nærmere, og vi fik den idé, at TFE måske altid har været til stede som et »naturligt« stof i den præindustrielle hydrosfære.

Vi var meget heldige at kunne få tre prøver af vand fra en grundvandsboring nordvest for Århus, som vha. kulstof-14-metoden var daterede til at være ca. 2.000 år gamle. Endvidere var prøverne taget under N_2 -overtryk og havde således ikke været i kontakt med luften. Dette blev yderligere checket ved at analysere prøverne for CFC-gasser. Prøver, som havde været eksponeret for luft, viste spor af CFC-gasser. Vi kunne ikke detektere TFE (<2 ng/L) i nogle af de tre prøver af 2.000 år gammelt grundvand. Da en helt ny artikel konfronterede os med det argument, at TFE kunne være nedbrudt fysisk eller biologisk på vej ned i grundvandsreservoiret [10] - var vi lige vidt.

Hjælp fra iskerneerne

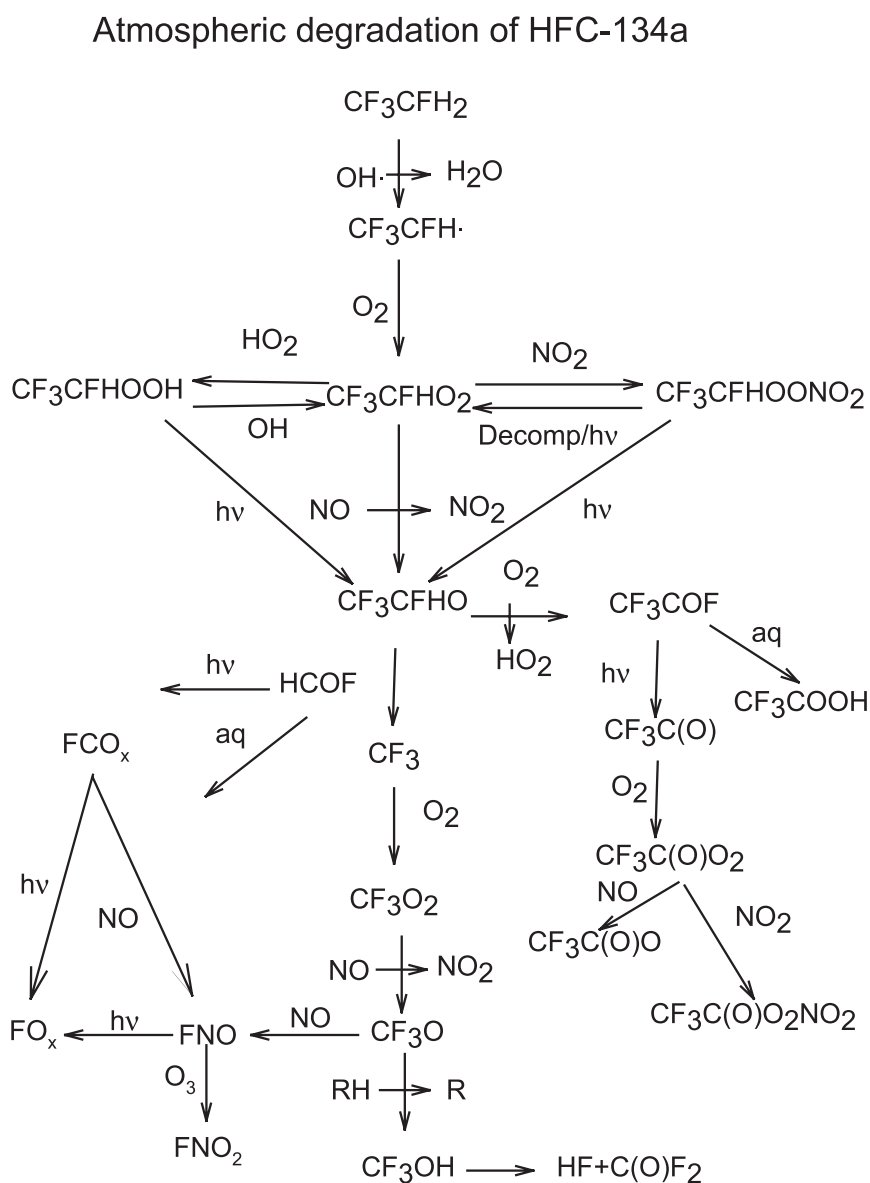
Vi tog to prøver af et 55 cm langt iskernestykke fra NorthGRIP-iskernen, som er udboret midt på den nordlige del af indlandsisen. Position: 75 06' N, 42 19' V. 2.918 m over havet. Iskernestykket stammer fra en dybde på 723.25 m – 723.80 m og rummer otte års nedbør fra omkring år 2.195 f.Kr. Prøverne blev skåret ud af iskernen i et særligt frostrum ved iskernearkivet ved Københavns Universitet. Isprøverne blev først mekanisk rensed, ved at prøvernes overflade blev skåret bort. Efter rensning havde vi to prøver på hhv. 660 g og 900 g. Prøverne blev opbevaret i polyethylenflasker, som var blevet skyllet med vand fra smeltet iskernemateriale. Iskerner fra det indre af Grønlands indlandsis kan dateres stratigrafisk. Både selve isens sammensætning af de stabile brint- og iltisotoper 1H og 2D samt ^{16}O og ^{18}O og isens indhold af komponenter af den atmosfæriske aerosol, f.eks. havsalt, kontinentalt støv, svovlsyre, salpetersyre osv. har en sommer/vintervariation. Derfor kan lagene i iskerner dateres på samme måde, som man tæller årringe i træer. NorthGRIP-iskernen er ikke færdigdateret; men vi har alligevel en god aldersbestemmelse. Sammenligning af NorthGRIP-kernens lag med spor af vulkanudbrud med de to veldaterede iskerner Dye-3 [11] og GRIP [12,13] viser, at prøverne stammer fra is 21.5 m under et lag med spor af et vulkanudbrud, som er dateret til år 2.045 f.Kr. Årlagstykkelsen er i denne

