

Diffus grundvandsforurening med trifluoreddikesyre (TFA)

Christian Nyrop Albers

Diffus grundvandsforurening med trifluoreddikesyre (TFA)

Christian Nyrop Albers

Diffus grundvandsforurening med trifluoreddikesyre (TFA)

Teknisk rapport.

Christian N. Albers

Indholdsfortegnelse

1.	Formål	6
1.1	Projektdeltagere	7
2.	Resumé	8
3.	Trifluoreddikesyre (TFA)	9
4.	Kilder til diffus TFA-forurening	10
4.1	Nedbrydning af fluorerede gasser i atmosfæren	10
4.2	Opvarmning af fluorpolymerer	14
4.3	Nedbrydning af C-CF ₃ -pesticider	14
4.4	Naturlig TFA?	17
4.5	Konklusion på kilder til TFA	17
5.	Publicerede koncentrationer af TFA i miljøet	18
5.1	Nedbør.....	18
5.2	Overfladevand	20
5.3	Grundvand	20
5.4	Andre miljøprøver	21
5.5	Konklusion på TFA-data i publicerede miljøprøver	22
6.	TFA-målinger i nedbør og ungt grundvand	23
6.1	TFA i nedbørsprøver	23
6.2	TFA i ikke-landbrugspåvirket overfladenært grundvand.....	27
6.3	Konklusion på projektets egne TFA-analyser	34
7.	TFA i dansk grundvand – data fra Jupiterdatabasen	35
7.1	GRUMO.....	35
7.2	Vandforsyningsboringer	36
7.3	Øvrige boringer.....	37
7.4	Konklusion på TFA-data i Jupiterdatabasen	39

8.	TFA i udvalgte kildepladser til HOFOR, Novafos og FORS	40
8.1	Konklusion på nærmere analyse af udvalgte kildepladser	47
9.	Referencer	48
	Bilag 1. Overblik, øvrige kildepladser med målt TFA	53
	Bilag 2. Anioner i vandprøverne	58

1. Formål

Denne rapport er afrapportering af projektet "Diffus forurening med TFA i dansk grundvand", finansieret af de tre østdanske forsyningsselskaber NOVAFOS, HOFOR og FORS. Projektet blev udført fra juni 2023 til februar 2024.

Baggrund: TFA findes udbredt i det danske grundvand og er indtil videre detekteret i ca. 40% af undersøgte vandværksboringer og 90% af undersøgte GRUMO-boringer. Dette på trods af en forholdsvis høj detektionsgrænse på typisk 0,05 µg/L, i nogle tilfælde højere. Kilderne til TFA i miljøet er sandsynligvis flere forskellige. Fra udenlandske studier vides det med sikkerhed, at der overalt i verden er et vist bidrag fra atmosfæren (= TFA i regnvand), men hvilken koncentration atmosfærebidraget kan give i grundvand er meget lidt undersøgt og slet ikke under danske forhold. Derudover må der forventes at være andre kilder såsom industriudledninger, termisk nedbrydning (afbrænding) af fluorpolymerer og biologisk nedbrydning af diverse polyfluorerede stoffer, pesticider og medicinrester i jord. Så længe vi ikke kender niveauet af diffus forurening med TFA i ungt grundvand, er det imidlertid vanskeligt at vurdere betydningen af andre kilder. Dette projekt er ikke tænkt som et projekt, der kan afklare TFA-kilder i dansk grundvand i detaljer, men som en start på at blive klogere på, hvad det diffuse forureningsniveau må forventes at være, og om det er stigende eller faldende. Dette vil f.eks. være værdifuldt, når det skal vurderes om pesticider kan være en betydelig kilde, hvilket bl.a. kan have betydning for fremtidig administration af TFA i grund- og drikkevand. Projektet vil også bidrage til risikovurdering af andre forureninger i det omfang TFA er anvendelig som tracer.

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.*

For at opfylde dette formål indeholdt projektet følgende tre opgaver/temaer:

TFA-kilder - Erfaringsopsamling fra "verdenslitteraturen"

Der fokuseres på tidligere og nuværende atmosfæriske kilder, men muligheden for pesticider som kilde før og nu diskuteres også. **(Kapitel 4 og 5)**

Diffus forurening af grundvandet i Danmark (atmosfærisk TFA-bidrag)

Ud fra systematiske målinger i Nordtyskland og enkelte målinger i DK, foretaget af GEUS i marts 2021, kunne man forvente gennemsnitlige koncentrationer i regnvand omkring 0,2-0,5 µg/L, men med variation fra 0,1-2 µg/L. Hvorledes disse nedbørskoncentrationer forplanter sig til grundvandet er ukendt, hvorfor koncentrationen af TFA i ungt grundvand under naturområder med grundvandsdannelse undersøges, suppleret med en række relevante nedbørsprøver. **(Kapitel 6)**

Koncentration i udvalgte vandværksboringer hos de involverede forsyningsselskaber

Koncentrationer sammenlignes indbyrdes og med landsdata (vandforsyning, GRUMO og evt. punktkilde-data). Simple figurer med dybde og/eller forsyningernes viden om vandets alder og oplande opsættes. **(Kapitel 7 og 8)**

1.1 Projektdeltagere

Fra HOFOR: Liselotte Clausen og Helle Ugilt SØ. Fra Novafos: Ida Holm Olesen og Peter Lysholm Tüchsen. Fra FORS: Dani Mikkelsen og Henriette Jacobsen. Trine Henriksen, GEUS, har analyseret TFA i de indsamlede prøver med assistance fra Spire Maja Kiersgaard. Christina Rosenberg Lyngø, GEUS, har analyseret anioner i selvsamme prøver. Tak til Anders Risbjerg Johnsen for input angående forbrug af C-CF₃-pesticider i Danmark.

2. Resumé

Trifluoreddikesyre (TFA) er et lille fluoreret organisk molekyle, som anses for persistent og fuldt mobilt i miljøet. Det er fundet i nedbør alle de steder på kloden, hvor der er analyseret for det. Den vigtigste kilde til TFA i nedbør er sandsynligvis en række fluorerede gasser, som nedbrydes til TFA under påvirkning af UV-lys fra solen. Sådanne gasser har været i brug som kølemidler, flammehæmmere og til bedøvelse siden 1970'erne, men med en kraftigt øget anvendelse efter 1990. I øjeblikket øges forbruget af kølemidler og samtidig foregår et skifte fra HFC-gasser til HFO-gasser, hvilket sandsynligvis vil føre til en ændret TFA-kildestyrke i nedbør i retning af højere koncentrationer, men med større regionale forskelle, grundet HFO-gassernes korte levetid.

Data for TFA-koncentrationer i nedbør er stadig ret begrænsede, men de direkte og indirekte målinger, som findes, indikerer en kraftig stigning over de sidste 30-40 år. Der ser desuden ud til at være meget stor tidslig variation i TFA-koncentrationen i nedbør (højere om sommeren med høj solindstråling og i korte nedbørshændelser med udvaskning af ophobet TFA). Det samlede indtryk ud fra publicerede data er, at der i øjeblikket kan forventes en gennemsnitlig TFA-koncentration på et sted mellem 0,2 og 0,5 µg/L TFA i nedbør, dog sandsynligvis også med nogen (og stigende) geografisk variation. En række målinger af TFA i nedbør over København samt enkelte målinger andre steder på Sjælland, alle udført i perioden juni 2023 til januar 2024, bekræfter en betydelig variation i TFA-koncentration, fra 0,1-4 µg/L.

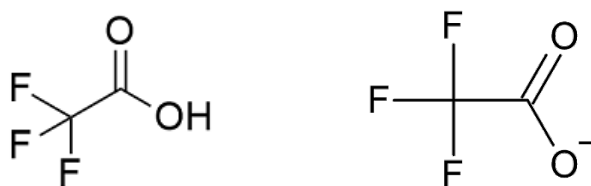
Udover nedbrydning af fluorerede gasser er pesticider indeholdende en C-CF₃-gruppe sandsynligvis en anden betydelig kilde til TFA i grundvandet. Sådanne pesticider har været anvendt i Danmark siden ca. 1970 og den totale anvendelse i både antal stoffer og mængde er pt. i kraftig stigning. Der er dog kun få undersøgelser af TFA fra C-CF₃-pesticider, og der kan sandsynligvis være stor forskel i TFA-dannelse fra stof til stof.

For at vurdere, hvorledes diffus (atmosfærisk) TFA-forurening forplanter sig til grundvandet, blev der indsamlet en række grundvandsprøver, hovedsageligt fra skovområder, hvor der på forhånd var viden om, at vandet var ungt og dannet uden påvirkning fra f.eks. landbrugsdrift. Analyse af TFA i grundvandsprøverne viste, at der for grundvand dannet inden for de sidste ca. 10 år, må forventes en koncentration på mellem 0,2 og 1 µg/L alene stammende fra atmosfærisk deposition. Koncentrationer over ca. 1 µg/L TFA i grundvand kan dermed næppe forklares med diffuse atmosfæriske kilder, men må nødvendigvis være udtryk for lokal påvirkning, f.eks. fra brug af C-CF₃-pesticider i oplandet.

Et nærmere kig på landsdækkende data for koncentrationer af TFA i grundvand, indrapporteret i forbindelse med grundvandsmonitoring, boringskontrol eller forureningsundersøgelser, understøtter konklusionen om, at TFA er ekstremt udbredt i terrænnært grundvand, og at koncentrationen af TFA er højest i det yngste grundvand, som pt. ser ud til generelt at indeholde 0,2-1 µg/L TFA. I de kommende år må koncentrationen af TFA forventes at være stigende i dét vand, som indvindes til drikkevand. Det gælder sandsynligvis både i områder, hvor der indvindes forholdsvis terrænnært og i områder, der indvinder fra dybereliggende magasiner.

