

TFA i grundvand

–

Kilder og koncentrationsudvikling

Christian Nyrop Albers
cal@geus.dk

Med tak til bl.a.:

Trine Henriksen, GEUS

Anders Risbjerg Johnsen, GEUS

HOFOR

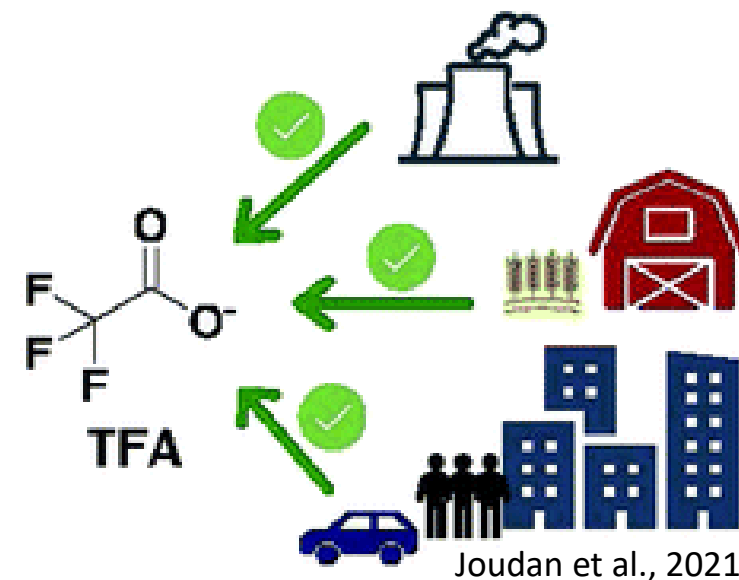
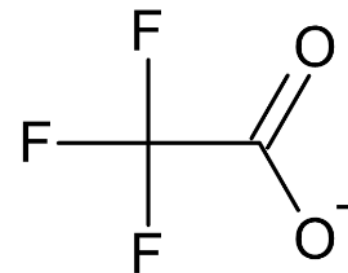
NOVANA-grundvand-gruppen



G E U S

Trifluoreddikesyre (TFA)

- Tilhører gruppen af ultra-kort-kædede PFAS-forbindelser
- Organisk syre med P_{K_A} på ca. 0,3 og *meget* polær og vanskelig at analysere
- 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



Flere kilder!

TFA har trukket overskrifter de sidste par år

Landmænds brug af PFAS-pesticid går amok: Frygter forurening af drikkevand i hundreder af år

Grundvand · 8. april kl. 14:33 · 6 kommentarer



Geus bestemmer grundvands alder ved hjælp af PFAS

Drikkevand · 4. oktober kl. 05:06



I forbindelse med indsatser til grundvandsbeskyttelse kan aldersdatering af grundvandet være et vigtigt værktøj. Her borer vi ved Slagelse, som allerede er udpeget som BNBO og ikke er relateret til dateringsmetoden. Illustration: Michael Rothenborg.

Nyt studie illustrerer en billig og hurtig metode til datering af grundvand. Det kan gavne indsatser for drikkevandsbeskyttelse.

CFC-erstatning reddede ozonlaget – men skabte en ny miljøkatastrofe

Forskning · 9. februar kl. 15:18 · 2 kommentarer



Image by Mabel Amber, from Pixabay

Researchers Find Growing Levels of TFA in Danish Groundwater Over 60 Years

The study looked at concentrations of TFA – linked to f-gas degradation – in 113 Danish groundwater-monitoring wells.

Feature



Rainwater contains rising levels of a human-made chemical called trifluoroacetic acid (TFA).

THERE'S A NEW ACID IN OUR RAIN — SHOULD WE BE WORRIED?

Scientists and regulators are divided over the threat posed by rising levels of a chemical called TFA. By XiaoZhi Lim

Whenever rain or snow falls from the skies, a human-made chemical called trifluoroacetic acid (TFA) falls with it. Across the world, this chemical has shown up in lakes and rivers; bottled water and beer; cereal crops and animal livers; and even in human blood and urine¹. And wherever researchers measure changes in TFA levels, they find that concentrations are rising.

Over the past four decades, TFA levels have risen five- to ten-fold in the leaves and needles of tree species in Germany^{2,3}. Researchers have also documented rising levels of TFA in Canadian Arctic ice cores⁴ and in groundwater in Denmark¹.

TFA accumulates partly because natural processes can't break its strong carbon-fluorine bonds. By some definitions, TFA is the smallest example of per- and poly-fluoroalkyl substances (PFASs), which persist for so long that scientists have termed them forever chemicals (see 'TFA: a controversial molecule' and 'Rising levels of TFA').

Some PFASs are already linked to higher risks of health harms and are banned internationally. Many countries are restricting the levels of certain PFASs in drinking water and embarking on costly clean-up operations.

