

# TFA

–

## et ultrakortkædet perfluoreret stof med kraftigt stigende forekomst i grundvandet

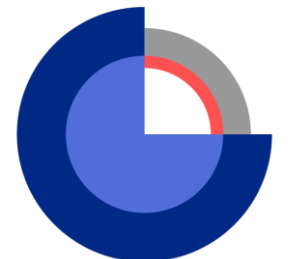
Christian Nyrop Albers  
cal@geus.dk

DANMARKS OG GRØNLANDS GEOLOGISKE UNDERSØGELSE **RAPPORT 2024/4**

**Diffus grundvandsforurening med  
trifluoreddikesyre (TFA)**

Christian Nyrop Albers

Projekt støttet af HOFOR, Novafos og FORS



**G E U S**

## **Formål:**

- *Fastlæggelse af niveau for diffus forurening af dansk grundvand med TFA*
- *Afklare om den diffuse forurening af dansk grundvand med TFA må forventes af være faldende, stabil eller stigende over de kommende år.*

### **- Erfaringsopsamling for TFA-kilder fra "verdenslitteraturen"**

Fokus på tidligere og nuværende atmosfæriske kilder og muligheden for pesticider som kilde før og nu.

### **- Feltundersøgelse af diffus forurening af grundvandet med TFA i DK (atmosfærisk kilde)**

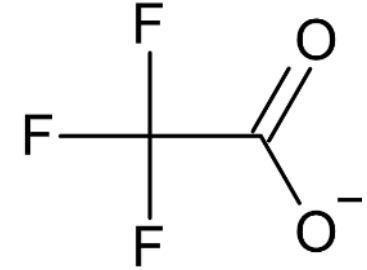
Der er nogen viden om TFA i nedbør, men ingen viden om, hvordan denne forplanter sig til grundvandet.

### **- Koncentration på udvalgte kildepladser og sammenligning med landsdata**

(vandforsyning, GRUMO og punktkilde-data).



# Trifluoreddikesyre (TFA)



- Tilhører gruppen af ultra-kort-kædede PFAS-forbindelser
- Kraftig organisk syre med PkA på ca. 0,5
- Ingen forventet tilbageholdelse i jorden ved sorption – kan dog optages i planter
- De (få) tilgængelige data indikerer ingen nedbrydning i jordmiljøet
- Binder meget dårligt til aktiv kul
- Grænseværdi i drikkevand fastsat til 9 µg/L på baggrund af de (begrænsede) toksikologiske data



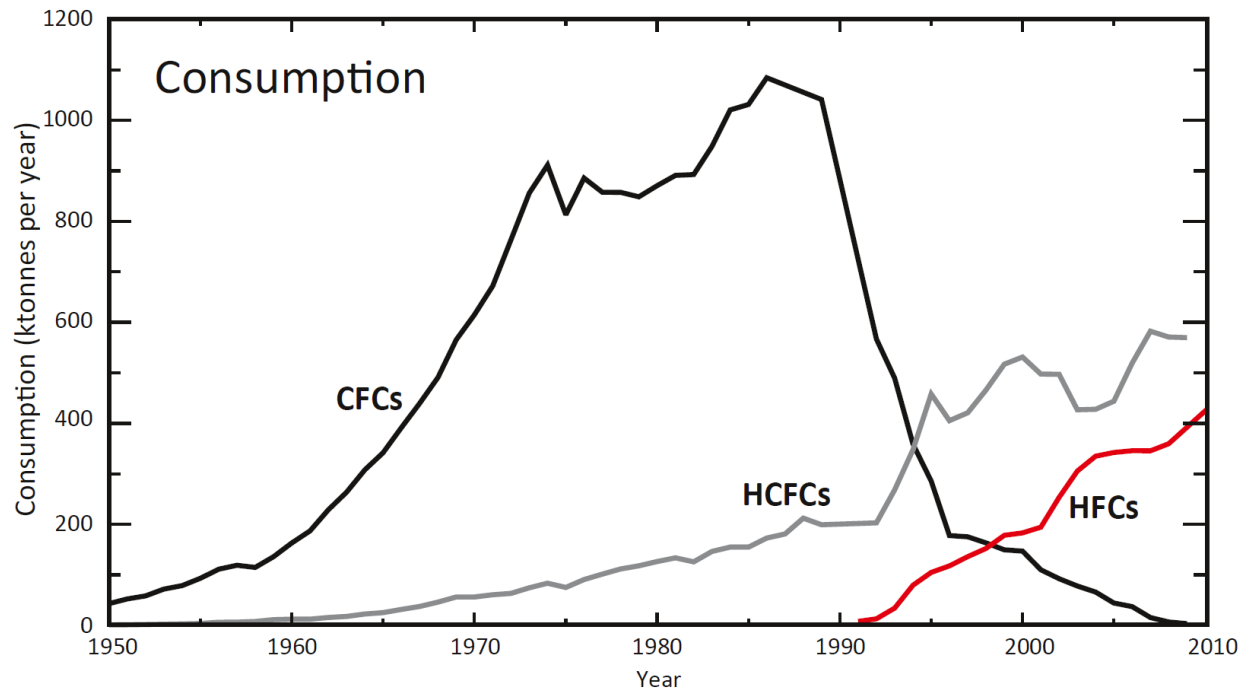
# Nedbrydning af fluorerede gasser i atmosfæren

Tre hovedgrupper af fluorerede gasser kan omdannes til TFA;

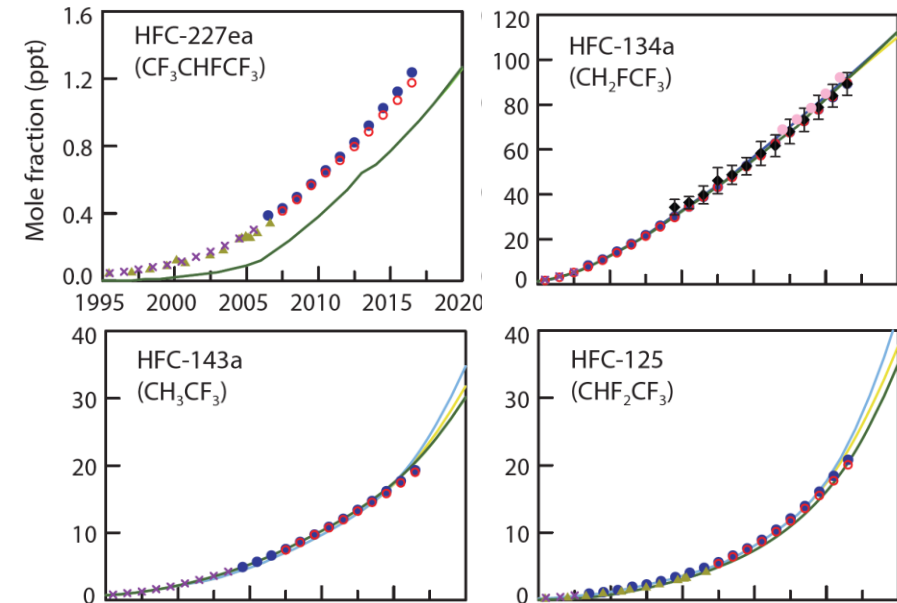
HCFC'er (hydrochlorofluorocarbons)


HFC'er (hydrofluorocarbons)

HFO'er (hydrofluoroolefins (= "umættede HFC'er")).



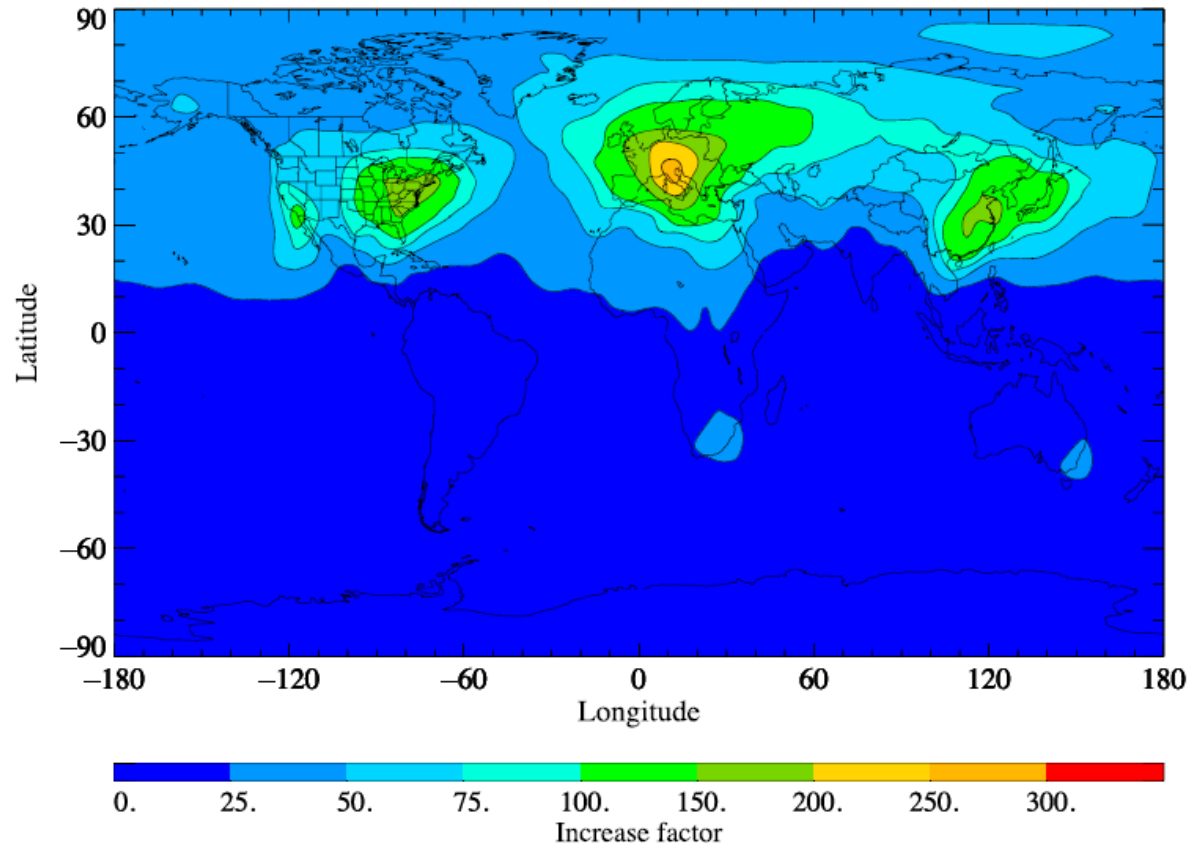
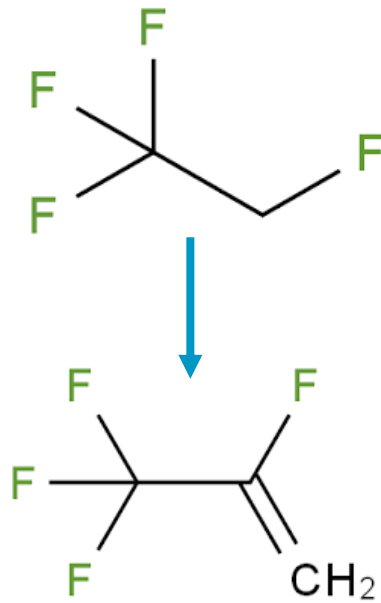
UNEP, 2011