3. Trifluoreddikesyre (TFA)

TFA er et lille fluoreret organisk molekyle, det mindste i den kemiske stofgruppe PFCA (perfluorocarboxylsyre). Det er en ekstremt kraftig organisk syre med pK_a på ca. 0,5, hvorfor stoffet altid er fuldt dissocieret i form af trifluoracetat (deraf navnet TFA), når det er i vand (Figur 1). Det er et meget polært stof med negativ $\log P$ (dvs. foretrækker vandfase frem for oktanolfase), som derfor ikke kan forventes at bindes nævneværdigt til organisk stof. Det ser da også ud til at opføre sig konservativt i overjord på linje med bromid (Berger et al., 1997) ligesom TFA binder meget dårligt til aktiv kul (Scheurer et al., 2017). Et enkelt studie fandt at TFA sorberer til højorganiske jorde med lav pH (Richey et al., 1997), men i forsøg med typiske europæiske landbrugsjorde, udført i forbindelse med pesticidgodkendelser, kunne der ikke registreres nogen sorption (EFSA, 2017a; EFSA, 2017b).



Figur 1. Trifluoreddikesyre (til venstre) og trifluoracetat, som er den altdominerende form i vandmiljøet.

TFA er desuden kemisk stabilt og tilsyneladende også biologisk unedbrydeligt (Boutonnet et al., 1999; Alexandrino et al., 2018), om end der mangler publicerede undersøgelser af TFA-nedbrydning i jord. Forsøg i forbindelse med pesticidgodkendelser angiver dog at TFA ikke nedbrydes i en grad, så det kan detekteres (EFSA 2017a; EFSA 2017b). Hvis de tilgængelige, men ret begrænsede, data om manglende sorption og nedbrydelighed står til troende, betyder det, at når først TFA er i grundvandet, vil det sandsynligvis følge vandstrømningen og kun mindskes i koncentration i forbindelse med opblanding med TFA-frit grundvand. I den øvre del af umættede zone, vil fluxen mod grundvandet dog kunne mindskes via planteoptag, som ser ud til at være ganske betydelig for TFA (Boutonnet et al., 1999; Zhang et al., 2019), ligesom det kendes fra andre kortkædede PFAS-forbindelser (Davis et al., 2023).

Grænseværdien for TFA i drikkevand er i Danmark fastsat til 9 $\mu\text{g/L}$ på baggrund af toksikologiske data (Miljø- og fødevareministeriet, 2021). Tilgængelig toksikologisk viden udgøres især af studier udført på mus og rotter samt enkelte tests på humane celler, som har vist, at TFA ikke er mutagen (EFSA, 2014). TFA er også et nedbrydningsprodukt fra visse pesticider, men med nuværende viden har Miljøstyrelsen vurderet, at bidraget fra pesticider er minimalt i forhold til andre kilder, og der er derfor ikke fastsat en administrativ grænseværdi på 0,1 $\mu\text{g/L}$, som det ellers er kutyme for pesticidnedbrydningsprodukter i Danmark. TFA er som nævnt også et PFAS-stof og er som udgangspunkt med i det generelle krav på 0,5 $\mu\text{g/L}$ for total PFAS, som fastsat i den seneste udgave af drikkevandsdirektivet med ikrafttrædelse senest i 2024 (EU, 2020). Begrænsede toksikologiske data, mulig betydelig pesticidkilde og dét at tilhøre den større PFAS-gruppe gør således, at der er en vis usikkerhed omkring den fremtidige grænseværdi for TFA i drikkevand.

4. Kilder til diffus TFA-forurening

Der er multiple kilder til TFA i miljøet. Udover direkte (punktkildelignende) udledninger, fra virksomheder, som anvender TFA til diverse formål, er der i hvert fald tre kendte kilder, som er meget forskelligartede men alle kan karakteriseres som mere eller mindre diffuse og vanskelige at kildeopspore; nedbrydning af fluorerede gasser i atmosfæren, opvarmning af fluorpolymere på f.eks. forbrændingsanlæg med efterfølgende udledning af TFA til atmosfæren og nedbrydning af C-CF₃-pesticider anvendt i landbruget. Med over en million kemikalier beskrevet i SciFinder, som indholder en CF₃-gruppe (Solomon et al., 2016), og som dermed potentielt kan omdannes til TFA, er der forventeligt en række andre kilder til TFA i miljøet (et eksempel kunne være farmaceutiske C-CF₃-stoffer via spildevandsslam (Spaan et al., 2023)), som dog ikke er velbeskrevne, og som derfor ikke vil blive behandlet videre i denne rapport.

4.1 Nedbrydning af fluorerede gasser i atmosfæren

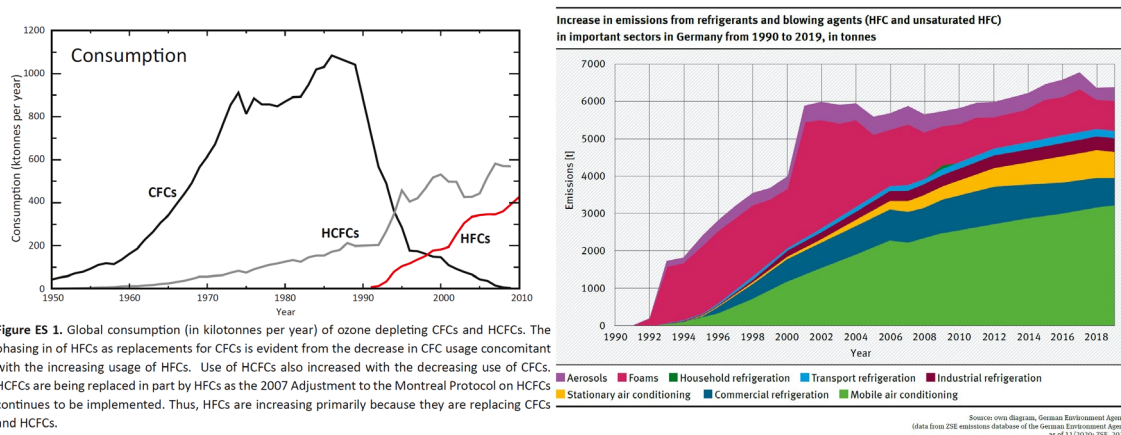
Den nok mest velkarakteriserede og universelle kilde til TFA i vandmiljøet er udledning af fluorerede gasser til atmosfæren. Der er en række fluorerede gasser, som i større eller mindre grad omdannes til TFA i atmosfæren, og således også en række kilder til disse gasser. Den mest udbredte og kvantitativt vigtigste anvendelse er nok i form af kølemiddel i airconditionanlæg, varmepumper m.m. Der er tre hovedgrupper af fluorerede gasser, som inkluderer gasser, som kan omdannes til TFA; HCFC'er (hydrochlorofluorocarbons), HFC'er (hydrofluorocarbons) og HFO'er (hydrofluoroolefins (= "umættede HFC'er")). Derudover er der en række flygtige etherforbindelser, som bl.a. anvendes til bedøvelse, hvor det meste af anvendelsen også ender i atmosfæren. I Tabel 1 ses en ikke-udtømmende liste over de mest anvendte fluorerede gasser, som kan omdannes til TFA. Det gælder generelt at HCFC'er, HFC'er og bedøvelsesmidlerne har en lang atmosfærisk levetid (typisk 10-100 år) og dermed spreder sig globalt eller i hvert fald hemisfærisk, mens HFO'er har kort levetid (dage til uger) og vil være en mere regional kilde til TFA. Flere detaljer kan læses i bl.a. Freeling et al. (2020), Behringer et al. (2021) og UBA, 2021.

Tabel 1. Fluorerede gasser, som kan danne TFA i atmosfæren (næppe udtømmende liste, men de vigtigste). "Atmospheric lifetime" for mange af stofferne (indikerende regional eller global kilde) kan ses i Montzka et al 2018 tabel 2-2 og Pickard et al 2020 tabel S10.