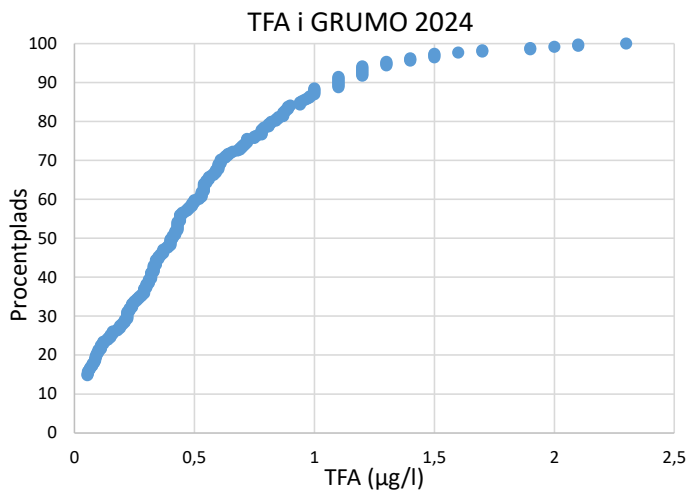
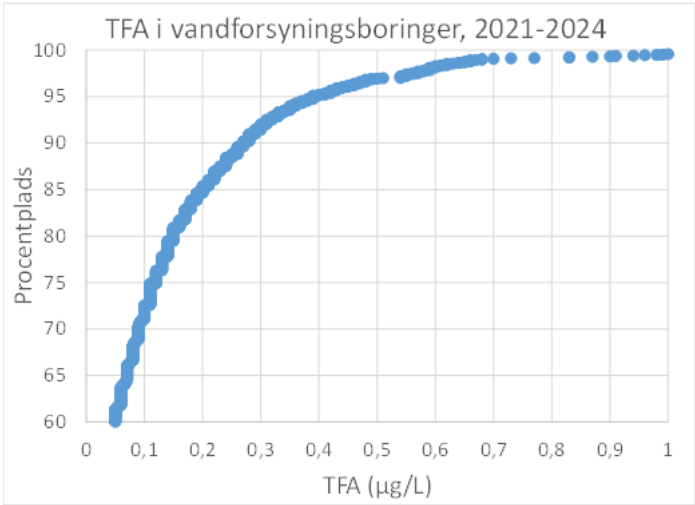
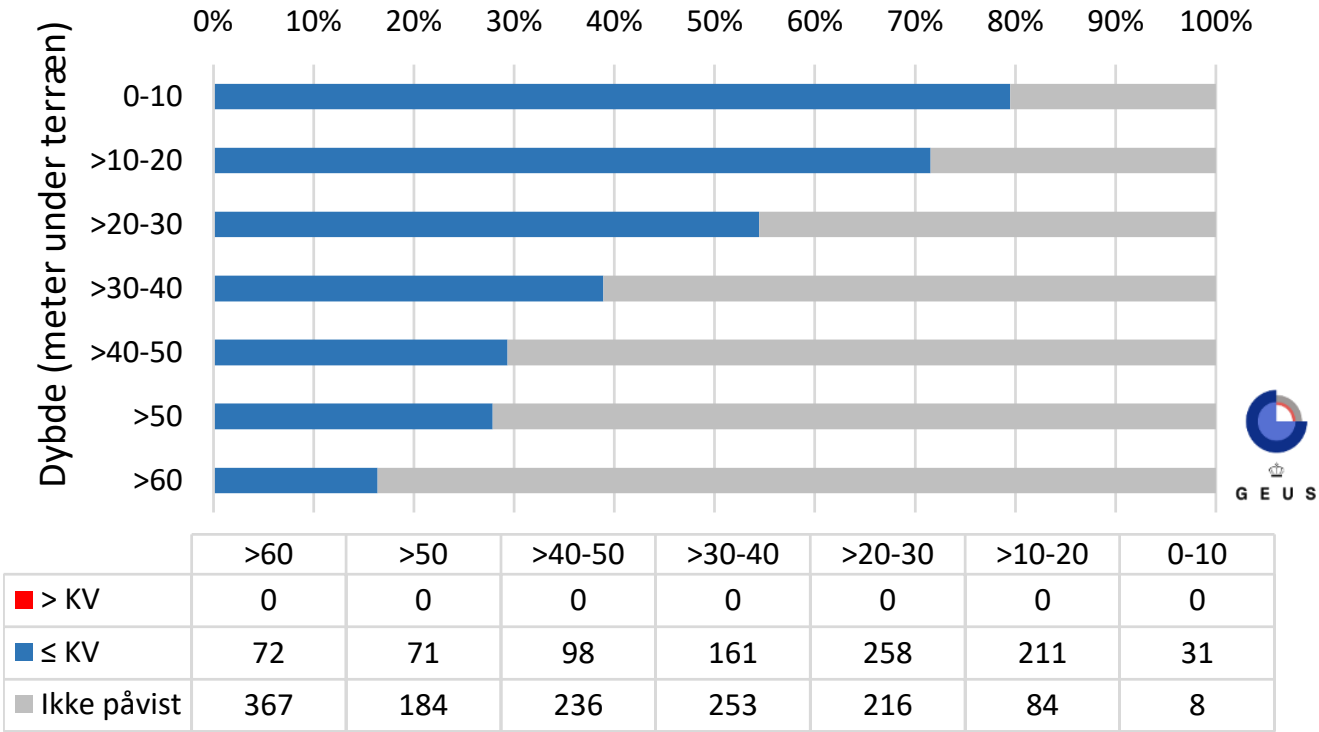
But the health impacts of TFA are less clear. The few animal studies that exist suggest that current levels are thousands of times lower

Hvordan ser det ud med TFA i det danske grundvand?

~2400 drikkevandsboringer analyseret, TFA detekteret i 40% (0,05-1 µg/L)

Tydelig dybdefordeling i detektionsfrekvens

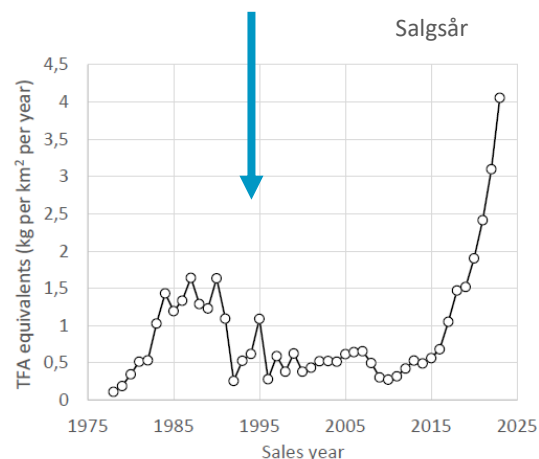
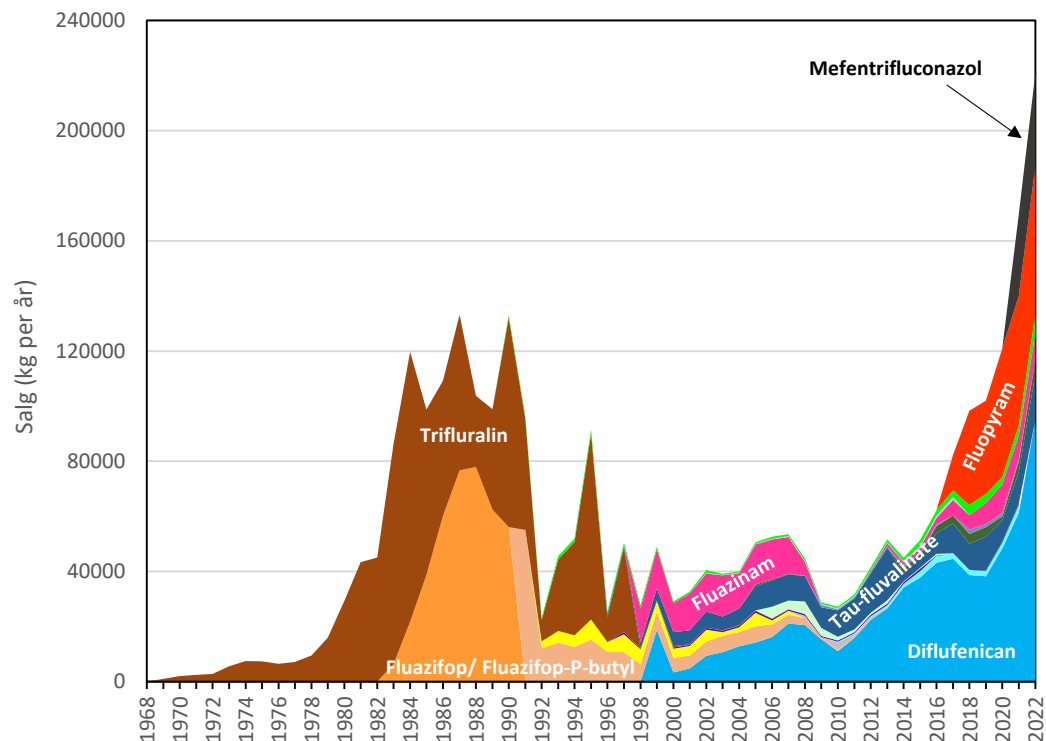
Dybdefordeling af TFA, 2021-2024