Montzka, et al. 2018 

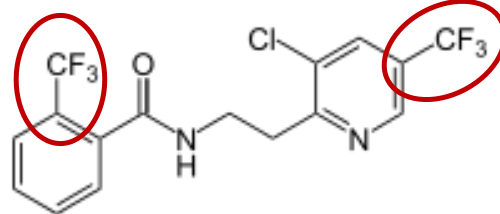
# Skift fra HFC til HFO pga. mindre drivhuseffekt

- Mere atmosfærisk TFA (estimeret op til 33x på globalt plan)
- Skift fra global til regional byrde (atmosfærisk halveringstid på dage i stedet for år)

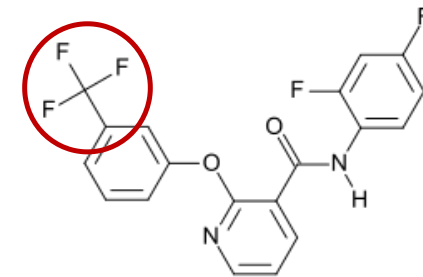


Forventet øgning i atmosfærisk TFA ved overgang fra HFC-134a til HFO-1234yf (Holland et al., 2021)

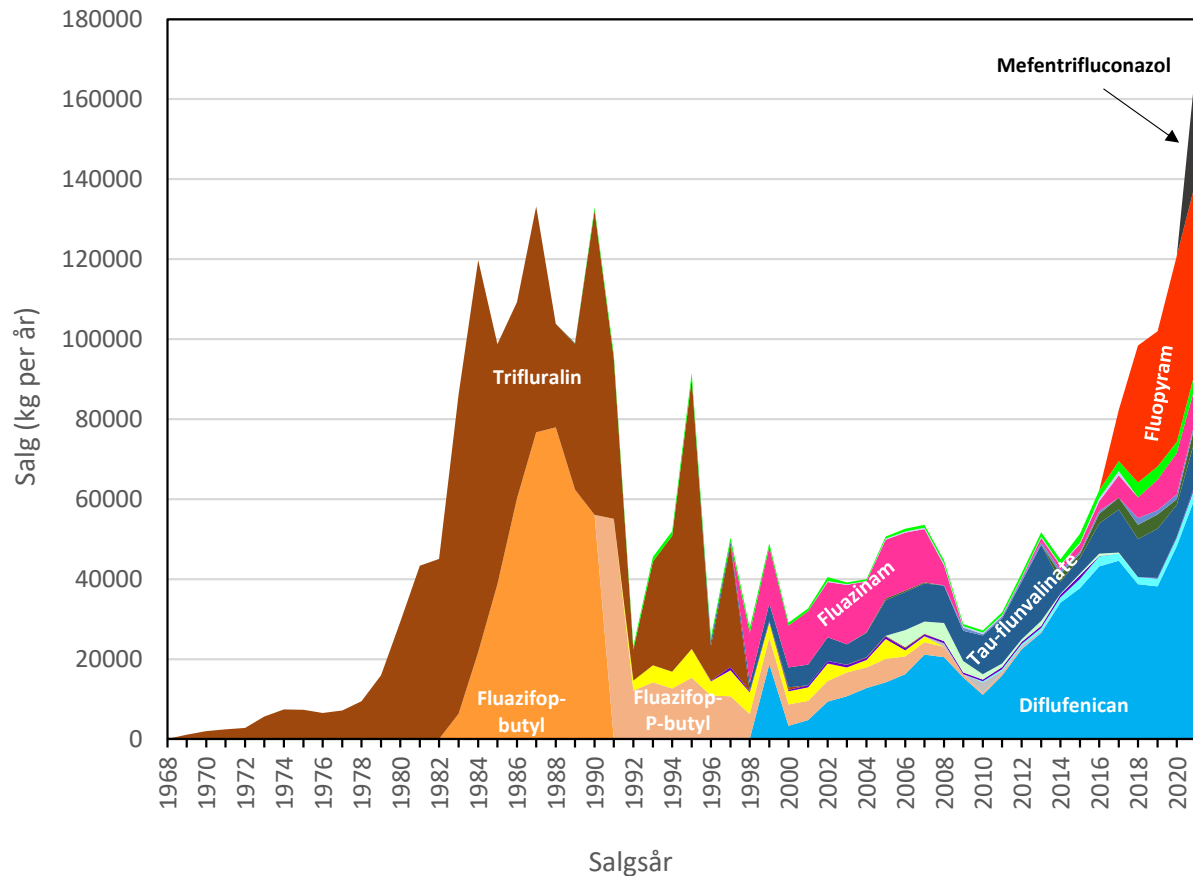
# Pesticider med C-CF<sub>3</sub>-gruppe



Fluopyram



Diflufenican



- Diflufenican
- Fluazifop-butyl
- Fluazifop-P-butyl
- Haloxyfop-ethoxyethyl
- Picolinafen
- Pyroxsulam
- Triflusulfuron-methyl
- Trifluralin
- Picoxystrobin
- tau-Fluvalinat
- Tefluthrin
- Flonicamid
- Fluazinam
- Flupyrsulfuron-methyl
- lambda-Cyhalothrin
- Fluopyram
- Mefentrifluconazol

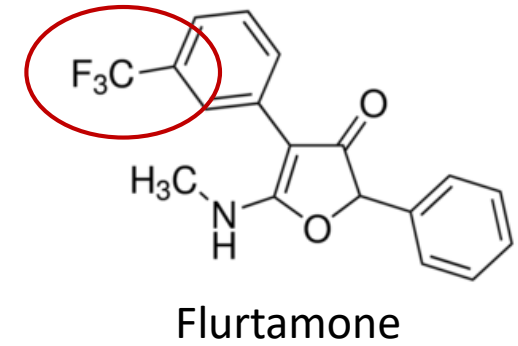
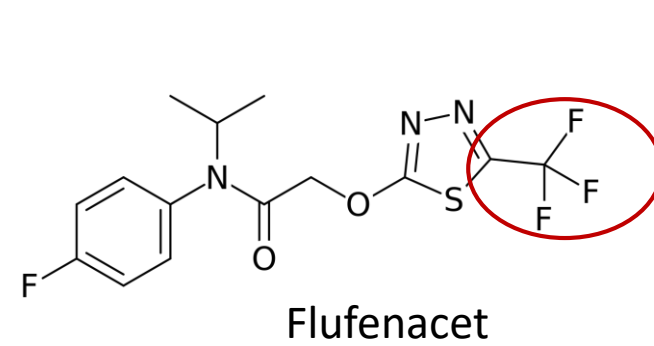
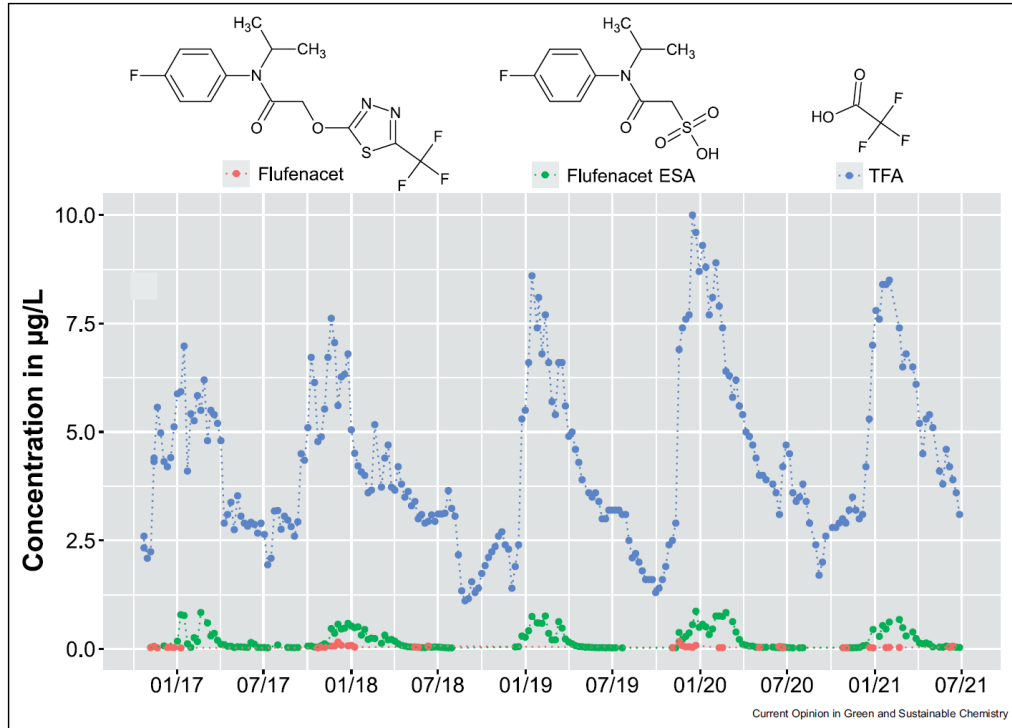
TFA ikke undersøgt ifm. godkendelsen, bortset fra haloxyfop, som gav TFA

TFA fra Fluopyram er dog efterfølgende vist af Bayer selv

I GEUS' lab undersøger vi pt. nedbrydning af de 7 hyppigst anvendte (TriFluPest)



# Lignende pesticider med C-CF<sub>3</sub>-gruppe (ikke i DK)



Flufenacet har TFA-dannelsesfraktion på ca. 80%.