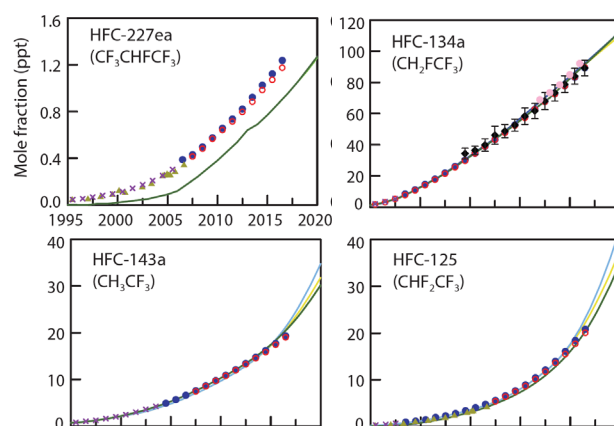
Navn	Kemisk navn	Stof-gruppe	Primær anvendelse	TFA-fraktion (%)	Forbrug start	Nuværende status ^a
Halothan	2-bromo-2-chloro-1,1,1-trifluoroethane	HCFC	Bedøvelse	Høj	Ca. 1970	Tidligere mest anvendte fluor-bedøvelsesmiddel. Bruges i dag mest i udviklingslande
Isofluran	2-Chloro-2-(difluor-methoxy)-1,1,1-trifluoroethan	Ether	Bedøvelse	95	Ca. 1980	Stigende veterinært forbrug
Sevofluran	1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-(fluoromethoxy)propan	Ether	Bedøvelse	7	Ca. 1990	Hyppigt anvendt humant bedøvelsesmiddel
HCFC-123	2,2-Dichloro-1,1,1-trifluoroethan	HCFC	Kølemiddel	98	1990'erne	Udfases under Montreal-protokollen. Ca. 1 pptv i atmosfæren.
HCFC-124	1-Chloro-1,2,2,2-tetrafluoroethan	HCFC	Kølemiddel og flamme-hæmmer	100	1990'erne	Op til et par pptv i atmosfæren.
HFC-125	Pentafluoroethan	HFC	Kølemiddel og flamme-hæmmer	<10	Ca. 2000	Stigende atmos. indhold (pt. 35 pptv)
HFC-134a	1,1,1,2-Tetrafluoroethan	HFC	Kølemiddel	7-40	Ca. 1990	Under udfasning pga. høj GWP, men fortsat stigende atmos. indhold (pt. 120 pptv)
HFC-143a	1,1,1-Trifluoroethan	HFC	Kølemiddel	<10	Ca. 1990	Stigende atmos. indhold (pt. 25 pptv)
HFC-227ea	1,1,1,2,3,3,3-Hep-tafluoropropane	HFC	Flamme-hæmmer	94	Ca. 2000	Stigende atmos. indhold (pt. 2 pptv)
HFO-1234yf	2,3,3,3-Tetrafluorpropen	HFO	Kølemiddel	>99	Ca. 2010	Kraftigt stigende forbrug. Få dages levetid, så regional kilde.
HFO-1234ze	1,3,3,3-Tetrafluorpropen	HFO	Kølemiddel	<2	Ca. 2020	Potentielt stor fremtidig anvendelse.
HFO-1225ye	1,2,3,3,3-Pentafluorpropene	HFO	Kølemiddel	>99	Ca. 2020	Potentielt stor fremtidig anvendelse.
HFO-1336mzz	1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-buten	HFO	Kølemiddel	4-20	Ca. 2020	Potentielt stor fremtidig anvendelse.

^aKoncentrationer i den nordlige hemisfære fra NOAA, hvis tilgængelige.

Anvendelsen af fluorerede gasser, som kan danne TFA, tog for alvor fart efter udfasningen af CFC-gasser i forbindelse med montrealprotokollen (se Figur 2 og Figur 3).



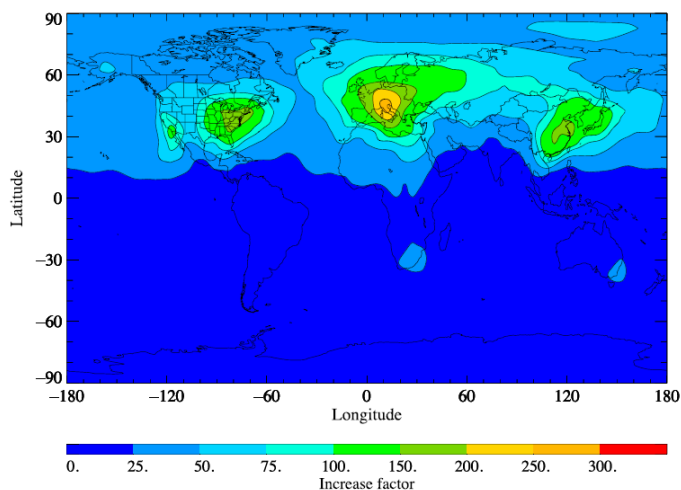
Figur 2. Venstre: Global udvikling i forbrug i hovedgrupper af fluorerede gasser frem til 2010 (UNEP, 2011). Ingen CFC-gasser kan danne TFA, mens nogle HCFC og mange HFC-gasser kan. Højre: Anvendelsesmængder for HFC og HFO i Tyskland fordelt på sektorer efter Montreal-protokollens indførelse (UBA, 2021).



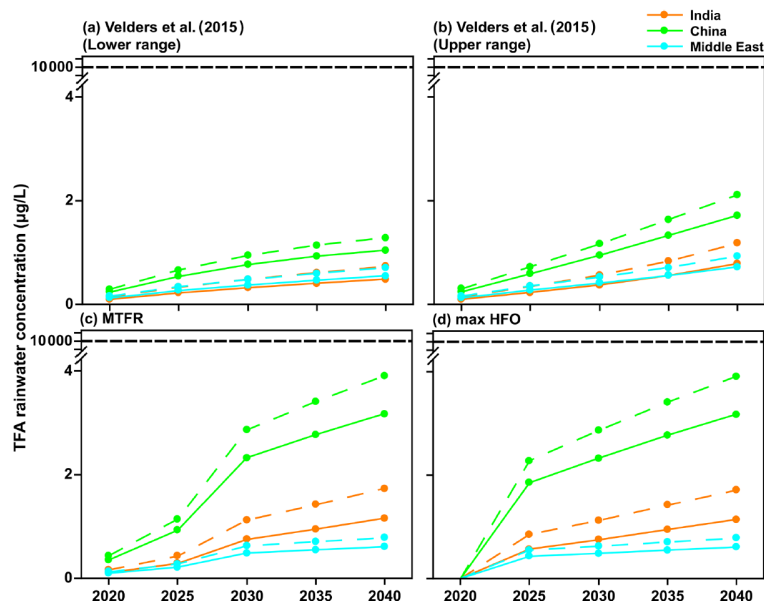
Figur 3. Koncentrationsudvikling for udvalgte TFA-dannende HFC-gasser i den nordlige halvkugles atmosfære (Montzka et al., 2018)

Den totale anvendelse har de senere år ligget på nogenlunde stabilt niveau, men pga. deres høje drivhuseffekt (1 g HFC-134a svarer til 1549 g CO_2) udfases HFC'er nu og erstattes bl.a. af HFO'er, som til gengæld danner mere TFA. Konkret udskiftes en af de mest anvendte HFC-gasser, HFC-134a, i høj grad med HFO-1234yf, som danner ca. 10 gange så meget TFA, samtidig med, at der bliver flere mobile airconditionanlæg, hvor disse gasser især anvendes. Holland et al. (2021) har på den baggrund beregnet en 33x stigning i den globale atmosfæriske TFA, men med store regionale forskelle (Figur 4). Tilsvarende har David et al. (2021) foretaget beregninger for udvikling af TFA-koncentration i nedbør i tre regioner baseret på fire scenarier for udvikling i forbruget af HFO-1234yf (Figur 5), hvilket også indikerer en betydelig stigning i TFA. Behringer et al. (2021) beregnede en forventet tredobling af TFA fra fluorerede gasser i atmosfæren over Europa fra 2015-2030. I de kommende år, må således forventes en stigende koncentration af TFA i nedbør, mens det på længere sigt i høj grad vil afhænge af, om man går over til at anvende de dyrere, men mere miljøvenlige, kølemidler såsom CO_2 og hydrocarboner. Da HFO-1234yf har en kort levetid i atmosfæren, ville en ren Europæisk beslutning om

dette faktisk have stor betydning for det atmosfæriske TFA-input i Europa. HFC- og HFO-gasser, som kan danne TFA (og TFA selv, i øvrigt), er inkluderet i forslaget til generelle restriktioner mod anvendelse af PFAS i EU, fremsat af Danmark, Tyskland, Holland, Norge og Sverige i februar 2023.



Figur 4. Forventet øgning i atmosfærisk TFA ved overgang fra HFC-134a til HFO-1234yf (Holland et al., 2021). (Reprinted (adapted) with permission from Holland et al., 2021, Investigation of the Production of Trifluoroacetic Acid from Two Halocarbons, HFC-134a and HFO-1234yf and Its Fates Using a Global Three-Dimensional Chemical Transport Model, ACS Earth Sp. Chem. 5(4): 849–857. Copyright 2021 American Chemical Society.)



Figur 5. Forventet fremtidigt bidrag til TFA i nedbør fra HFO-1234yf under fire udledningsscenarier og to beregningsmodeller (David et al., 2021).

Udover fluorerede gasser, er visse fluortelomerer (fx visse fluorotelomer alkoholer, fluorotelomer iodider og fluorotelomer acrylater) også kendte TFA-kilder (Freeling & Bjørnsdøttir, 2023).

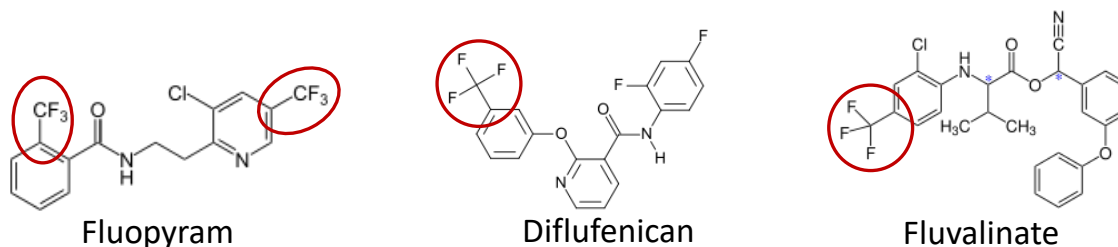
Fluortelomerer af en gruppe af PFAS-stoffer med en lang række anvendelser. Mange fluortelomerer har et damptryk, som er højt nok til, at der foregår en regional eller endog global atmosfærisk transport, hvorved de kan nedbrydes til mere stabile PFAS-forbindelser, inklusive TFA, langt fra kilderne.