dybde 7 cm, så laget i 723.5 m dybde er fra år 2.195 f.Kr. med en usikkerhed på ± 20 år.

Alle prøver blev analyseret til National Water Research Institute, Environment Canada. Analysemetoden var den samme, som er blevet benyttet ved TFE-analyser af andre vandprøver, og som er beskrevet i detaljer andetsteds [4,5]. Prøvevolumenet blev reduceret til 50 ml og derivatiseret under sure betingelser med 2,4-difluoranilid med dicyclohexylcarodiimid som katalysator og ethylacetat som co-solvent [4]. Til oprensning af blandingen blev brugt 7.5 g deaktiveret silicagel i toluenslurry elueret med 200 ml toluen. Dette volumen blev reduceret til 2 ml og analyseret med GC-MS. TFE blev kvantificeret ved m/z 225.

Hvad nu?

Vi kunne ikke detektere TFE (<2 ng/L) i iskerneprøverne. Detektionsgrænsen er bestemt ved at sammenligne instrumentets respons på kalibrerede referenceopløsninger af TFE med blanke prøver. Den samme analysemetode er benyttet til bestemmelse af TFE i mange forskellige prøver [4]. Hvis der

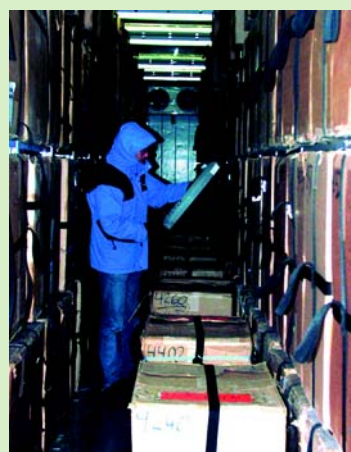


Figur 1. Det atmosfæriske nedbrydningskema for HFC-134a (CF_3CFH_2)

Tabel 1. Kildestoffer til TFE, det molære TFE-udbytte, forbindelsernes atmosfæriske levetid og den globale TFE-tilførsel fra de enkelte forbindelser.

Formel	Navn	TFE udbytte	Levetid år	TFE tilførsel (ton/år)
CF ₃ CHClBr	Halothan	0.6	1.2	520
CF ₃ CHClOCHF ₂	Isofluran	0.6	5	280
CF ₃ CHCl ₂	HCFC-123	0.6	1.5	< 760
CF ₃ CHFCl	HCFC-124	1.0	6.0	< 320
CF ₃ CH ₂ F	HFC-134a	0.13	14.6	1200
Fluoropolymer				250
TFE (lab brug etc)				forsvindende
Total				3330

havde været TFE i vore prøver i koncentrationer større end 2 ng/L, ville vi have målt det. Hvis der er naturlige TFE-kilder, er det svært at forklare, at vi ikke kan observere TFE i gammel is fra Grønland.