Op til 22 µg/L i beregnet årsmiddel for flurtamone.

Markant højere TFA-koncentrationer i konventionelt dyrkede planteafgrøder end i økologisk dyrkede.

# TFA i nedbør - litteraturdata

Meget få data før 2018 – dog lidt fra Tyskland og Schweiz i midt-90'erne og lidt fra USA og Canada fra omkring år 2000

Generelt stor variation i målte koncentrationer (fra  $<0,1$  til  $>5$   $\mu\text{g/L}$  på samme lok.)

Højere koncentration sommer end vinter (solindstråling)

Ingen systematik omkring befolkede områder ift. landområder

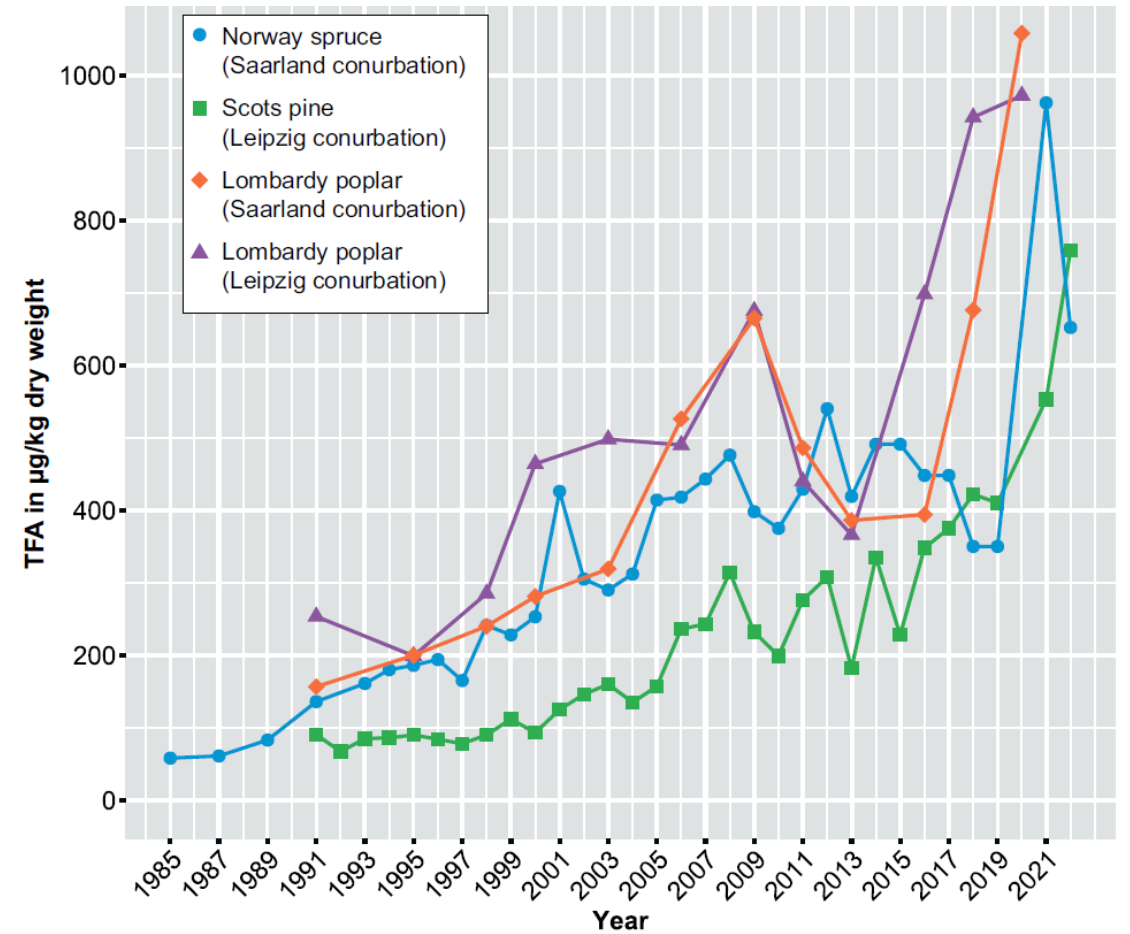
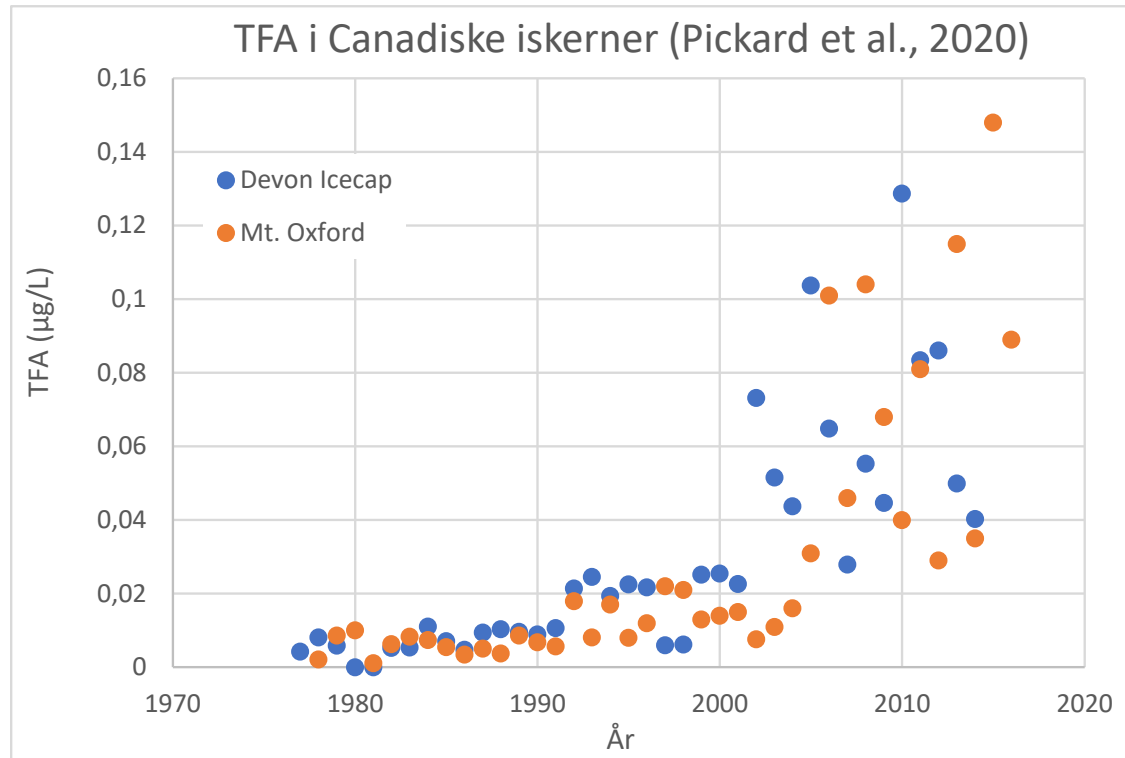
Sammenlignes værdier fra Centraleuropa over tid, ser der ud til at være sket en 2-4 gange stigning over 20 år ift. slut-90'erne – *ikke samme lokaliteter og metoder, dog*

**Det samlede indtryk er, at der i øjeblikket kan forventes en gennemsnitlig TFA-koncentration på et sted mellem 0,2 og 0,5  $\mu\text{g/L}$  TFA i nedbør over DK, dog sandsynligvis med nogen (og stigende) geografisk variation.**





# Iskerner og plantearkiv – mulighed for at se tilbage?



Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry

Freeling & Björnsdotter, 2023

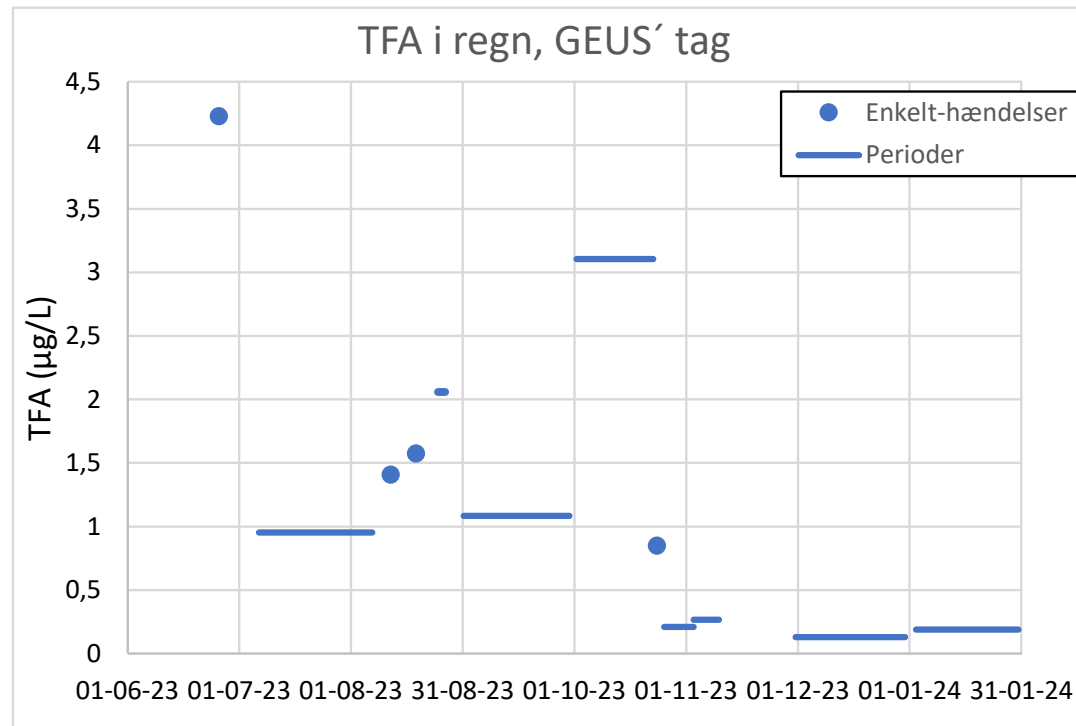
# Nedbør i DK – det første (lille) datasæt