4.2 Opvarmning af fluorpolymerer

Når fluorpolymerer opvarmes ved tilstedeværelse af ilt, kan dannes TFA. Dette er sandsynligvis kilden til at fluorpolymerslanger afsmitter TFA, da polymeren opvarmes under ekstruderingen. Som kilde til miljøet, er således sandsynligvis både opvarmning af fluorpolymerer under brug (termolyse) og decideret afbrænding af fluorpolymerer på forbrændingsanlæg. Ifølge Ellis et al. (2001) dannes der betydelige mængder TFA (op til 10 masse%) ved opvarmning af teflon (PTFE) og andre fluorpolymerer til 360-500°C, hvilket i sig selv ville resultere i en TFA-koncentration på 0,02 µg/L i nedbøren over Toronto. Cui et al. (2019) fandt en mindre fraktion af TFA fra opvarmning af fluorpolymerer (omkring 1%), men at der til gengæld dannedes mest TFA ved en egentlig afbrænding af polymererne, dvs. ved temperaturer over 500°C. Ifølge Cui et al. er kilderne til TFA i nedbør over Beijing således helt domineret af HFC-gasser, særligt HFC-134a og opvarmning af fluorpolymerer forårsager kun 0,001-0,01 µg/L. Det virker dog som om der er store usikkerheder omkring disse beregninger.

4.3 Nedbrydning af C-CF₃-pesticider

En stribe pesticider indeholder en C-CF₃-gruppe, som teoretisk set kan omdannes til TFA (se eksempler i Figur 6). Der kommer til stadighed nye C-CF₃-pesticider på markedet, men pt. har i hvert fald 22 aktivstoffer været anvendt i DK (Tabel 2).



Figur 6. Eksempler på tre pesticider med C-CF₃-grupper (markeret med rød cirkel).

Tabel 2. Salg af C-CF₃-pesticider i DK ifølge Miljøstyrelsens bekæmpelsesmiddelstatistikker (opsummeret i Johnsen et al., 2024). Bemærk at C-CF₃-delen udgør en forskellig fraktion af de forskellige pesticider, og det totale forbrug af C-CF₃-pesticider kan derfor ikke 1:1 oversættes til det potentielle TFA-input. Endvidere er det vigtigt at bemærke, at der i tabellen ikke indgår overvejelser omkring, hvor stor en del af pesticidet, der rent faktisk vil omdannes til TFA i miljøet – nogle af pesticiderne vil sandsynligvis kun have en meget lille eller ingen omdannelsesgrad til TFA.

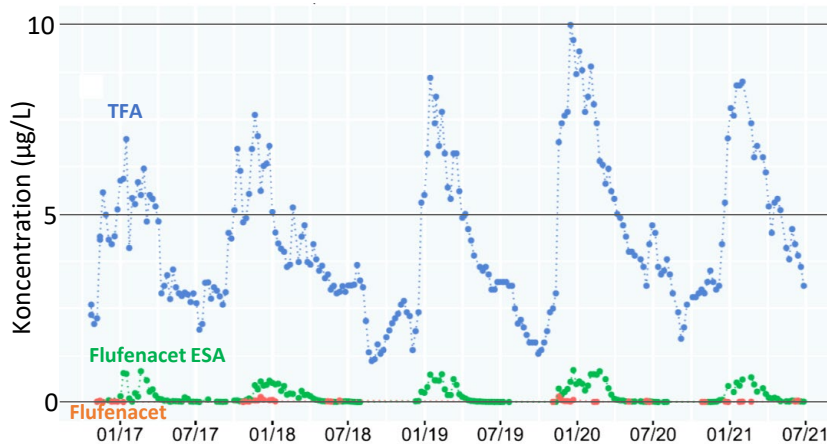
Stof	Stofgruppe	Salgsperiode	Samlet salg [kg]
Bifenthrin	Insekticid	2011-2013	31
Diflufenican	Herbicide*	1999-	507943
Fipronil	Insekticid	1998-2016	68
Flocoumafen	Rodenticid	1988-2017	11
Fonicamid	Insekticid	2008-	9723
Fluazifop-butyl	Herbicide	1983-1990	399997
Fluazifop-P-butyl	Herbicide	1991-2012	188287
Fluazinam	Fungicide	1998-	183746
Fluopyram	Fungicide	2017-	174356
Flupyrsulfuron-methyl	Herbicide	2002-2017	5731
Fluvalinate	Insekticid	1986-1986	781
gamma-Cyhalothrin	Insekticid	2010-2013	577
Haloxifop-ethoxyethyl	Herbicide	1992-2007	59543
lambda-Cyhalothrin	Insekticid	1990-	42071
Mefentrifluconazol	Fungicide	2021-	29699
Oxathiapiprolin	Fungicide	2022-	
Picolinafen	Herbicide	2007-2013	5262
Picoxystrobin	Fungicide	2006-2017	20424
Pyroxsulam	Herbicide	2010-	18757
tau-Fluvalinat	Insekticid	1996-	200920
Tefluthrin	Insekticid (frøbejdse)	1989-	22544
Trifluralin	Herbicide	1969-2007	883318
Triflusalufuron-methyl	Herbicide	1996-	11577

*De nævnte pesticider anvendes i landbruget, men diflufenican har også tidligere haft en privat og bymæssig anvendelse i form af produktet Keeper L til befæstede arealer. Det anslås at denne anvendelse maksimalt har udgjort nogle få procent af den samlede anvendelse.

Som det kan ses af

Tabel 2, er antallet af C-CF₃-pesticider steget betydeligt de senere år. De senere års forbrug svarer til et potentielt årligt input af TFA til miljøet på omkring 50 tons pr. år, men har været stærkt stigende siden 2015 (Johnsen et al., 2024). Nogle af pesticiderne vil dog sandsynligvis kun have en meget lille eller ingen omdannelsesgrad til TFA, så det faktiske input må formodes at være langt lavere, men er pt. umuligt at estimere.

I forbindelse med godkendelsen af de i Danmark anvendte C-CF₃-pesticider, er TFA ikke rapporteret som et nedbrydningsprodukt. I de fleste tilfælde er forsøgene, som ligger til grund for godkendelserne, dog designet på en måde, så TFA slet ikke ville kunne detekteres, i fald det blev dannet. Efter nylig interesse fra bl.a. den tyske miljøstyrelse, har flere producenter lavet opfølgende forsøg og pesticidproducenten Bayer AG har offentliggjort, at TFA er et nedbrydningsprodukt fra fluopyram (Bayer AG, 2021). Det er desuden vist, at TFA nedsiver i årsmiddelkoncentrationer på 0,04-0,08 µg/L i lysimeterforsøg med haloxyfop, som strukturelt må betragtes som identisk med haloxyfop-ethoxyethyl (EFSA, 2009). For pesticider, som ikke har været anvendt i Danmark, er det kendt at flufenacet og flurtamone kan danne TFA (EFSA, 2017a; EFSA, 2017b), for flufenacets vedkommende med molær dannelsesfraktion på ca. 80%. TFA-koncentrationen i et tysk vandløb, som afvander et landbrugsområde, blev også vist at have en tydelig sæsonvariation i TFA med højest koncentration om vinteren, hvilket er modsat årstidsvariationen i nedbør og dermed sandsynliggør en lokal kilde, sandsynligvis nedbrydning af pesticid(er) (Figur 7). Dette passer med at Sturm et al. (2023) beregnede, at middelværdien for TFA i overfladevand i gennemsnit ligger godt dobbelt så højt i tyske Landkreise, som er domineret af landbrug (1,66 µg/L), som i Landkreise, hvor nedbør må forventes at være den dominerende TFA-kilde (0,67 µg/L). Endelig er der vist markant højere TFA-koncentrationer i konventionelt dyrkede planteafgrøder sammenlignet med økologisk dyrkede (EURL, 2017).



Figur 7. Koncentration af TFA og et af dets pesticid-moderstoffer, flufenacet, i et tysk vandløb, som afvander et landbrugsområde (modificeret ud fra figur i Freeeling & Björnsdotter, 2023; originaldata: [Jahresbericht 2021 der Wasserkoooperation Steuertal \(landwirtschaftskammer.de\)](https://www.landwirtschaftskammer.de/Jahresbericht-2021-der-Wasserkoooperation-Steuertal)).

Der er således næppe tvivl om, at der vil være et vist pesticidbidrag til TFA i grundvand, også i Danmark. I løbet af 2024 vil resultater fra GEUS-projektet "TriFluPest" foreligge og formentlig afklare, hvor mange af de mest anvendte C-CF₃-pesticider, som danner TFA under nedbrydning i markjord.

4.4 Naturlig TFA?

Det har tidligere været antagelsen, at der også var en naturlig kilde til TFA i havvand, i form af geogent input på dybhavsbunden (Frank et al., 2002) og det har endda været foreslået, at der er en naturlig baggrund af TFA i nedbør (von Sydow et al., 2000). Senere forskning har dog sandsynliggjort, at der næppe er en naturlig baggrund af TFA, i hvert fald ikke i ferskvand og sandsynligvis heller ikke i havet (Joudan et al., 2021). I forbindelse med det nylige oplæg til et PFAS-forbud i EU konkluderer de Tyske, Hollandske, Svenske, Norske og Danske Miljøstyrelser ligeledes, at det er højst usandsynligt at TFA i ferskvand kan stamme fra naturlig dannelse, og at der ikke er tilstrækkeligt bevis til at konkludere, hvorvidt den foreslåede naturlige forekomst af TFA i havvand er reel (ECHA, 2023; Annex to Annex XV on PFAS ban).