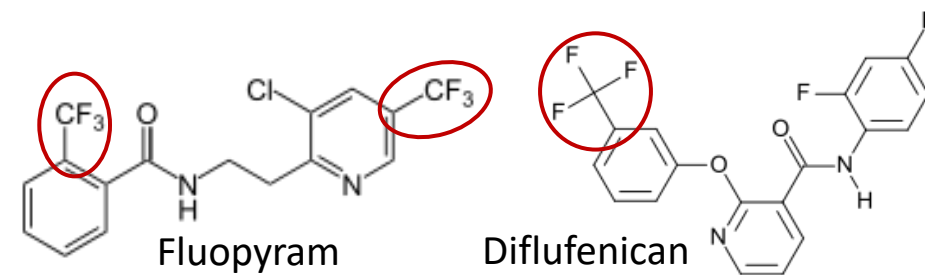
338 GRUMO-indtag analyseret for TFA i 2024



Pesticider med en C-CF₃-gruppe

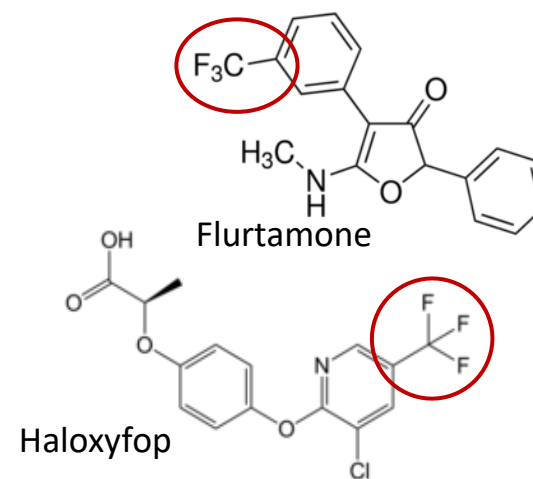


Worst case:
4 kg/km²/år ville give
middel på **10 µg/L** i
grundvand
(400 mm nettonedbør)

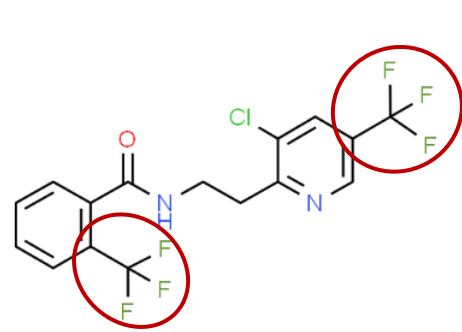


>50 aktivstoffer indeholder en C-CF₃-gruppe,
23 solgt i Danmark

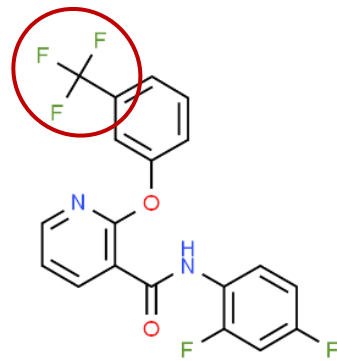
TFA ikke nævnt som jord-metabolit i
assessment reports for disse 23 stoffer, dog
for flufenacet, flurtamone og haloxyfop



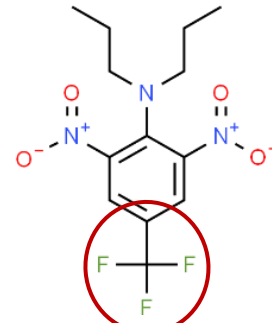
Lab-inkubationer med syv C-CF₃-pesticider



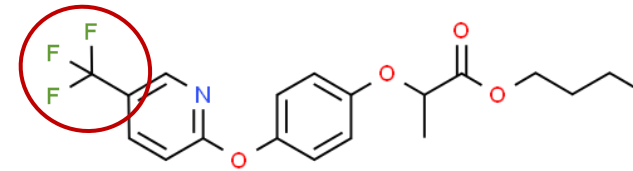
Fluopyram



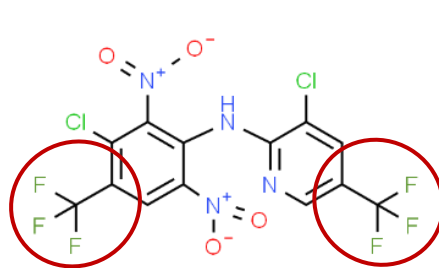
Diflufenican



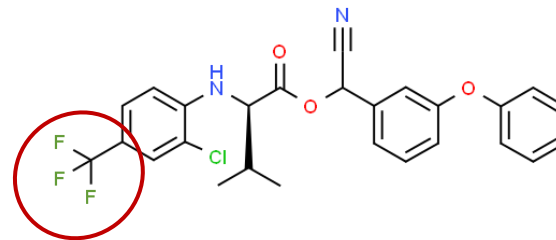
Trifluralin



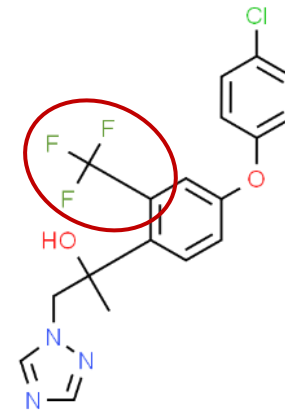
Fluazifop-butyl



Fluazinam



tau-Fluvalinat



Mefentrifluconazol



Tre landbrugsjorde (sandet, leret, permanent græs) alle økologiske i >30 år
3 g jord, 20°C i mørke i et år, 20% fugtighed (vol/vol, holdt konstant)
10 µmol/kg aktivstof



GEUS

Lab-inkubationer med syv C-CF₃-pesticider

TFA-dannelse fra alle modelstoffer

	TFA-dannelse (mol-% af tilsat)			Geometrisk middel
	Sandet	Leret	Græsland	
Fluopyram	7.9	3.3	10.7	6.5 (13)
Fluazinam	6.5	5.3	6.0	6.0 (12)
Diflufenican	2.9	2.4	5.2	3.3
Fluazifop-p-butyl	3.0	3.1	5.3	3.7
Trifluralin	1.7	1.1	2.2	1.6
Mefentrifluconazol	2.6	0.8	3.3	1.9
tau-Fluvalinate	1.1	0.4	1.0	0.7

Grove konservative
estimer af nedsivende
årlig middel-konc. (µg/L)