Total 24 regnprøver + 7 nåledrypsprøver analyseret – flest fra taget på GEUS (0,13-4,2 µg/L)

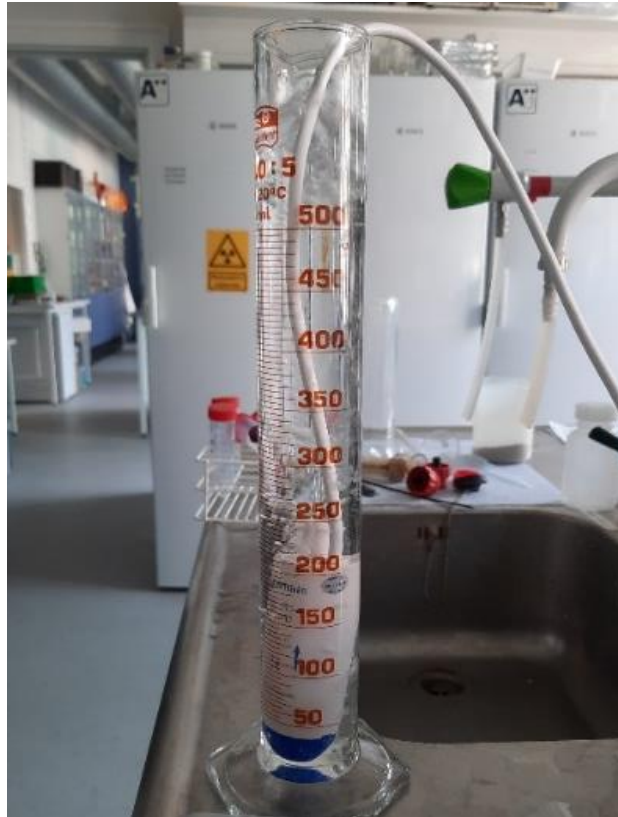
Tilsyneladende højere konc. i centrale Kbh. end i udkanten af Roskilde

I Tisvilde Hegn er koncentrationen ca. 3x højere under træer end i lysning



# TFA i ikke-landbrugspåvirket overfladenært grundvand

Alt prøvetagningsudstyr og -emballage blev testet for TFA-afsmitning før brug:



## Materialer testet for TFA-afsmitning

15 mL PP-centrifugerør m. lilla låg (VWR)

50 mL PP-centrifugerør m. rødt låg (Sarstedt)

20 mL plast-LSC-vial

PE-slange (10/12) fra Rotek

MP1-pumpe m. PE-slange

Whale-mini pumpe (købt 2022)

Whale-super pumpe (m. sort gummiomlægning, købt 2022)

Peristaltisk pumpe med silikone og PE-slange

Poreluftspyd

Stålsugecelle fra DMR (m. POM-pakning og PE-slange)

Edding permanent marker

Artline 70 tyk permanent marker

# Grundvandslokaliteter

Udvalgt efter størst mulig sikkerhed for ungt vand, som er frit for landbrugs- og industripåvirkning



# Grundvandslokaliteter

Udvalgt efter størst mulig sikkerhed for ungt vand, som er frit for landbrugs- og industripåvirkning

Viborg Hedeplantage



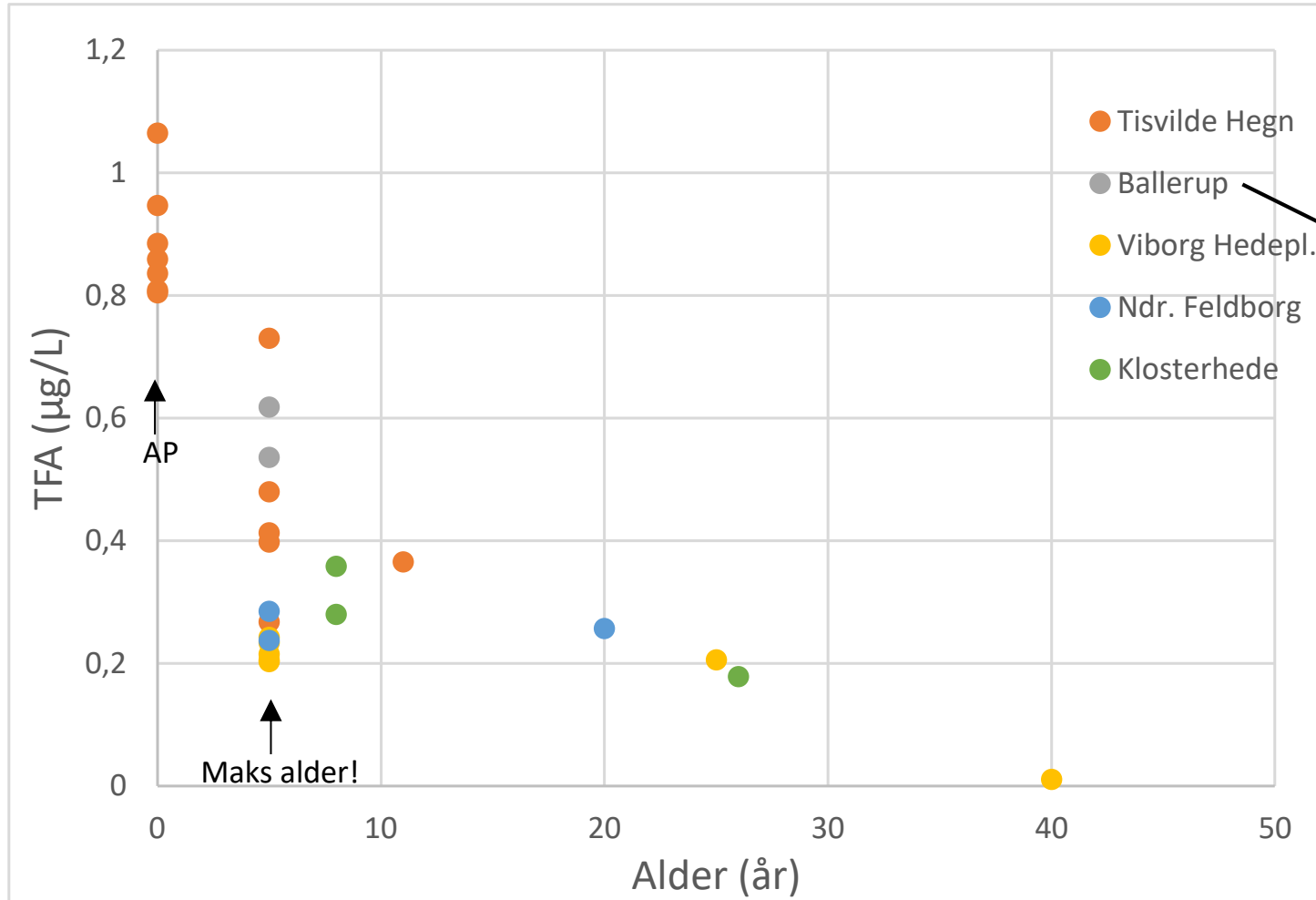
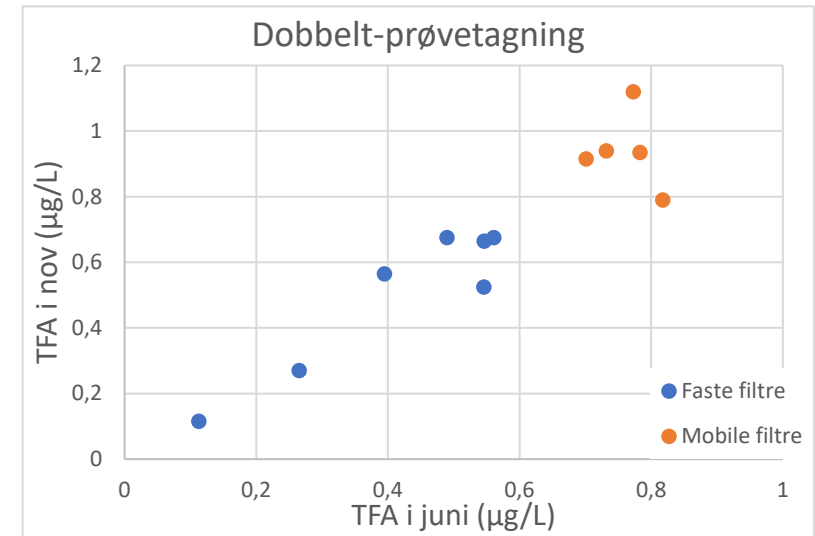
Klosterhede Plantage