4.5 Konklusion på kilder til TFA

Fluorerede gasser med lang atmosfærisk levetid (HCFC'er, HFC'er m.fl.) har siden 1970'erne, men især siden 1990'erne, formodentlig været globale betydende kilder til TFA i atmosfæren. Gasserne har været brugt til kølemidler, flammehæmmere og til bedøvelse. Anvendelsen til især mobile airconditionanlæg er stærkt stigende i disse år, og samtidig sker en substitution til andre gasser (f.eks. HFO'er), hvilket formodentlig samlet set giver en kraftigt forøget total TFA-dannelse. Samtidig sker dog et skifte til mere lokale eller regionale kilder, da de "nye" gasser har en kortere levetid i atmosfæren. Industriel anvendelse af fluortelomerer samt afbrænding af fluorpolymerer er andre kilder til TFA, men deres kvantitative betydning for TFA i nedbør er ikke så godt beskrevet som for de fluorerede gasser, ligesom den tidlige udvikling i disse er sværere at vurdere. Samlet set vurderes det totale atmosfæriske TFA-input over Danmark at være fortsat stigende for øjeblikket.

Pesticider indeholdende en C-CF₃-gruppe er en anden potentielt stor kilde til TFA i grundvandet. Sådanne pesticider har været anvendt i Danmark siden ca. 1970 og den totale anvendelse i både antal stoffer og mængde er pt. i kraftig stigning. Der er dog kun få undersøgelser af TFA fra C-CF₃-pesticider, og der kan sandsynligvis være stor forskel i TFA-dannelse fra stof til stof. Det er derfor pt. vanskeligt at vurdere, hvornår og hvor meget pesticider har bidraget til TFA i dansk grundvand. Det maksimale potentielle bidrag af TFA fra pesticider vurderes de senere år at ligge omkring 50 tons pr. år, i realiteten dog nok langt lavere, men reelt umuligt at estimere med den nuværende viden. Dette kan sammenlignes med et nok mere sikkert estimeret nedbørsinput på et sted mellem 7 og 16 tons pr. år (se afsnit 5.1 og 5.5).

5. Publicerede koncentrationer af TFA i miljøet

5.1 Nedbør

Der findes målinger af TFA i nedbør tilbage til midten af 1990'erne, særligt i Tyskland. Koncentrationen af TFA i nedbør har dog vist sig at variere en del over året og fra måling til måling, så egentlige bud på en gennemsnitlig koncentration af TFA i nedbør over et år er meget fåtallige. I Tabel 3 er givet en gennemgang af publicerede værdier.

Tabel 3. Publicerede koncentrationer af TFA i nedbør. Antallet af prøver og detektionsgrænser varierer meget fra studie til studie, og det samme kan måden at beregne middel/median gøre. Alle tal er derfor ikke nødvendigvis fuldt sammenlignelige, ligesom det ikke kan udelukkes, at der kan findes publicerede data, som ikke er inkluderet i tabellen.

Land/område	Lokalitet	Årstal	Regn/sne	TFA (µg/L)	Middel/median ^a (µg/L)	Kilde
Tyskland	Bayreuth	1995	Regn	0,025-0,28	0,10	Frank et al., 1996
Tyskland	Bayreuth	1995-1996	Regn	0,01-0,41	0,11	Jordan & Frank, 1999
Schweiz	Dübendorf	1996-1997	Regn	<0,003-1,55	0,18	Berg et al., 2000
Schweiz	Alperne	1996-1997	Regn+sne	<0,006-1,01	0,13	Berg et al., 2000
Tyskland	Bjerge i Bayern	1998-1999	Regn	0,003-0,14	-	Römpp et al., 2001
Tyskland	Karlsruhe	2017	Regn	<0,05-2,4	-	Behringer et al., 2021
Tyskland	Berlin	2018	Regn	0,37-1,6	-	Dorgerloh et al., 2019
Tyskland	Essen	2018-2020	Regn	<0,025-17	0,35-0,69 ^b	Freeling et al., 2020
Tyskland	Greifswald	2018-2020	Regn	<0,025-26	0,36-0,88 ^b	Freeling et al., 2020
Tyskland	München	2018-2020	Regn	<0,025-38	0,52-1,3 ^b	Freeling et al., 2020
Tyskland	Potsdam	2018-2020	Regn	<0,025-3,9	0,27-0,48 ^b	Freeling et al., 2020
Tyskland	Stuttgart	2018-2020	Regn	<0,025-9,2	0,39-1,0 ^b	Freeling et al., 2020
Tyskland	Schleswig	2018-2020	Regn	<0,025-12,8	0,28-0,47 ^b	Freeling et al., 2020
Tyskland	Wasserkuppe	2018-2020	Regn	<0,025-2,6	0,19-0,33 ^b	Freeling et al., 2020
Sverige	Vättern	2018-2019	Regn+sne	0,02-0,30	0,10	Björnsdotter et al., 2022
Canada	Toronto	1998-1999	Regn	0,08-0,81	-	Ellis et al., 2000

Land/område	Lokalitet	Årstal	Regn/sne	TFA (µg/L)	Middel/median ^a (µg/L)	Kilde
USA	Near-urban sites	1998-1999	Regn	0,01-2,4	-	Scott et al., 2006
USA	Rural sites	1998-1999	Regn	0,003-0,36	-	Scott et al., 2006
Canada	Remote sites	1999-2002	Regn	0,004-0,25	-	Scott et al., 2006
Canada	Rural site	2002	Regn	0,005-0,14	-	Scott et al., 2006
Canada	Urban/Near-urban sites	2003-2004	Regn	0,04-0,27	-	Scott et al., 2006
USA	Shaker Heights, Ohio	2019	Regn	0,05-1,2	0,43	Pike et al., 2021
USA	Willoughby, Ohio	2019	Regn	0,07-0,17	0,10	Pike et al., 2021
USA	Wooster, Ohio	2019	Regn	0,11-1,10	0,34	Pike et al., 2021
USA	Ashland, Ohio	2019	Regn	0,06-1,10	0,37	Pike et al., 2021
USA	Rockford, Ohio	2019	Regn	0,08-0,75	0,20	Pike et al., 2021
USA	Whitestown, Indiana	2019	Regn	0,004-0,17	0,08	Pike et al., 2021
USA	Jackson Hole, Wyoming	2019	Regn	0,27-0,85	0,47	Pike et al., 2021
Kina	Beijing	2001-2002	Sne	0,15-0,17	-	Zhang et al., 2005 i Zhai et al., 2015
Kina	Beijing	2012	Sne	0,21-0,36	-	Zhai et al., 2015

^aHvis både median og middel er opgivet er middelværdien anvendt.

^bHhv. nedbørsvægtet- og "regression on order statistics"-middel

Ud fra publicerede data, er der ingen systematik omkring, hvorvidt TFA i nedbør er højere over befolkede områder end over landområder. Det gælder f.eks. studierne af Freeling et al. fra 2020 og Pike et al. fra 2021, som begge inkluderede både landlige og bymæssige områder, og som ikke kunne se en systematik omkring dette.

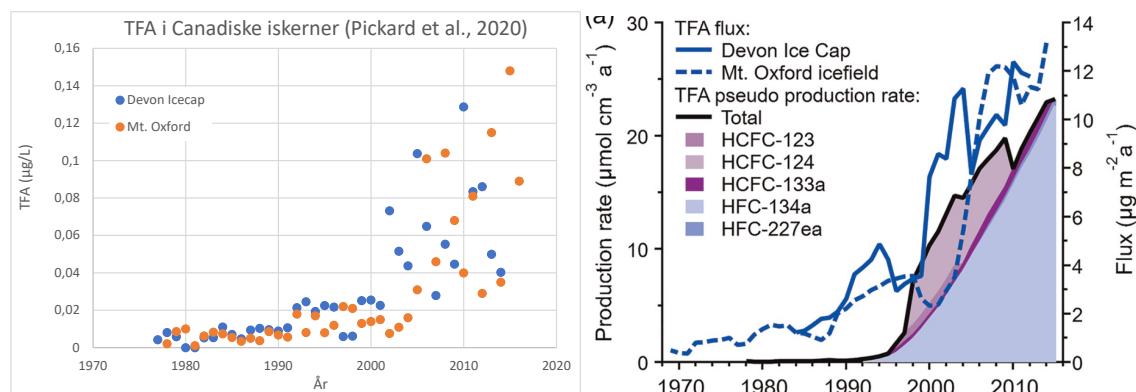
Sammenlignes værdier fra centraleuropa (Tyskland og Schweiz) over tid, ser der ud til at være sket en 2-4 gange stigning over 20 år ift. slut-90'erne, men metoder og lokaliteter er ikke identiske, så denne stigning må tages med et stort forbehold.

Udover TFA i nedbør (våddeposition) kan der sandsynligvis afsættes TFA direkte fra aerosoler i luften (tørdeposition). For TFA forventes våddepositionen dog at være større end

tørdepositionen, selv i nedbørsfattige områder (Zhai et al., 2015; David et al., 2021), omend tørdeposition tidligere er vurderet at være af samme størrelse som våddeposition (Martin et al., 2003).