0,06-0,30

0,06-1,68

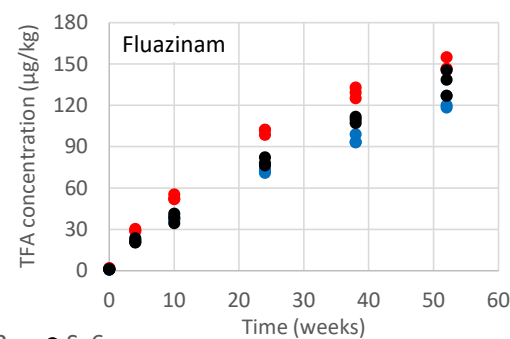
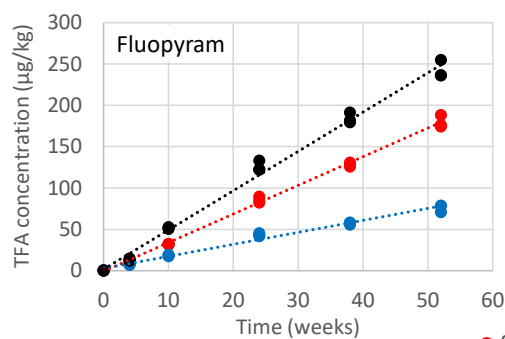
0,05-0,12

0,05-0,53

0,34-0,60

0,01-0,02

0,01-0,02



Miljøstyrelsen forbyder 23 pesticidmidler

Miljøstyrelsen trækker godkendelsen af 23 pesticidmidler tilbage, da midlerne indeholder aktivstoffer, som kan danne og udvaske TFA til grundvand. Pesticider, som er godkendt til anvendelse i Danmark, må ikke udgøre en risiko for vores grundvand.



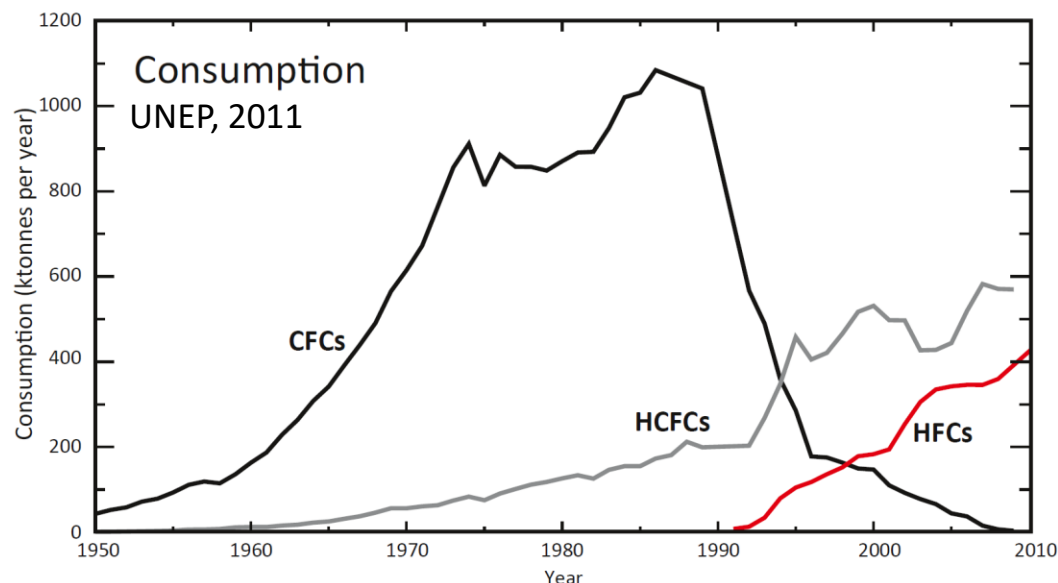
Nedbrydning af fluorerede gasser i atmosfæren

Tre hovedgrupper af F-gasser kan omdannes til TFA;

HCFC'er (hydrochlorofluorocarbons)

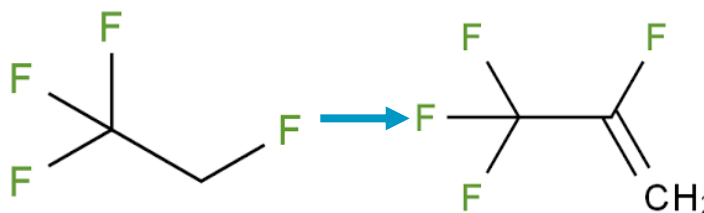
HFC'er (hydrofluorocarbons)

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



Skift fra HFC to HFO:

- Mere TFA (op til 33x globalt)
- Skift fra global til regional kilde



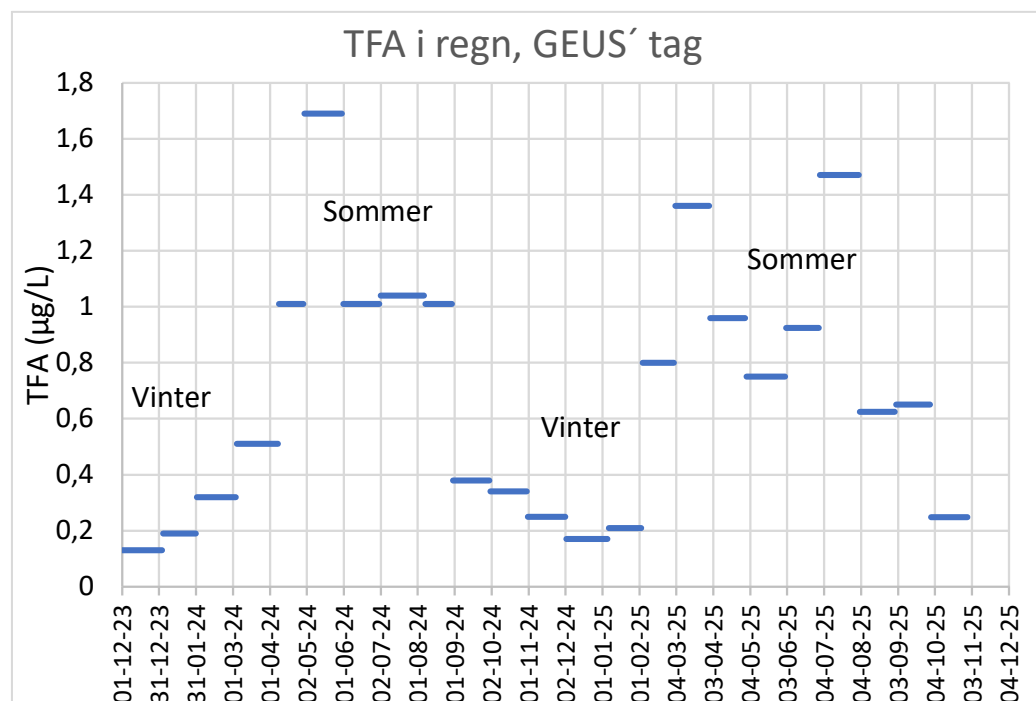
Nedbrydning af fluorerede gasser i atmosfæren

Tre hovedgrupper af F-gasser kan omdannes til TFA;

HCFC'er (hydrochlorofluorocarbons)

HFC'er (hydrofluorocarbons)

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



Nedbørsvægtet årsmiddel
for 2024 : 0,60 µg/L.

