

Trifluoroeddikesyre

Status, kort og klart.

Af Ole John Nielsen og Mads P. Sulbæk Andersen, Kemisk Institut, Københavns Universitet

Debatten om trifluoroeddikesyre (TFA) vil ingen ende tage. TFA er en syre bestående af en CF_3 -gruppe bundet til en karboxylsyregruppe $-C(O)OH$, med et pK_a på 0,3 og fuldstændig blandbar med vand. Vi har beskæftiget os med TFA siden 90'erne, og sidst vi skrev om TFA her i bladet, var i 2021 [1]. Nedenfor giver vi en TFA-status dags dato.

Kilder til TFA

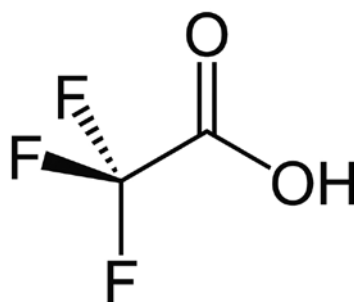
TFA er et atmosfærisk nedbrydningsprodukt fra nogle af CFC-erstatningsstofferne: HCFCs, HFCs og HFOs. Nogle af disse forbindelser danner carbonylforbindelser i atmosfæren, inklusiv CF_3CFO og CF_3CHO . TFA-dannelsen ud fra hydrolysen af CF_3CFO i atmosfæren har været kendt siden 90'erne [2]. Der er også mulighed for TFA-dannelse ud fra fotolysen af CF_3CHO [3]. Når først TFA er dannet, nedbrydes det ikke, men deponeres i vandige systemer: søer, floder og havene.

FN's miljøprogram (UNEP) har et panel, som har vurderet, at TFA-bidraget fra CFC-erstatningsstofferne fra 2020 til 2100 beløber sig til 31,5-51,9 Tg [4]. Simple modelberegninger viser, at dette vil øge TFA-koncentrationen i havene fra den nuværende værdi på 200 ng L^{-1} til 266-284 ng L^{-1} [4]. Fordi TFA i letopløseligt i vand har lav $\log K_{ow}$, er det usandsynligt, at TFA akkumuleres i biota [5].

Naturlige eller menneskabte TFA-kilder?

Brugen af fluorholdige kemiske forbindelser

TFA	Trifluoroacetic acid, CF_3COOH
HCFC	Hydrochlorofluorocarbon
HFC	Hydrofluorocarbon
HFO	Hydrofluoroolefin
UNEP	United Nation Environmental Programme
NOEC	No Observable Effect Concentration



dels op til 1999 kan ikke forklare den TFA-koncentration, man finder i havvand. Derfor har man søgt efter naturlige kilder, som dags dato ikke er fundet [6,7]. Eksistensen af naturlige kilder er blevet betvivlet [8]. Man burde få styr på det globale TFA-budget. Der er brug for systematiske TFA-målinger i havene, også i nærheden af undersøiske vulkaner og dybhavs væld.

Andre menneskabte kilder

Der er andre menneskeskabte TFA-kilder end nedbrydningen af CFC-erstatningsstofferne som for eksempel produktionen af fluorholdige kemikalier og nedbrydning af lægemidler og pesticider i miljøet. CF_3 -grupper bidrager med nyttige egenskaber så som stabilitet af kemiske forbindelser. Alligevel kan disse nedbrydes og danne TFA. Bidraget til TFA-budgettet fra disse kilder er stadig meget usikkert. Der er brug for bedre opgørelser over produktion og emission af forbindelser, der indeholder CF_3 -grupper, hvis vi skal forstå det globale TFA-budget.

TFA i vandige miljøer

Langt størstedelen af TFA ender ultimativt i havene. Der findes søer uden naturlige afløb, hvor TFA kan akkumuleres, ligesom andre mineraler. Disse økosystemer kan blive hjem udelukkende for organismer, som thrives under ekstremt høje saltkoncentrationer. Marine organismer vil blive eksponeret for TFA. Pt. er der kun to laboratorie toksicitetstest af marine alger med NOEC-værdier på henholdsvis 2.400 mg/L og 117 mg/L [9,10]. Der er brug for flere toksikologiske undersøgelser af både akutte og kroniske effekter af TFA på marine organismer.

Konklusion

Der er store usikkerheder i forståelsen af kilder, skæbne og toksicitet af TFA. Der er brug for: 1) Mere nøjagtige

opgørelser for produktion og emission af CF_3 -holdige kemikalier andre end CFC-erstatningsstofferne, 2) Atmosfærisk og hydrologisk modellering for at karakterisere dannelse og transport af TFA til havene, 3) Systematiske målinger af TFA i havene og 4) Toksikologiske tests af virkningen af TFA på marine organismer. Disse fire tiltag vil øge forståelsen af TFA's miljøløse.

E-mail:

Ole John Nielsen: ojn@chem.ku.dk

Referencer

- O.J. Nielsen, M.P.S. Andersen: "Trifluoroeddikesyre - Nyt stof i grundvandet".
- T.J. Wallington, D.R. Worsnop, O.J. Nielsen, J. Sehested, W. DeBruyn and J.A. Shorter: "Atmospheric chemistry and environmental impact of CFC replacements: HFCs and HCFCs". *Env. Sci. Technol.*, **28**, 320A (1994).
- M.P.S. Andersen, S. Madronich, J.M. Ohide, M. Frausig, O.J. Nielsen: "Photolysis of CF_3CHO at 254 nm and potential contribution to the atmospheric abundance of HFC-23." *Atmospheric Environment* **314**, 120087 (2023).
- S. Madronich, B. Sutzberger, J.D. Longsteth, T. Schikowski, M.P.S. Andersen, K.R. Solomon, S.R. Wilson: "Changes in tropospheric air quality related to proton of the stratospheric ozone layer in a changing climate". *Photochemical and Photobiological Sciences* **22**(5), 1129 (2023).
- S. Madronich, G.H. Bernhard, P.J. Neale, A. Heikkilä, M.P.S. Andersen: "Continuing benefits of the Montreal Protocol and protection of the stratospheric ozone layer for human health and the environment. *Photochemical and Photobiological Sciences* 1-29 (2024).
- O.J. Nielsen, B.F. Scott, C. Spencer, T.J. Wallington, J.C. Ball: "Trifluoroacetic acid in ancient freshwater". *Atmospheric Environment* **35**, 2799-2801 (2001).
- A.A. Lindley: "An inventory of fluorospar production, industrial use, and emissions of TFA in the period 1930 to 1999. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, **11**(3), 1-16 (2023).
- S. Joudan, A.O. De Silva, C.J. Young: "Insufficient evidence for the existence of natural trifluoroacetic acid". *Environmental Science: Processes & Impacts*, **23**(11), 1641 (2021).
- A.G. Berends, J.C. Boutonnet, C.G.D. Rooij, R.S. Thompson: "Toxicity of trifluoroacetate to aquatic organisms". *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, **18**(5), 1053 (1999).
- K.R. Solomon, G.J. Velders, S.R. Wilson, S. Madronich, J. Longsteth, P.J. Aucamp, J.F. Bornman: "Sources, fates, toxicity, and risks of trifluoroacetic acid and its salts: Relevance to substances regulated under the Montreal and Kyoto Protocols". *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, **19**(7), 289 (2016).