5.2 Overfladevand

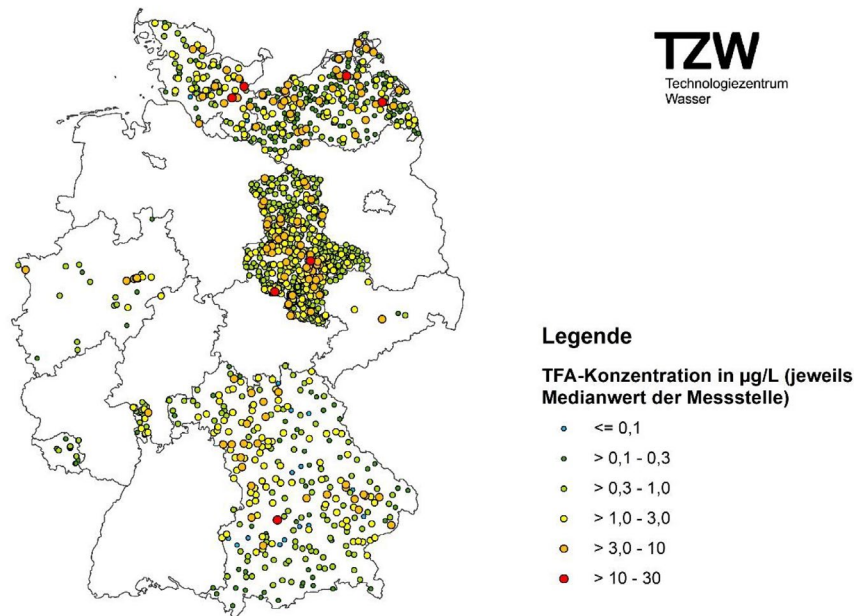
Der findes en række studier af TFA i overfladevand. De fleste er vanskelige at korrelere til diffus TFA-forurening og vil ikke blive gennemgået her, men nogle data kan sandsynligvis relateres til diffust atmosfærisk input. Cahill (2022) rapporterede, at overfladevand indsamlet i det indre Alaska indeholdt 0,10-0,19 $\mu\text{g/L}$ i 2021 (median 0,13), hvilket var ca. en faktor 6 stigning fra 1998 (<0,095-0,063 $\mu\text{g/L}$ TFA, median 0,022). Der forventes ingen lokale kilder til dette, så baggrundsindhold af HCFC- og HFC-gasser i atmosfæren må forventes at være den primære kilde. Pickard et al. (2020) analyserede to iskerner udtaget fra Canadiske gletchere, som viste en tydelig stigning i TFA-indhold fra omkring år 1980 til 2015 (Figur 8, venstre). De målte TFA-koncentrationer korrelerede med TFA-input beregnet ud fra atmosfærens indhold af HCFC og HFC-gasser over tid (Figur 8, højre).



Figur 8. TFA i to iskerner udtaget fra Canadiske gletchere (efter Pickard et al. 2020). Venstre: Målt TFA-koncentration. Højre: Beregnet årlig TFA-flux sammenholdt med beregnet input fra atmosfærens indhold af fluorerede gasser.

5.3 Grundvand

TFA er påvist i grundvand (f.eks. i koncentrationer op til omkring 10 $\mu\text{g/L}$ i Tyskland (Jordan & Frank, 1999; Lanuv, 2020; Neuwald et al., 2022; Sturm et al., 2023 (Figur 9)), men der er ikke publiceret systematiske undersøgelser af TFA i grundvand, som kan relateres til kilder eller til f.eks. alderen af grundvandet. Det er dog flere steder vist, at TFA ikke kan detekteres i grundvand, som udelukkende indeholder vand, der formodes at være >50-100 år (Jordan & Frank, 1999; Nielsen et al., 2001).

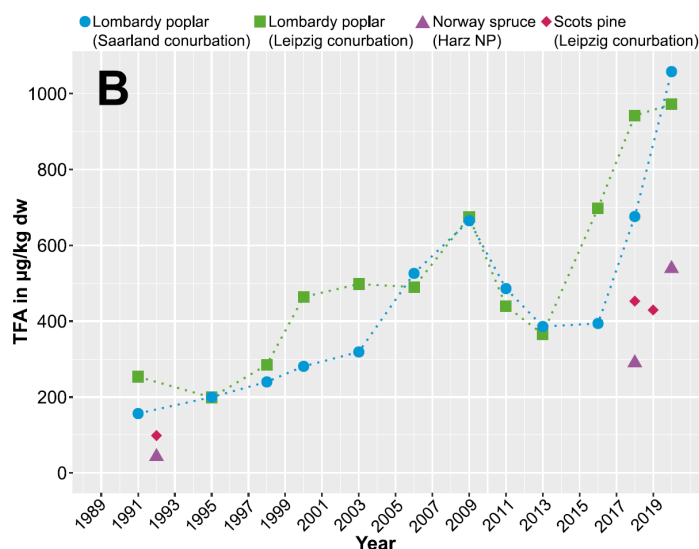


Figur 9. Koncentration af TFA i tyske grundvandsmoniteringsboringer (Sturm et al., 2023).

5.4 Andre miljøprøver

Jordan & Frank (1999) målte TFA i gennemdryp fra nåletræer og fandt, at dette altid var højere end i korresponderende regnprøver, gennemsnitligt med en faktor 2,6. De konkluderede, at dette sandsynligvis skyldes opkoncentrering på nålene i forbindelse med fordampning, men at tørdeposition også kunne spille en rolle.

TFA optages effektivt og aktivt i planter via rødderne (Zhang et al., 2019). Derudover kan der ske et mindre direkte optag af TFA igennem blade (Benesch & Gustin, 2002). Freeling et al. (2022) undersøgte TFA i vegetationsprøver indsamlet og gemt igennem en årrække og fandt en betydelig stigning over tid (Figur 10). Stigningen er sandsynligvis direkte korreleret til en tilsvarende stigning i diffust atmosfærisk input i samme periode.



Figur 10. TFA i blade fra forskellige træarter indsamlet i samme områder over tid (Freeling et al., 2022). Reprinted (adapted) with permission from Freeling et al. 2020. Trifluoro-acetate in Precipitation: Deriving a Benchmark Data Set. Environ. Sci. Technol. 54(18): 11210–11219. Copyright 2022 American Chemical Society.

5.5 Konklusion på TFA-data i publicerede miljøprøver

Der er kun geografisk spredte og usystematiske publicerede TFA-koncentrationer for vandige miljøprøver i "verdenslitteraturen", med tre nylige studier af hhv. regn over Tyskland, regn over det østlige USA og en canadisk iskerne som undtagelser. Ud fra publicerede data, er der ingen systematik omkring, hvorvidt TFA i nedbør er højere over befolkede områder end over landområder. Sammenlignes værdier fra Centraleuropa (Tyskland og Schweiz) over tid, ser der ud til at være sket en 2-4 gange stigning over 20 år ift. slut-90'erne, men metoder og lokaliteter er ikke identiske, så denne stigning må tages med stort forbehold. Baseret på den canadiske iskerne er det dog tydeligt, at det atmosfæriske bidrag af TFA til gletcher-firn langt fra bebyggede områder er gået fra et lavt niveau omkring 0,01 µg/L i 1980'erne til siden ca. 1990 at have været kraftigt stigende til omkring eller over 0,1 µg/L i 2010'erne. Der ser ud til at være meget stor tidslig variation i TFA-koncentrationen i nedbør (højere om sommeren med høj solindstråling og i korte nedbørshændelser med udvaskning af ophobet TFA), men det samlede indtryk er, at der i øjeblikket kan forventes en gennemsnitlig TFA-koncentration på et sted mellem 0,2 og 0,5 µg/L TFA i nedbør, dog sandsynligvis også med nogen (og stigende) geografisk variation. En gennemsnitlig TFA-koncentration på 0,2-0,5 µg/L svarer til et totalt TFA-input over Danmark via våddeposition på 7-16 tons pr. år (årsnedbør sat til 760 mm).

6. TFA-målinger i nedbør og ungt grundvand

6.1 TFA i nedbørsprøver

Nedbørsprøver blev hovedsageligt udtaget fra GEUS' tag (Ø. Voldgade 10, Kbh.) med supplerende prøver fra en have i et rækkehuskvarter i udkanten af Roskilde (Munksøgård 61, prøvetagning af udvalgte nedbørshændelser) samt fra eksisterende nedbørsopsamlere midt i Tisvilde Hegn (hhv. i åbent terræn og under nåletræsbevoksning, prøvetagning af længere perioder, når GEUS-medarbejder alligevel var i området).

På GEUS' tag blev indsamlet regn fra en nedbørsopsamler opsat til formålet. Denne bestod af en åben stålcylander koblet til en opsamler i rustfrit stål via en tynd rustfri stål-slange (Figur 11).



Figur 11. Nedbørsopsamler på taget af GEUS.

Nedbørsopsamlerne i Tisvilde Hegn blev oprindeligt installeret (i år 2008; Figur 12) for at måle trichloreddikesyre (TCAA) i nedbør i henholdsvis åbent terræn og under tæt nåletræsbevoksning. De er simpelt konstruerede med en stål-tragt, som er hvilende på toppen af et PVC-rør (i 1½ m højde) og påsat en polyamid-slange. Slangen er stukket gennem låget til en glasflaske, så fordampningen er minimal; men der tillades overtryk at undslippe, når regnen løber fra slangen til flasken. Glasflasken er gravet ca. 40 cm ned i jorden for at minimere frysning om vinteren og opvarmning om sommeren. Til indsamling af TFA er anvendt fire nedbørsopsamlere, to placeret i åbent terræn mellem store lærketræer ("L") og to placeret under bevoksning med rødgran, fyr og birk ("G"; Figur 12).



Figur 12. Nedbørsopsamler i Tisvilde Hegn samt foto op i luften fra opsamler G2 (midt) og G3 (højre).