Nuværende TFA-niveau i nedbør i Nordeuropa (SE; DK;
DE): **0,1-0,6 µg/L** som årligt gennemsnit. *Stigende???*

Diffus atmosfærisk TFA, før, nu og fremover

Bedste bud på fortidig og nuværende kildestyrke (vådafsætning) af TFA i Østdanmark:

Årstal	TFA-afsætning ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{år}$)	Vigtigste referencer (vigtigste nævnt først, hvis flere)
1980	10	Dateret DK-grundvand; udvikling i F-gasser
1990	20	Dateret DK-grundvand; udvikling i F-gasser; Canadiske iskerner
2000	75	Nedbørsmålinger fra Centraleuropa
2010	150	Udvikling i F-gasser kombineret med tidligere nedbørsmålinger
2020	250	Nedbørsmålinger fra Centraleuropa
2025	400	Nedbørsmålinger i DK; nedbørsmålinger i Schweiz

Scenarier for fremtidig kildestyrke (vådafsætning) af TFA i Østdanmark:

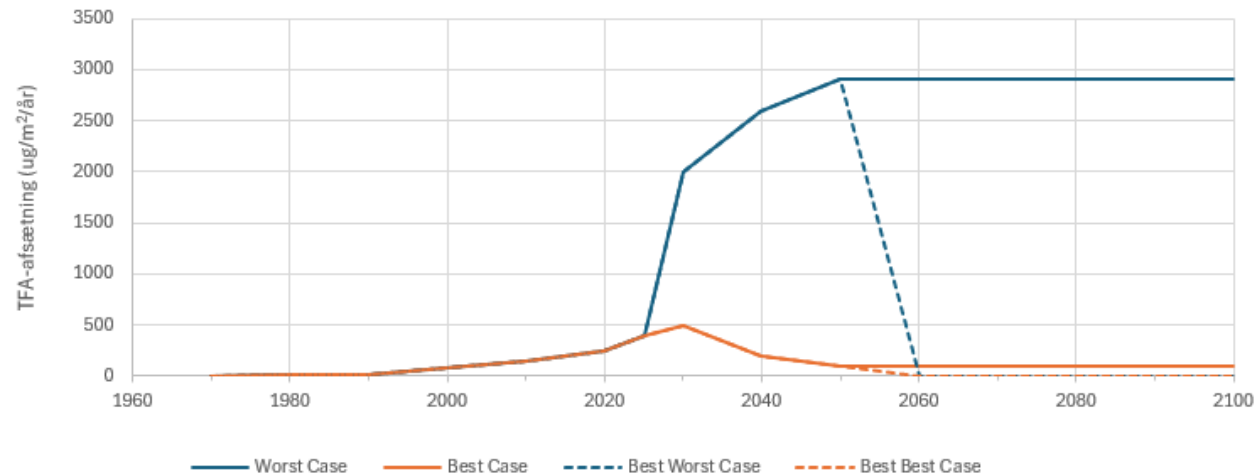
	Worst-case (fuld overgang fra HFC-HFO i MAC i EU og størst forudsagte HFC-vækst uden for EU)	Best-case (forbud mod HFC og HFO i EU fra 2030 og mindste forudsagte HFC-vækst u. for EU)
Årstal	TFA-afsætning ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{år}$)	TFA-afsætning ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{år}$)
2030	2000*	500**
2040	2600*	200
2050	2900*	100

*Svarende til det europæiske HFO-gennemsnits-scenarie fra Behringer et al., 2021 (Figur 8) + HFC-bidrag, sat til 150, 300 og 500 i hhv. 2030, 2040 og 2050. HFO-scenariet fra Behringer et al., 2021 er sandsynligvis ikke længere realistisk pga. ambitioner om udfasning af F-gasser i EU i 2050 (EU, 2024), men der er ikke efterfølgende publiceret beregninger af dette, så det er ikke muligt at give et mere realistisk bud på "worst-case".

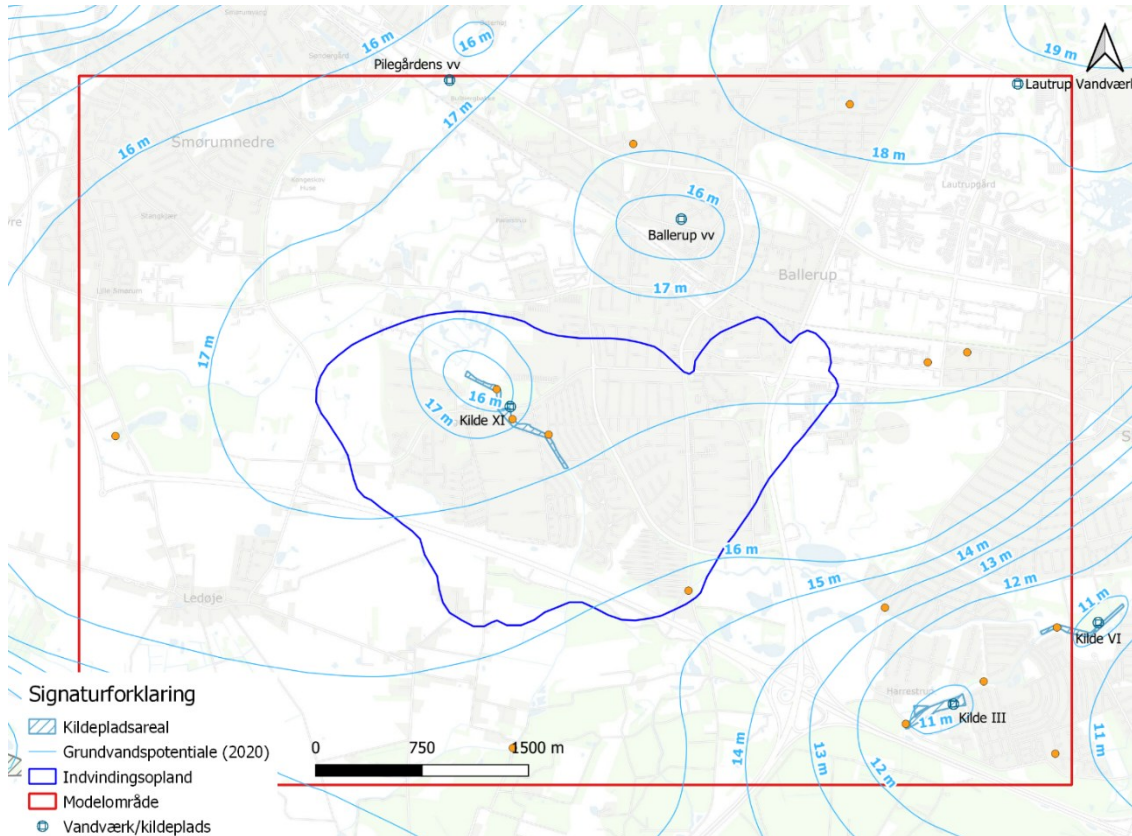
**Svarende til 37% af HFO-scenariet i Henne et al (2012), som foreslået af Rambøll (2023) (for længdegrad = 10 og breddegrad = 55, se Figur 5) + HFC-bidrag, sat til 150, 200 og 100 i hhv. 2030, 2040 og 2050. Et forbud mod HFC og HFO fra 2030 er sandsynligvis ikke realistisk, men det er endnu ikke afgjort, om der kommer et generelt EU-forbud mod PFAS, endsize hvordan og fra hvornår dette i så fald ville gælde for F-gasser. Best-Case er derfor et meget optimistisk bud på den maksimale effekt af fremtidige politiske beslutninger.