N. Feldborg Plantage



# TFA i ikke-landbrugspåvirket grundvand

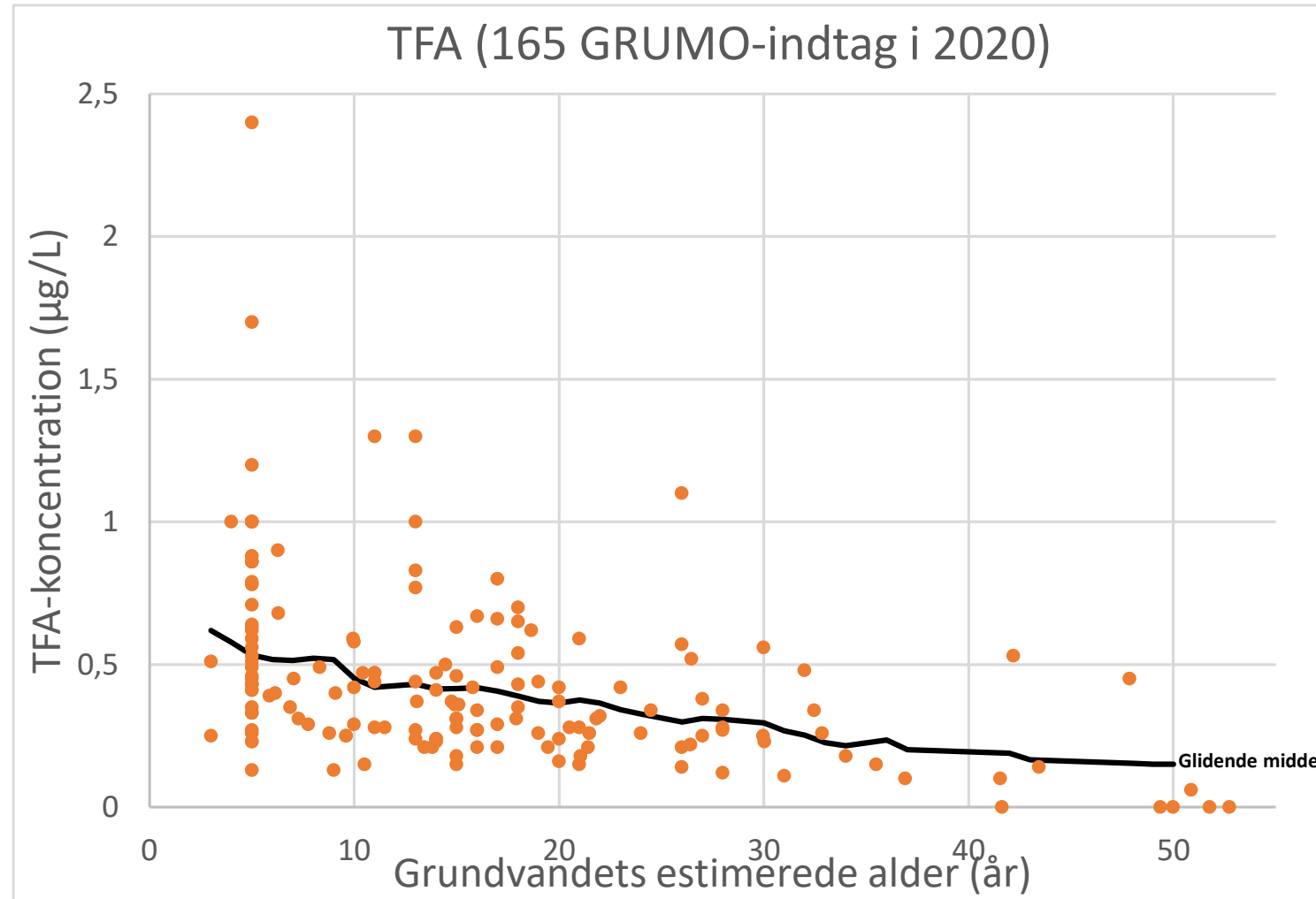


”Kolonihavevand”; 5-10 m.u.t., <5 år

0,2 til 1 µg/L i helt ungt grundvand under naturområder

# TFA i dansk grundvand – data fra Jupiterdatabasen

**GRUMO:**

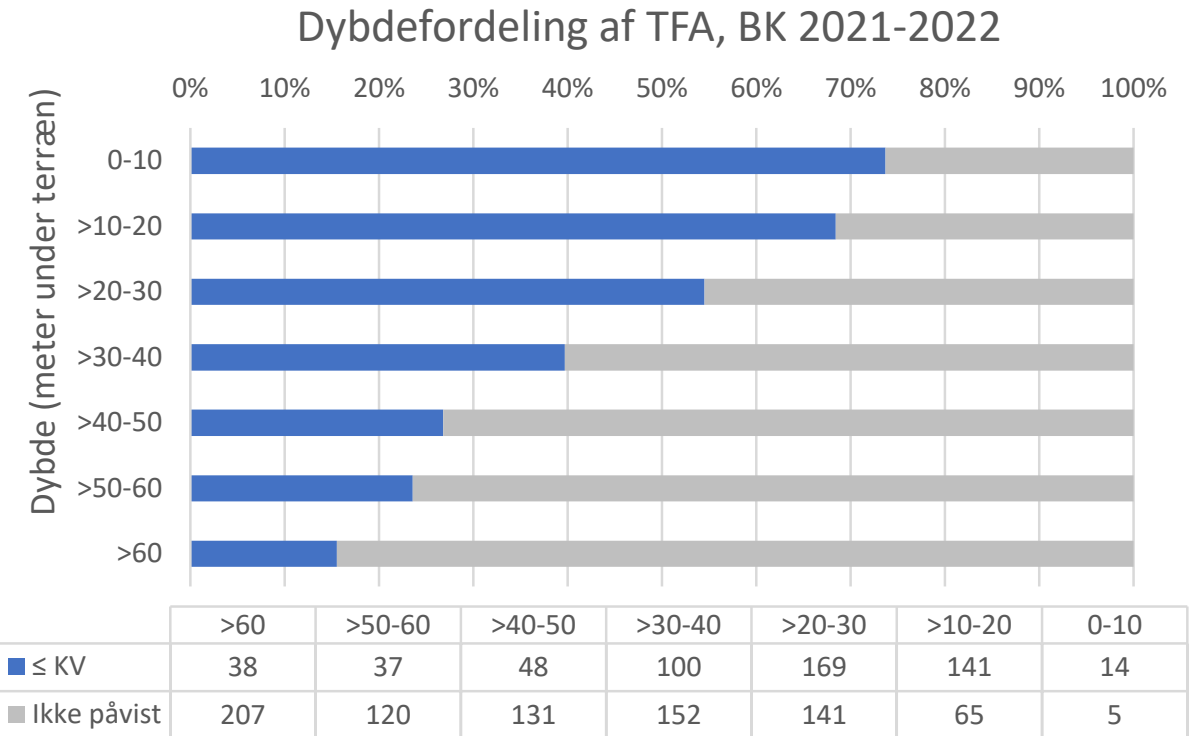
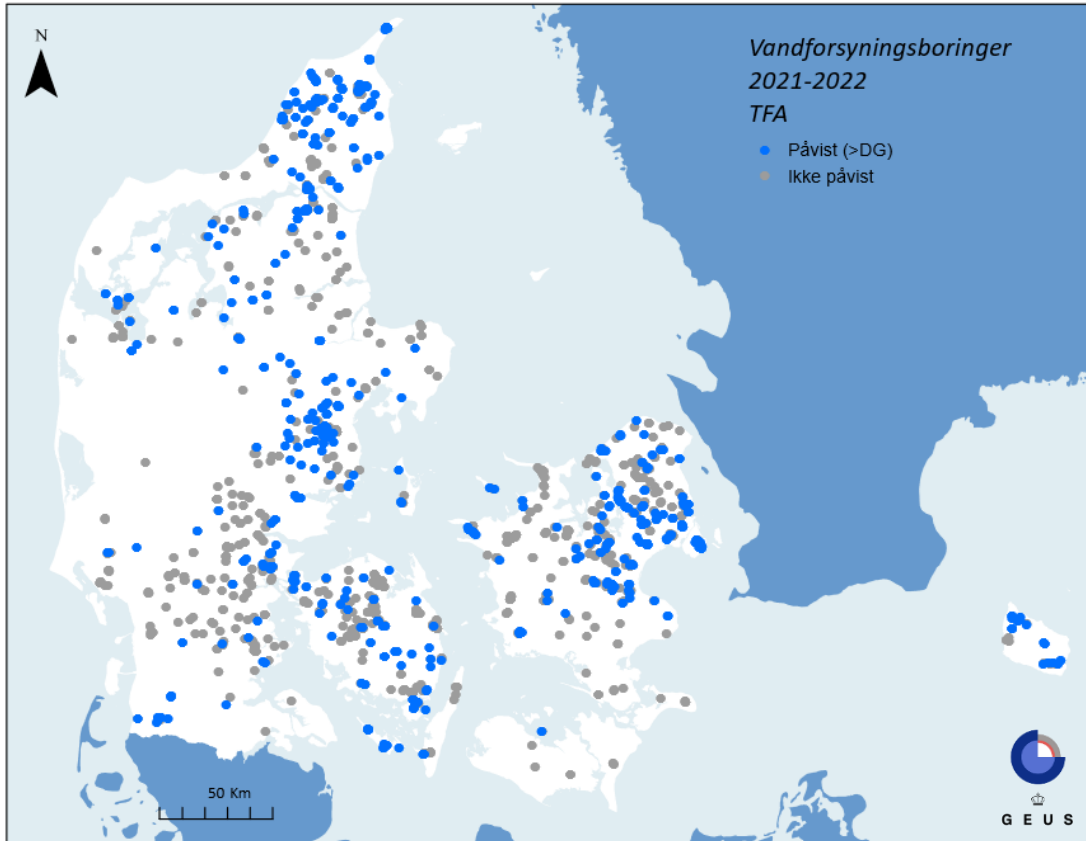


165 indtag med datering og TFA-analyse i 2020-screening



GEUS

# Vandforsyningsboringer



1456 drikkevandsindtag undersøgt i 2021+2022

TFA-koncentrationen over detektionsgrænsen (typisk 0,05 µg/l) i 591 (41 %).