I haven ved Roskilde blev anvendt en meget simpel opstilling med ståltragt direkte ned i glasflaske.

Tabel 4. TFA i nedbørsprøver indsamlet og analyseret i projektet. Opstillet efter lokalitet og dato.

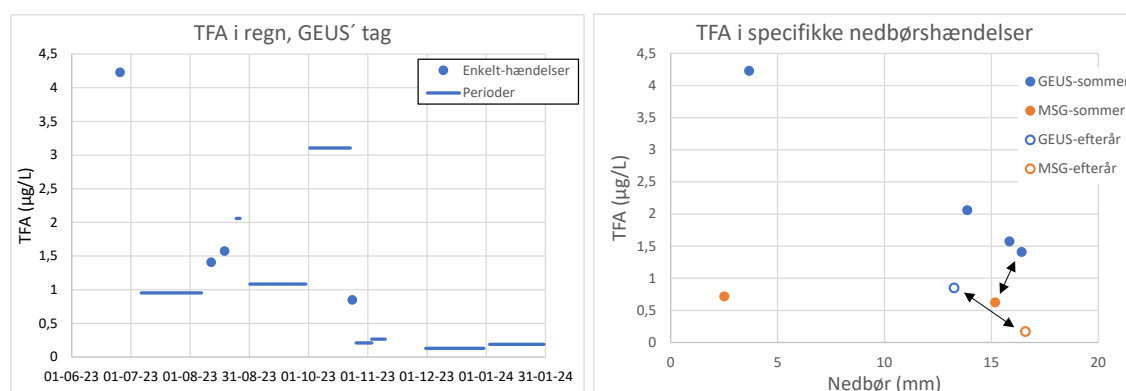
Prøve-nr.	Prøvedato	Nedbørsdato(er)	Lokalitet	Nedbør (mm)	Bemærkning	TFA (µg/L)
N-4	29-06-2023	26. juni	GEUS, København	3,7	Én kraftig byge fra sydvest efter lang tørkeperiode	4,23
N-7	07-08-2023	7. juni til 7. juli	GEUS, København	47,2	Adskillige regnhændelser	0,95
N-9	14-08-2023	12. august	GEUS, København	16,4	Byger over 8 timer, efter våd periode. Byger fra syd/sydvest.	1,41
N-14	22-08-2023	19+20. august	GEUS, København	15,8	Det mest som byger over 8 timer d. 19./20. Byger fra syd/sydvest.	1,57
N-15	30-08-2023	25.-27. august	GEUS, København	13,9	Flere kraftige byger fra syd og sydvest	2,06
N-20	02-10-2023	Hele september	GEUS, København	13,4	Hele september - flere mindre regnhændelser	1,09
N-21	23-10-2023	3 første uger af oktober	GEUS, København	13,4	3 første uger af oktober - flere mindre regnhændelser	3,11
N-23	25-10-2023	24.-25. okt.	GEUS, København	13,2	Ca. 12 timer langt regn-vejr over natten, ca. 8°C	0,85
N-24	03-11-2023	26. okt.-3. nov.	GEUS, København	56,7	Hovedsageligt fra to kraftige regnvejr d. 29. og 31. oktober, men også flere mindre i november	0,21
N-29	10-11-2023	3.-10. nov.	GEUS, København	11,3	Fra flere mindre regnhændelser 3.-10. nov.	0,27
-	03-01-2024	Dec-2023	GEUS, København	>77	Meget regnrig december, kun lidt sne.	0,13

Prøve-nr.	Prøvedato	Nedbørsdato(er)	Lokalitet	Nedbør (mm)	Bemærkning	TFA (µg/L)
-	31-01-2024	Jan-2024	GEUS, Københav	41,8	Mest regn, men også noget sne.	0,19
N-3	19-06-2023	16.+17. juni	Munksøgård, Roskilde	2,5	To korte ret kraftige byger med en dags mellemrum efter lang tørkeperiode. Byger fra nordøst.	0,72
N-8	13-08-2023	12. august	Munksøgård, Roskilde	15,2	Byger over 8 timer, efter våd periode. Byger fra syd/sydvest.	0,62
N-22	25-10-2023	24.-25. okt.	Munksøgård, Roskilde	16,6	Ca. 12 timer langt regnvejr over natten, ca. 8°C	0,17
N-1	13-06-2023	Fra henover foråret 2023.	L3, Tisvilde Hegn	35,0	Stammer fra henover foråret, så data bruges meget forsigtigt	0,89
N-10	22-08-2023	14. juni til 20 august	L3, Tisvilde Hegn	>40	Fra henover sommeren, så data bruges forsigtigt	0,91
N-11	22-08-2023	14. juni til 20 august	L1, Tisvilde Hegn	>40	Fra henover sommeren, så data bruges forsigtigt	0,84
N-16	30-08-2023	25.-27- august	L3, Tisvilde Hegn	>40	Flere kraftige byger fra syd og sydvest	0,77
N-17	30-08-2023	25.-27- august	L1, Tisvilde Hegn	>40	Flere kraftige byger fra syd og sydvest	0,61
N-27	07-11-2023	Fra henover efteråret.	L1, Tisvilde Hegn	>40	Fra henover efteråret, så data bruges forsigtigt	0,53
N-28	07-11-2023	Fra henover efteråret.	L3, Tisvilde Hegn	>40	Fra henover efteråret, så data bruges forsigtigt	1,40
N-2	13-06-2023	Fra henover foråret 2023.	G3, Tisvilde Hegn	35,0	Fra henover foråret - data bruges meget forsigtigt	2,59
N-12	22-08-2023	14. juni til 20 august	G3, Tisvilde Hegn	>40	Fra henover sommeren, så data bruges forsigtigt	3,06
N-13	22-08-2023	14. juni til 20 august	G2, Tisvilde Hegn	>40	Fra henover sommeren, så data bruges forsigtigt	3,90
N-18	30-08-2023	25.-27- august	G3, Tisvilde Hegn	38,8	Flere kraftige byger fra syd og sydvest	1,23
N-19	30-08-2023	25.-27- august	G2, Tisvilde Hegn	38,8	Flere kraftige byger fra syd og sydvest	1,66
N-25	07-11-2023	Fra henover efteråret.	G2, Tisvilde Hegn	>40	Fra henover efteråret, så data bruges forsigtigt	11,6
N-26	07-11-2023	Fra henover efteråret.	G3, Tisvilde Hegn	>40	Fra henover efteråret, så data bruges forsigtigt	3,91

Tidligere nedbørsprøver fra samme opsamlere (analyseret hos Eurofins i april 2021):

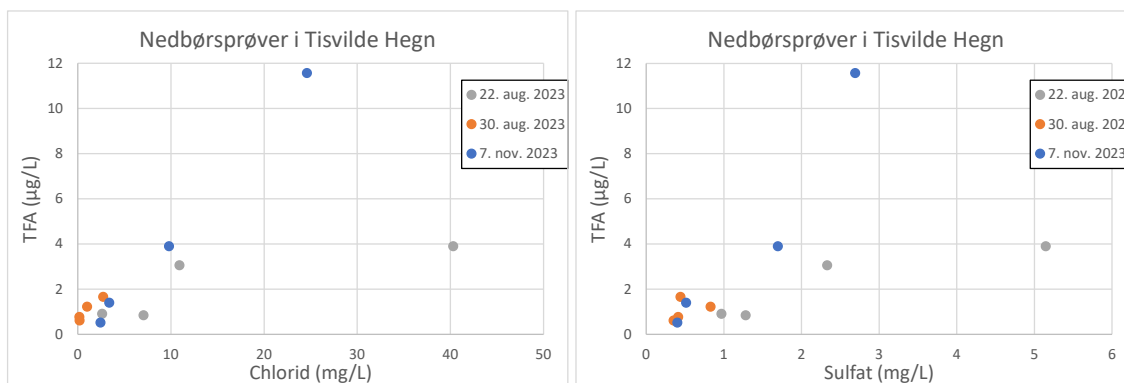
Prøve	Prøvetagningsdato	Opsamlet nedbør (mm)	TFA (µg/L)
GEUS-tag 1	18-03-2021	14,2	0,14
GEUS-tag 2	06-04-2021	4,7	1,9
L1	06-04-2021	10,9	0,75
L3	06-04-2021	10,9	1,4
G2	06-04-2021	1,2	3,8
G3	06-04-2021	2,9	1,5

Der var ingen tydelig trend i koncentration henover den prøvetagne periode (Figur 13, venstre). Den højeste målte koncentration i regnvand fra GEUS' tag var 4,2 µg/L, opsamlet fra én kraftig men kortvarig byge afgivende ca. 4 mm regn d. 26/6 efter en lang tørkeperiode. Den laveste målte koncentration i regnvand fra GEUS' tag var 0,13 µg/L, opsamlet henover en meget våd december. Med den eksisterende viden om dannelsen af TFA i atmosfæren vil et mindre regnvejr i sommerhalvåret efter en tør periode netop formodes at give de højeste koncentrationer i nedbør og regnrige perioder i vinterhalvåret de laveste. Det virker altså plausibelt, at det meste regn, som falder over København, indeholder mellem 0,1 og 4 µg/L. Med den store variation i koncentration over perioden er der ikke tilstrækkeligt med data til at beregne egentlig års- eller sæsongennemsnit for TFA-koncentrationen i nedbør, men over København ser koncentrationen i sommerhalvåret ud til generelt at ligge omkring eller over 1 µg/L og i vinterhalvåret et stykke under 1 µg/L. I Roskilde og Tisvilde Hegn er der kun få målinger, men TFA-koncentrationen i regn kunne se ud til at ligge en del under koncentrationen over det centrale København, måske omkring det halve i sommerhalvåret (Tabel 4 og Figur 13, højre).