Forudsætninger/antagelser:

- HFC- og HFO-gasser er primær kilde til nuværende TFA i nedbør
- Et evt. HFO-forbud i EU i 2030 har fuld effekt fra 2040 (ingen HFO i atmosfæren over DK fra 2040)
- Der kan interpoleres lineært mellem 10-års-forudsigelserne, da den præcise udvikling alligevel er meget usikker.



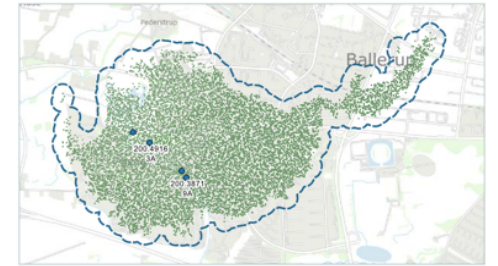
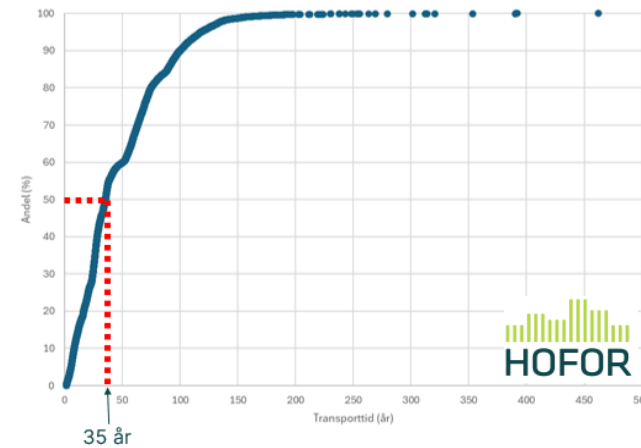
Diffus atmosfærisk TFA, før, nu og fremover



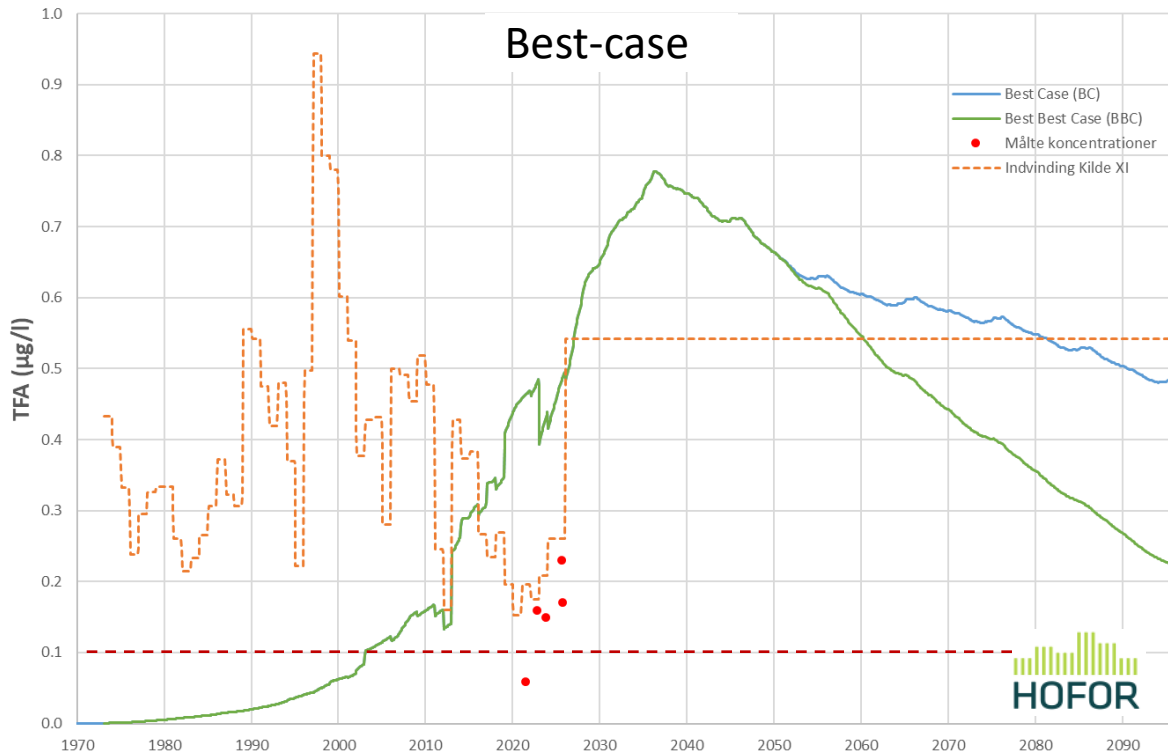
Forudsætninger/antagelser:

- Kun atmosfæriske kilder
- Ingen sorption eller nedbrydning af TFA
- Intet optag i planter (*ikke korrekt, men planteoptag ukendt og frigives muligvis ved løvfald*)
- Afdræning fra befæstede arealer til kloak fratrækkes TFA-afsætningen