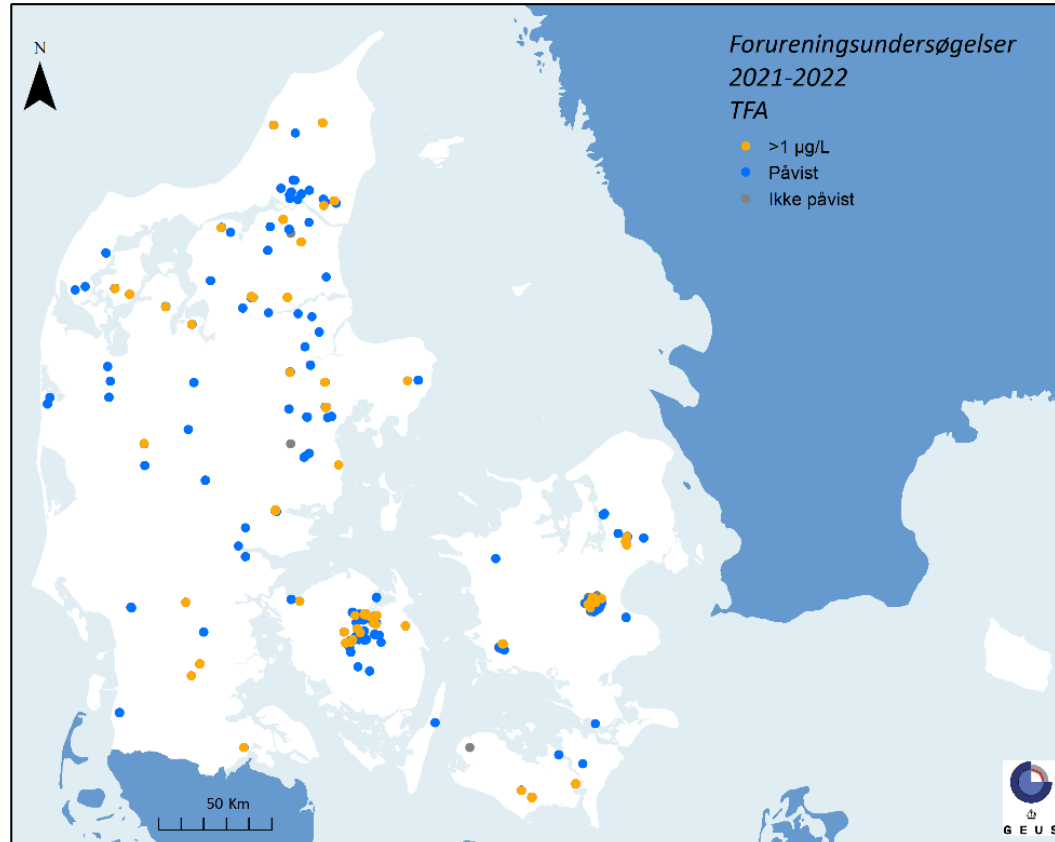
*Opmærksomhed på både falske positiver og negative!*



GEUS



# Punktkildeundersøgelser

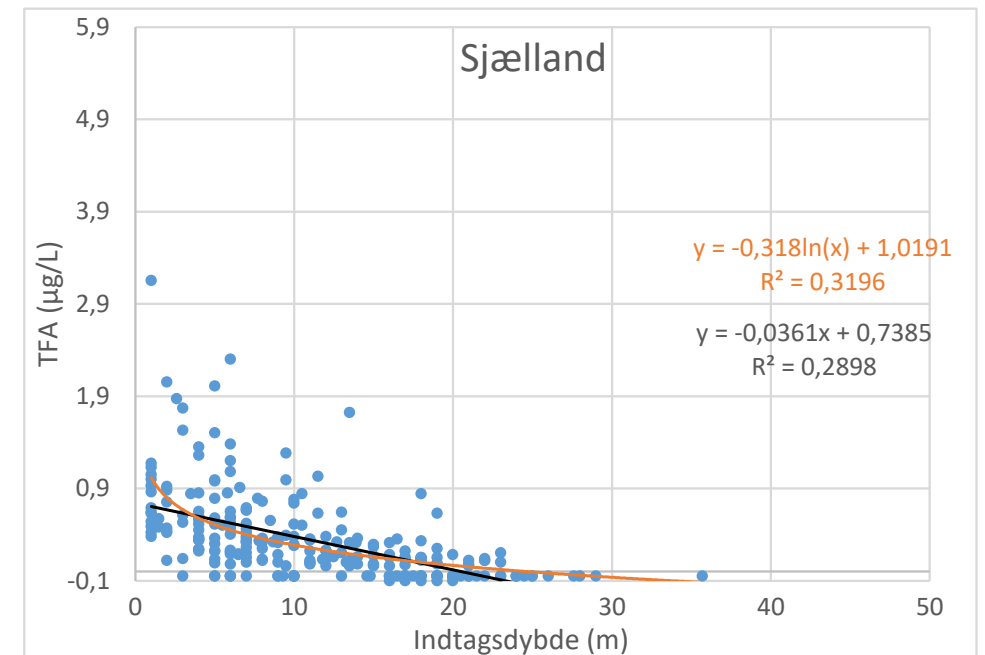
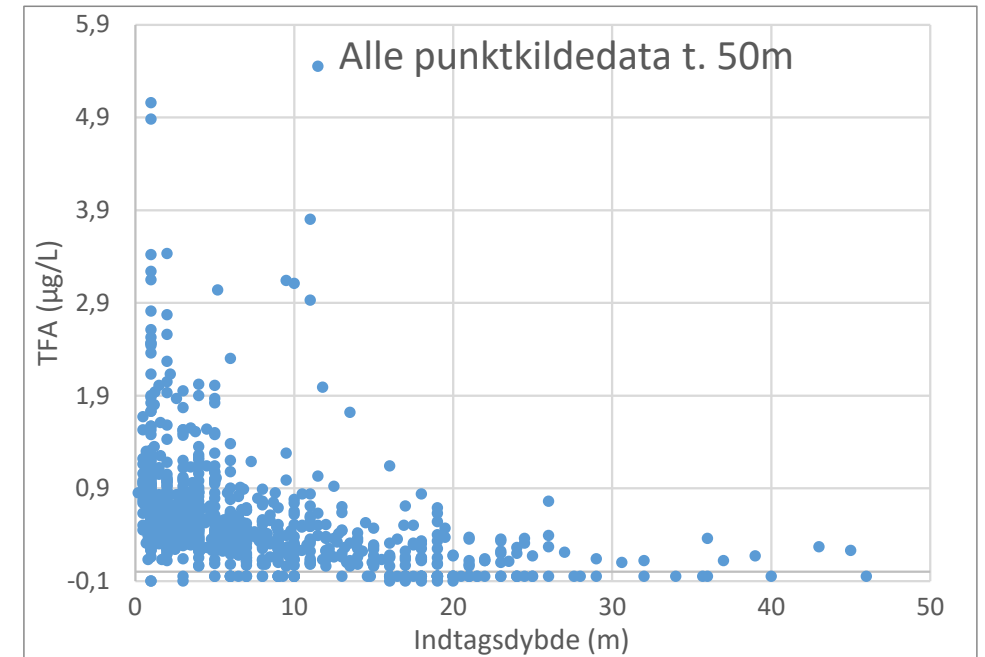


989 analyser (juli 2021-april 2022).

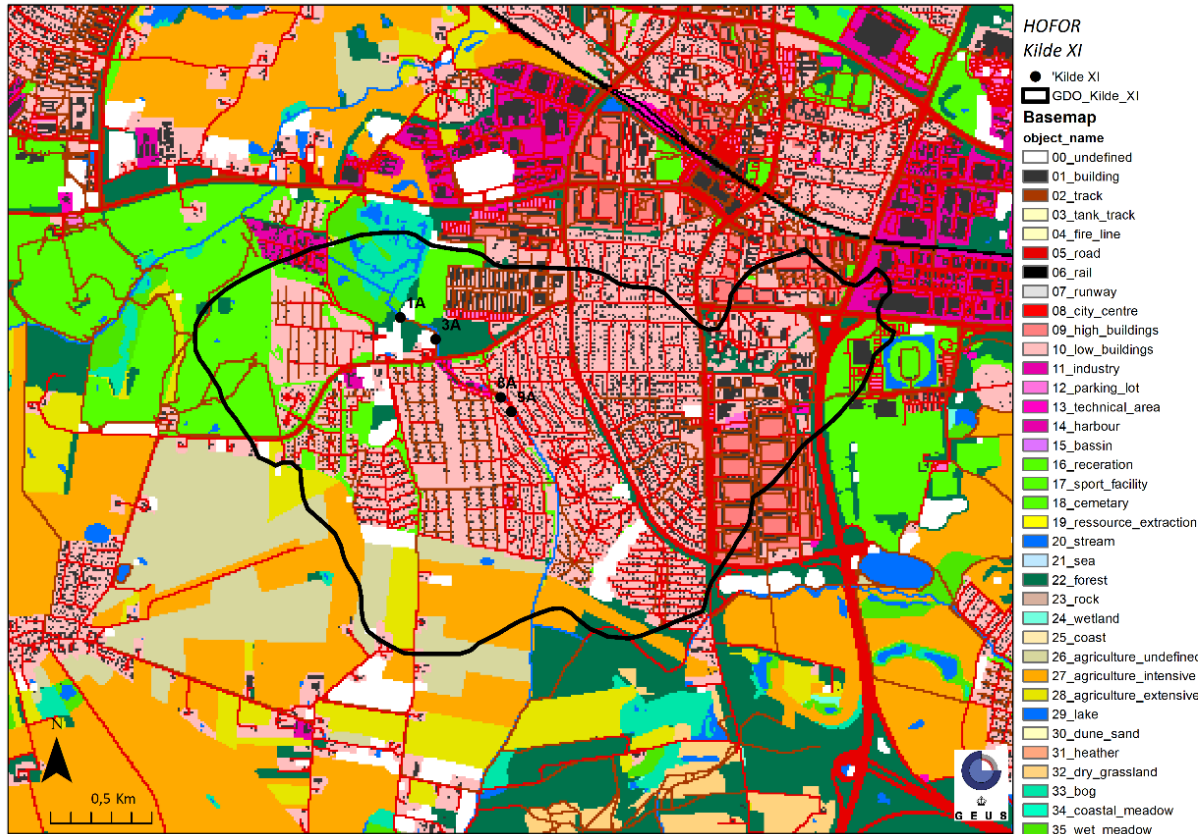
>1 µg/L i 12% - højere end i både GRUMO og vandforsyning