En scene fra det nyindrettede iskernearkiv i kælderen under H.C. Ørsted Institutet. Temperaturen holdes konstant på -25°C.

Iskerner er efterhånden blevet bredt accepteret som en af de mest præcise kilder til viden om tidligere tiders klimaudvikling, udviklingen i atmosfærens kemiske sammensætning samt udviklingen i atmosfærens indhold af drivhusgasserne. Det skyldes det simple faktum, at der aldrig er smeltning inde på midten af indlandsisen. Ethvert snefald bliver liggende og bliver begravet af de følgende snefald. Hvert årlag sne bliver efterhånden presset sammen til is af vægten af de ovenliggende lag. Alle islag synker efterhånden nedad, da de alle sammen deltager i indlandsisens langsomme bevægelse nedefter og udad mod kysten. Under denne bevægelse udtynnes lagene ganske vist; men de bliver ikke blandet. Da iskerner er en lagserie af snefald, indeholder de foruden is også komponenter af den atmosfæriske aerosol, som enten er faldet ned på sneoverfladen eller er vasket ud af atmosfæren ved snefaldet. Desuden indeholder iskerner bobler af atmosfærisk

luft, som er blevet indesluttet under sneens sammenpresning til is. Endelig er det indre af Grønland og Antarktis de to områder i verden, som er længst væk fra lokale kilder til den atmosfæriske aerosol. En målt ændring i nedbørens sammensætning her vil derfor kunne fortolkes som en væsentlig ændring i global målestok.

Vi må altså konkludere, at TFE-indholdet af den nedbør, som faldt for 4.191±20 år siden midt på Grønland, var mindre end 2 ng/L. Vore resultater antyder, at TFE som sporstof ikke indgår i den naturlige og globale hydrologiske cyklus i målbare størrelser.

I skrivende stund er vi ved at få analyseret prøver af mere nutidig is. Vi afventer analyseresultaterne med stor spænding.

Vi vil gerne takke Klaus Hindsby (GEUS) for grundvandsprøverne og Statens Naturvidenskabelige Forskningsråd for økonomisk støtte.

Referencer

1. Wallington, T.J., Schneider, W.F., Worsnop, D.R., Nielsen, O.J., Sehested, J., Debruyne, W.J., Shorter, J.A., 1994. Environ. Sci. Technol. 28, 320A-326A.
2. Ingle, L.M., 1968. Proc. West Virginia Acad. Sci. 40, 1.
3. Frank, H., Klein, A., Renschen, D., 1996. Nature 382, 34.
4. Scott, B.F., Alae, M., 1998. Water Qual. Res. J. Canada 33, 279-293.
5. Scott, B.F., Mactavish, D., Spencer, C., Strachan, W.M.J., Muir, D.C.G., 2000. Environ. Sci. Technol. 34, 4266-4272.
6. Wujcik, C. E., Zehavi, D., Seiber, J. N., 1998. Chemosphere 36, 1233-1245.
7. Jordan, A., Frank, H., 1999. Environ. Sci. Tech. 33, 522-527.
8. Berg, M., Müller, S.R., Mühlemann, Wiedmer, A., Schwarzenbach, R.P., 2000. Environ. Sci. Technol. 34, 2675-2683.
9. Cahill, T.M., Seiber, J.N., 2000. Environ. Sci. Technol. 34, 2909-2912.
10. Kim, B.R., Suidan, M.T., Wallington, T.J. Du, X., 2000. Environ. Eng. Sci. 17, 337-342.
11. Dansgaard, W., H.B.Clausen, N.Gundestrup, C.U.Hammer, S.F.Johnsen, P.M.Kristinsdottir, N.Reeh, 1982, Science 218, 1273-1277.
12. Johnsen, S.J., H.B.Clausen, W.Dansgaard, K. Fuhrer, N.Gundestrup, C.U.Hammer, P.Iversen, J.P.Steffensen, J.Jouzel, B.Stauffer, 1992, Nature 359, 311-313.



En iskerne fra 1,5 km dybde tages ud af boret ved Dye-3 i 1981 af Palina Kristinsdottir og Sigfus Johnsen.