Simuleret aldersfordeling af partikler indvundet på Kilde XI

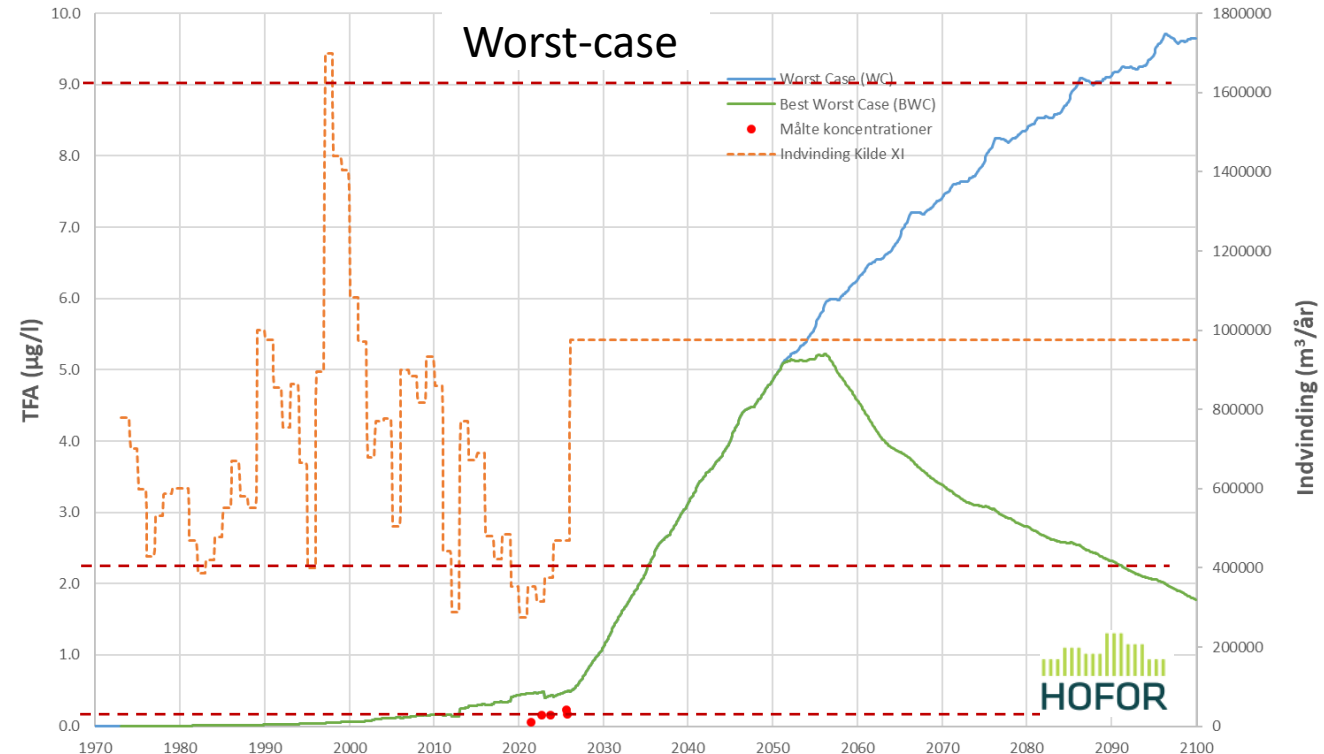


Diffus atmosfærisk TFA, før, nu og fremover



Modelresultaterne for 2020-2025 overestimerer TFA-konc. ca. 2x, men:

Sandsynligt, at atmosfærisk afsætning af TFA ikke vil lede til en overskridelse af den nuværende kravværdi på 9 µg/L før tidligst sidst i århundredet.



Ændring til kravværdien for pesticider (0,1 µg/L)

=> TFA >GV på kildepladsen, i resten af århundredet, selv i mest optimistiske scenarie.

Også PFAS25-kravværdi (2,2 µg/L) overskrides

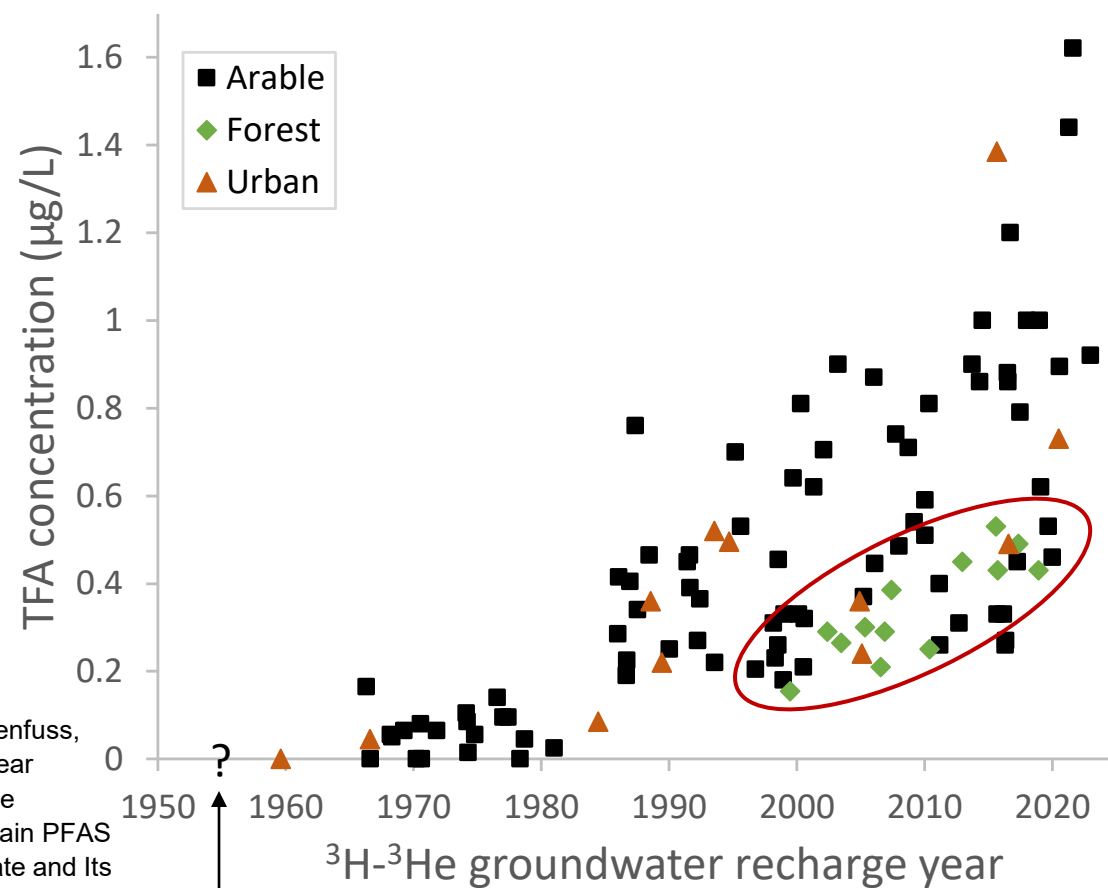


GEUS

TFA-konc. i grundvand afhænger af grundvandets alder - og arealanvendelse?