=>

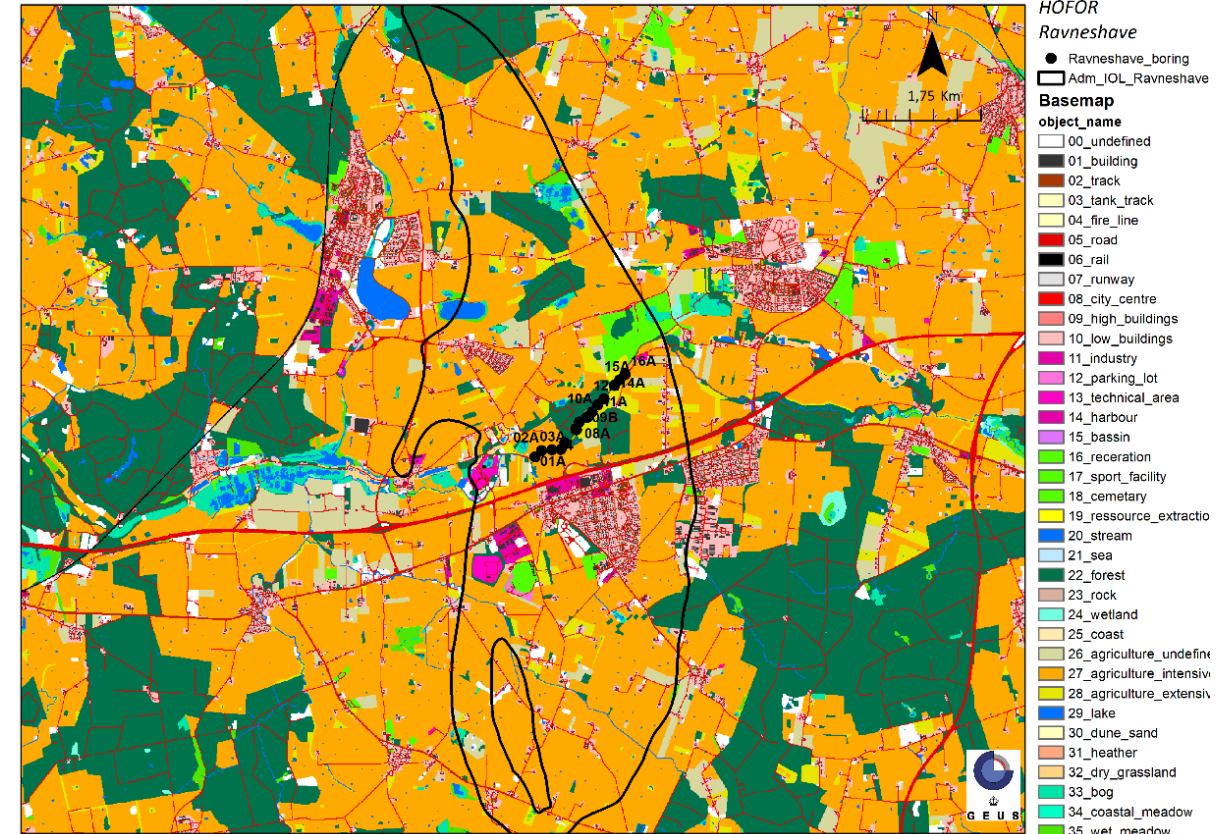
Nok også en pesticidpåvirkning – men tyder på generelt niveau fra 0,3-1 µg/L i helt terrænnært grundvand.



# TFA i udvalgte kildepladser til Hofor, Novafos og FORS



Filtertop 15-20 m.u.t. (kalk)  
Formodet ungt vand  
Meget DMS, lidt BAM.  
0,1-0,2 µg/L TFA  
Atmosfærisk bidrag synes rimeligt som primærkilde



Filtertop 12-21 m.u.t. (kalk)  
Formodet meget blandet alder.  
Mange polære pesticidnedbrydningsprod. i lav konc.  
0,1-0,8 µg/L TFA, de fleste >0,3.  
Atmosfærisk bidrag nok næppe primærkilde

# Konklusioner og uafklarede problematikker

TFA findes i regnvand overalt på kloden m. stigende koncentration og geografisk variation

TFA forplanter sig til grundvand – pt. 0,2-1 µg/L under naturområder (og bebygget areal)

Passer OK med generelle niveau i yngre/overfladenært grundvand i DK – dog også outliere med noget højere konc., formentlig fra pesticider

Våddeposition over DK er i omegnen af 15 t/år (0,5 µg/L) vs. pesticid som er ukendt (en gennemsnitlig omdannelse på 5% ville eksempelvis give ca. 2,5 t/år)

Der er stor usikkerhed på kommercielle TFA-analyser – helst flere før konklusioner...

Den formodede totale persistens er en joker ift. fremtidig udbredelse – relevant med nedbrydningsstudier i forskellige jord-/grundvandsmiljøer



# *Tak for opmærksomheden*

-

## *Spørgsmål eller kommentarer?*

*Tak til:*

Trine Henriksen, GEUS

Spire Kiersgaard, GEUS

Anders Risbjerg Johnsen, GEUS

HOFOR

Novafos

FORS

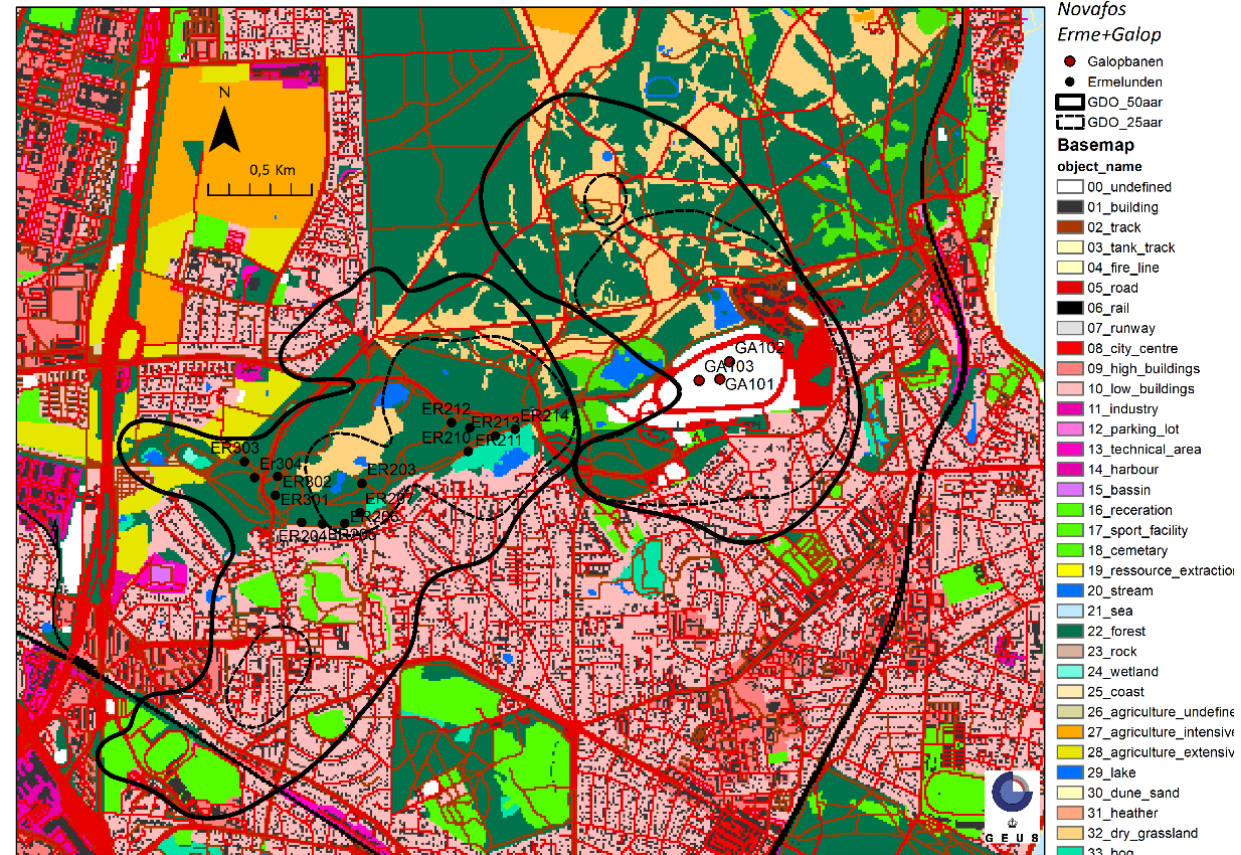
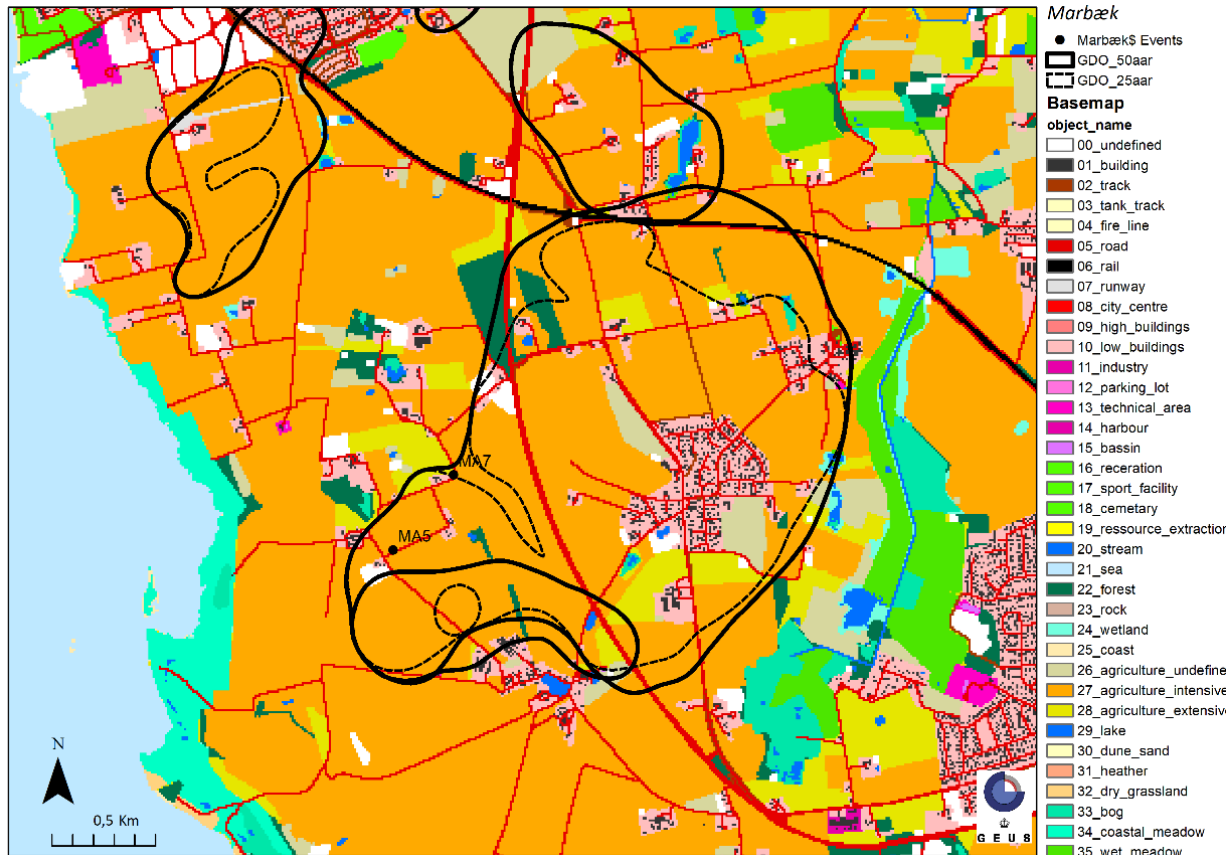
Læs mere:

DANMARKS OG GRØNLANDS GEOLOGISKE UNDERSØGELSE **RAPPORT 2024/4**

**Diffus grundvandsforurening med  
trifluoreddikesyre (TFA)**

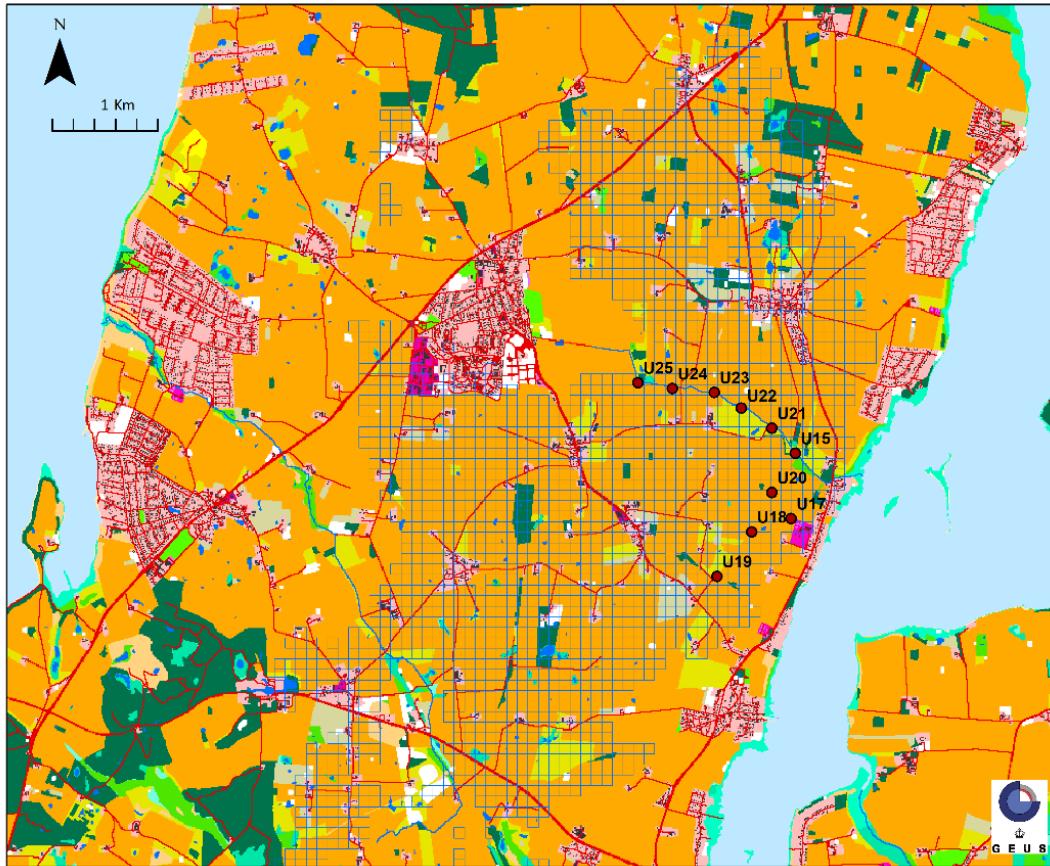
Christian Nyrop Albers

Hent på [pub.geus.dk](http://pub.geus.dk) (eller snart på [insa-drikkevand.dk/vidensbank](http://insa-drikkevand.dk/vidensbank))

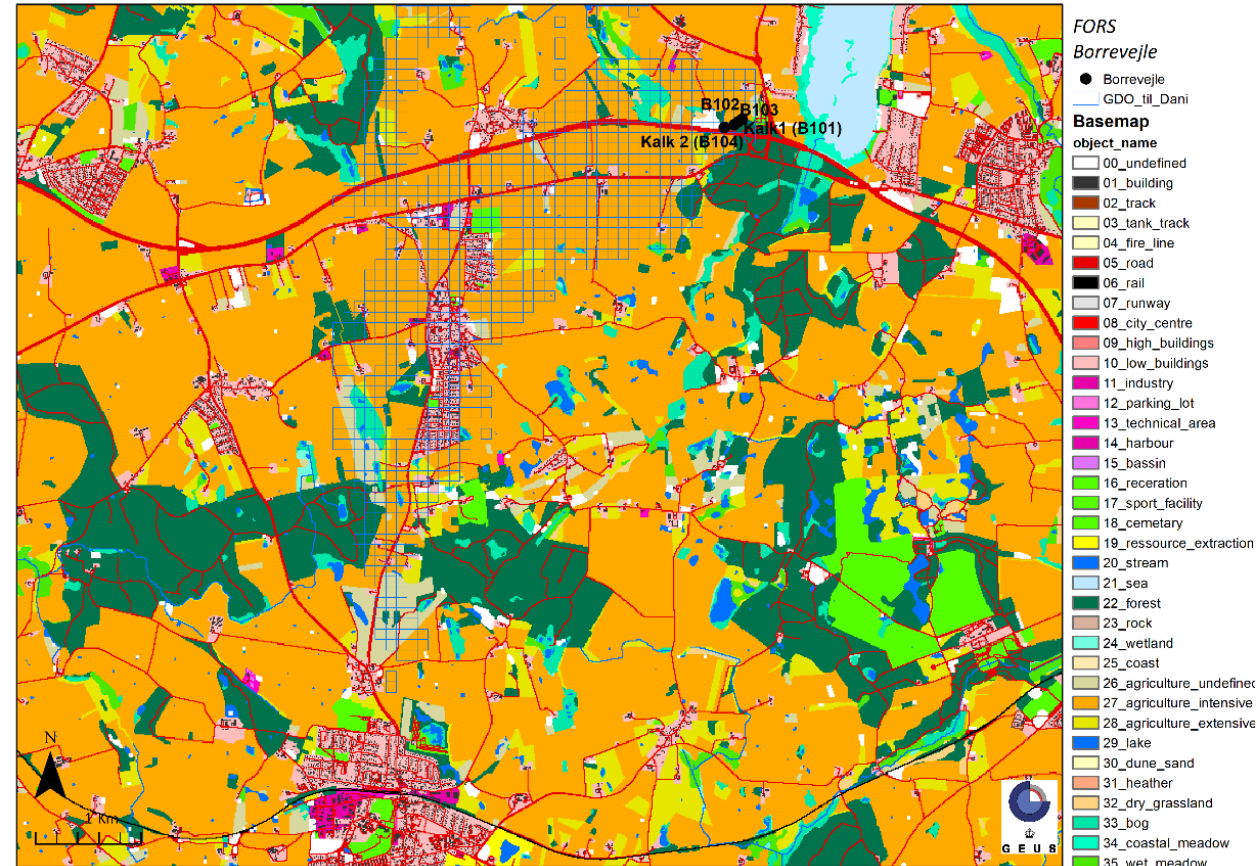


Filtertop 17 m.u.t. (kalk)  
 Formodet ret ungt vand (Tri-He m.m. indikerer 20-50 år)  
 DMS (jordbærprod.)  
 Ca. 0,3 µg/L TFA  
 Atmosfærisk bidrag kunne være primærkilde

Filtertop 18-81 m.u.t. (grus/sand, kalk)  
 Formodet alder ?  
 BAM, DMS, 1,2,4-trz m.fl. i lav konc.  
 0-0,3 µg/L TFA, stiger generelt med dybden  
 Atmosfærisk bidrag kunne være primærkilde



Filtertop 13-27 m.u.t. (kalk, mergel)  
 Formodet blandet alder  
 Lidt DPC og DMS i nogle boringer  
 0-0,2 µg/L TFA  
 Atmosfærisk bidrag kunne være primærkilde



Filtertop 18 (2) eller 42 (2) m.u.t. (sand, kalk)  
 Formodet alder?  
 DMS og phenoxysyrer i terrænnære, øvrige "rene"  
 0 µg/L TFA i de to dybe, ca. 0,1 i de terrænnære.  
 Atmosfærisk bidrag kunne være primærkilde