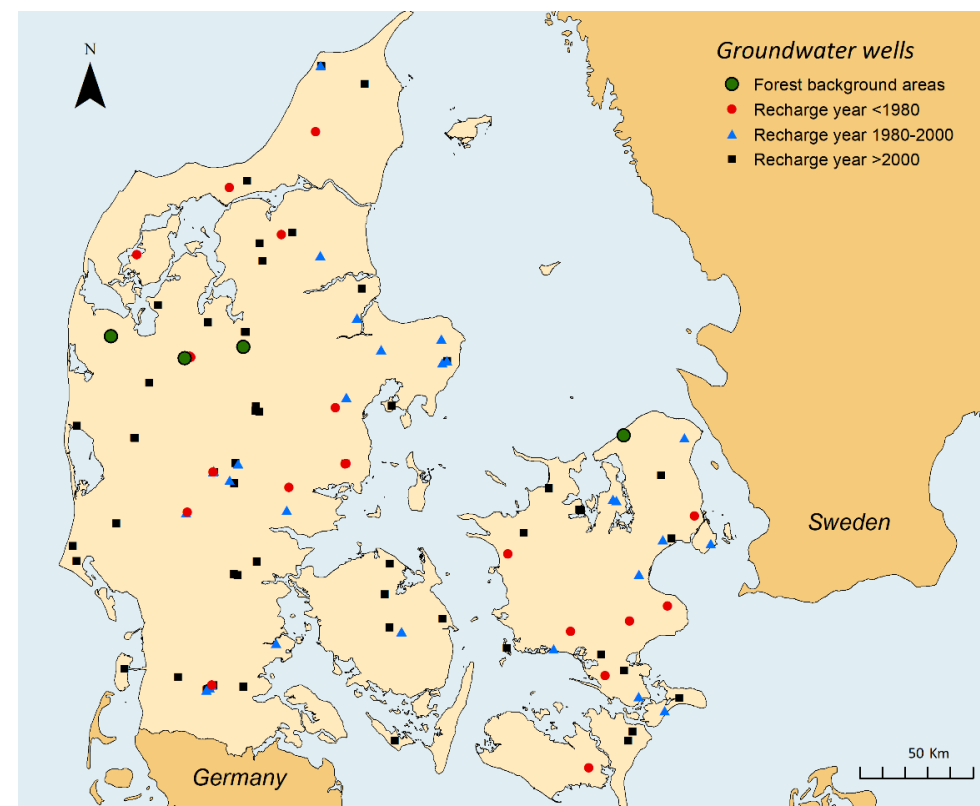
TFA og grundvandsalder estimeret for 113 monitoringsboringer.

De fleste har landbrug i oplandet, så svært at afgøre vigtigheden af arealanvendelse.



Albers & Sültenfuss,
2024. A 60-Year
Increase in the
Ultrashort-Chain PFAS
Trifluoroacetate and Its
Suitability as a Tracer
for Groundwater Age,
ES&T Letters

Tre prøver ældre end 1960 viser ingen TFA (<0,03 µg/L)



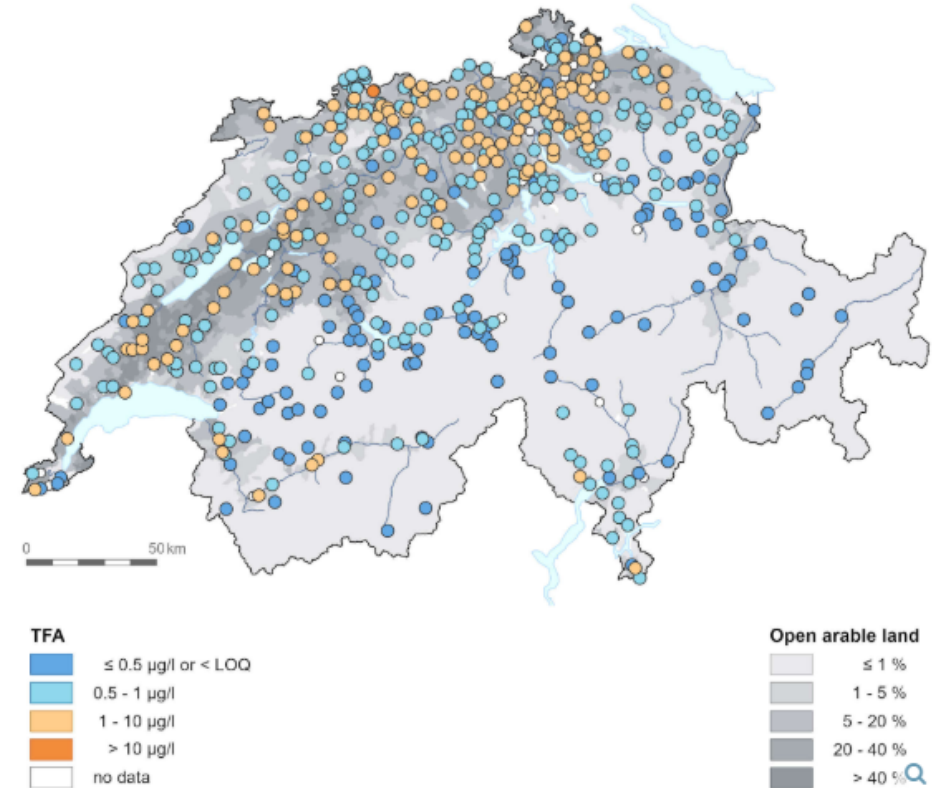
Ingen tydelig afhængighed af geografi eller redox

Passer godt med tyske og schweiziske data

Tabelle 7: Mittlerer Median der gemessenen TFA-Gehalte in Landkreisen mit dem jeweils gleichen dominierendem Eintragspfad (Grund- und Oberflächenwasser).

Dominierender Pfad je LKR	Mittelwert von Median je LKR (in µg/L) (Grundwasser)
Industrie	1,82
Kläranlagen	0,90
Niederschlag	0,44
Landwirtschaft (PSM)	1,12
Gesamt	1,09

Sturm, S., F. Freeling, F. Brauer, T. Vollmer, and U. Karges. 2023. Trifluoracetat (TFA): Grundlagen für eine effektive Minimierung schaffen - Räumliche Analyse der Eintragspfade in den Wasserkreislauf.



TFA in groundwater. Data: NAQUA 2022/2023



GEUS

Konklusioner

- TFA er meget udbredt – findes i alt grundvand <40 år gammelt, men ikke i grundvand >60 år gammelt
- Atmosfærisk afsætning bidrager pt. ca. 0,5 µg/L, men (kraftigt?) stigende. Stor effekt af evt. EU-regulering af HFC/HFO
- Syv af syv testede C-CF₃-pesticider nedbrydes til TFA - pesticider er sandsynligvis vigtige bidragsydere lokalt og i fødevarer
- Stor usikkerhed på fremtidige kravværdier i miljø og drikkevand (PFAS (sum), pesticid (relevant/ikke relevant)?, nye tox-data?)



Tak for opmærksomheden

-

Spørgsmål eller kommentarer?

Læs mere om TFA:

Christian Nyrop Albers
cal@geus.dk

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

Diffus grundvandsforurening med trifluoreddikesyre (TFA)

Hent på pub.geus.dk

Christian Nyrop Albers

Trifluoreddikesyre (TFA) fra atmosfæren

Hidtidig kildestyrke og scenarier for fremtidig påvirkning af grundvand

Christian N. Albers, Kristian Bitsch, Helle Søe, Liselotte Clausen

Hent på pub.geus.dk

Grundvandsovervågning

Status og udvikling 1989 – 2024

GEUS 2025



pubs.acs.org/journal/estlcu

A 60-Year Increase in the Ultrashort-Chain PFAS Trifluoroacetate and Its Suitability as a Tracer for Groundwater Age

Christian N. Albers* and Jürgen Sültenfuss

TriFluPest Trifluoreddikesyre (TFA) fra pesticider

Bekæmpelsesmiddel-
forskning nr. 230




GEUS