Figur 13. Venstre: TFA i nedbør opsamlet på taget af GEUS i København. Højre: TFA i nedbør fra specifikke større eller mindre nedbørshændelser. Pile angiver at der er tale om samme hændelse opsamlet på to lokaliteter. MSG er Munksøgård v. Roskilde.

Ud fra de fire indsamlinger af nedbør i Tisvilde Hegn ser koncentrationen i det opsamlede vand under nåletræer i Tisvilde Hegn (G2 og G3) ud til at ligge omkring 3 gange højere end i selve regnen opsamlet i lysninger i skoven (L1 og L3). Vandet fra G2 ser desuden ud til konsekvent at indeholde højere koncentration af TFA end vandet opsamlet i G3. Fra tidligere mere systematisk indsamling af vand fra de selvsamme nedbørsmålere vides, at der gennemsnitligt opsamles 2-3 gange mere vand i det åbne terræn, sandsynligvis hovedsageligt pga. fordampning af nedbør fra nålene. Dette varierer dog meget efter størrelsen af nedbørshændelserne med kun lille forskel i tilfælde af meget sammenhængende nedbør. At TFA-koncentrationen bl.a. afhænger af en sådan "opkoncentrering" på nåle, understøttes af sammenhængen med chlorid, og i mindre grad sulfat, på de specifikke prøvetagningsdatoer (Figur 14).

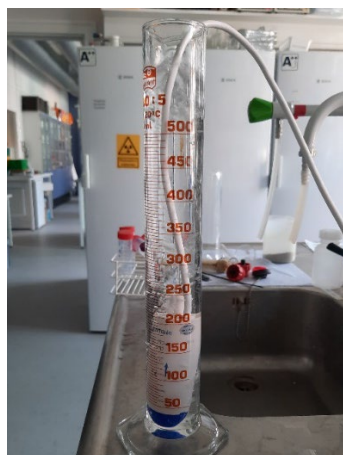


Figur 14. TFA og udvalgte anioner i nedbørsprøver fra Tisvilde Hegn. Opdelt på prøvetagningsdato.

6.2 TFA i ikke-landbrugspåvirket overfladenært grundvand

Der blev udvalgt en række korte grundvandsfiltre til prøvetagning baseret på eksisterende viden om, at grundvandet med meget stor sikkerhed er dannet udelukkende i naturområde (typisk skov og udelukkende sandjord fra jordoverflade til filter) samt viden om vandets alder (Tabel 5). Derudover blev der prøvetaget tre indtag i sekundært sandmagasin med helt ungt vand midt i et stort Kolonihaveområde v. Ballerup, som kan karakteriseres som byområde uden landbrugspåvirkning. Oversigt over prøvetagne indtag ses i Tabel 5. Endelig blev der udtaget en række prøver af terrænnært grundvand (AP-prøver, 1-1,5 m.u.t.) i Asserbo Plantage (del af Tisvilde Hegn) ved hjælp af et simpelt prøvetagningsspyd.

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



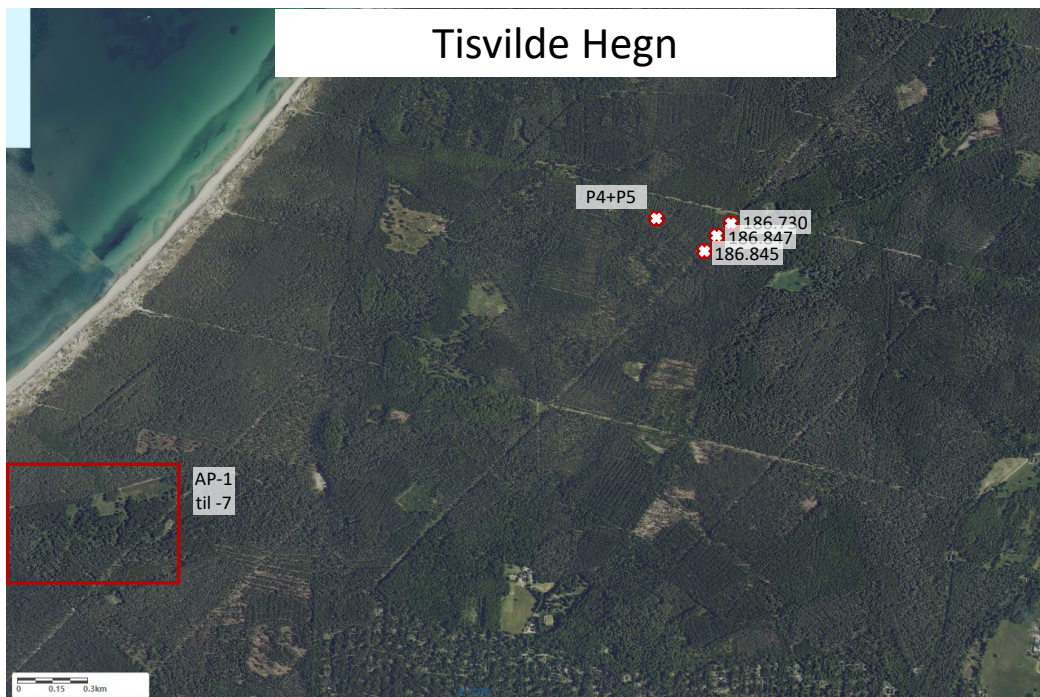
Materialer testet for TFA-afsmittning

- 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

Tabel 5. Permanente grundvandsfiltre prøvetaget for TFA i projektet. TH=Tisvilde Hegn; KO=Kolonihave-område v. HOFORs Kilde XI; VH: Viborg Hedeplantage; NF: Nordre Feldborg plantage; KP=Klosterhede Plantage. CFC-dateringer udført på GEUS i perioden 1998-2007.

Loka- litet	DGU- nr./navn	Filter-dybde (m.u.t.)	Alder (metode)	Alder (år)	Begrundelse	Prøvetaget (2023)
TH	Pejl4	4,95	CFC	<5	Alle data inkl. CHCl_3 peger på skovvand	Juni, november
TH	P4	5,2	CFC	<5	Alle data inkl. CHCl_3 peger på skovvand	Juni, november
TH	P4	6,0	-	-	Alle data inkl. CHCl_3 peger på skovvand	Juni, november
TH	P5	5,2	CFC	<5	Alle data inkl. CHCl_3 peger på skovvand	Juni, november
TH	P5	5,9	-	-	Alle data inkl. CHCl_3 peger på skovvand	Juni, november
TH	186.847	6,5-7,5	CFC	<5	Alle data inkl. CHCl_3 peger på skovvand	Juni
TH	186.845	5-6	CFC	<5	Alle data inkl. CHCl_3 peger på skovvand	Juni
TH	186.730	6,6-7,6	CFC	11	Alle data inkl. CHCl_3 peger på skovvand	Juni
KO	200.5735	6,8-9,8	TriHe	<5	Helt ungt byvand til sammenl. m. skov	Juni, november
KO	200.5733	5,15-10,15	TriHe	<5	Helt ungt byvand til sammenl. m. skov	Juni, november
KO	200.5732	5,9-10,9	TriHe	<5	Helt ungt byvand til sammenl. m. skov	Juni, november
VH	Pejl 1	4,5-5,5	CFC	<5	Alle data inkl. CHCl_3 peger på skovvand	Juni
VH	P1	5,0	CFC	<5	Alle data inkl. CHCl_3 peger på skovvand	Juni
VH	66.1797-1	41-44	CFC	40	Ittfri og negativt redox (-123 mV), så al- der usikker, men i hvert fald ældre end filter 1-3 og formentlig stadig skovvand	Juni
VH	66.1797-2	25-26	CFC	25	Ittfri, men positiv redox, så alder nok OK, i hvert fald ældre end filter 1-3 og stadig skovvand	Juni
VH	66.1797-3	19-20	CFC	<5	Alle data inkl. CHCl_3 peger på skovvand	Juni
VH	66.1797-4	15-16	CFC	<5	Alle data inkl. CHCl_3 peger på skovvand	Juni
VH	66.1797-5	6-7	CFC	<5	Alle data inkl. CHCl_3 peger på skovvand	Juni
NF	65.1521	6,5-7,5	CFC	<5	Alle data inkl. CHCl_3 peger på skovvand	Juni
NF	Pejl 3	4-5	CFC	<5	Alle data inkl. CHCl_3 peger på skovvand	Juni
NF	P3, 5.85m	5,85	CFC	20	Alle data inkl. CHCl_3 peger på skovvand	Juni
KP	63.1052	13-14	CFC	8	Alle data inkl. CHCl_3 peger på skovvand	Juni
KP	63.1051	11,4-12,4	CFC	8	Alle data inkl. CHCl_3 peger på skovvand	Juni
KP	63.1036-3	15-18	CFC	26	Tydeligt skovvand + stor afstand til landbrug ift. dybde u. vandspejl	Juni
KP	63.1036-2	27-30	CFC	(55)	Ittfri og meget reduceret, så alder me- get usikker, men i hvert fald ældre end filter 3 og formentlig stadig skovvand	Juni

Placering af prøvetagningssteder for grundvand i skovområder (inklusive retning for grund-
vandsstrømning, hvis denne er velbeskrevet) ses af kort nedenfor:



N. Feldborg Plantage



Klosterhede Plantage



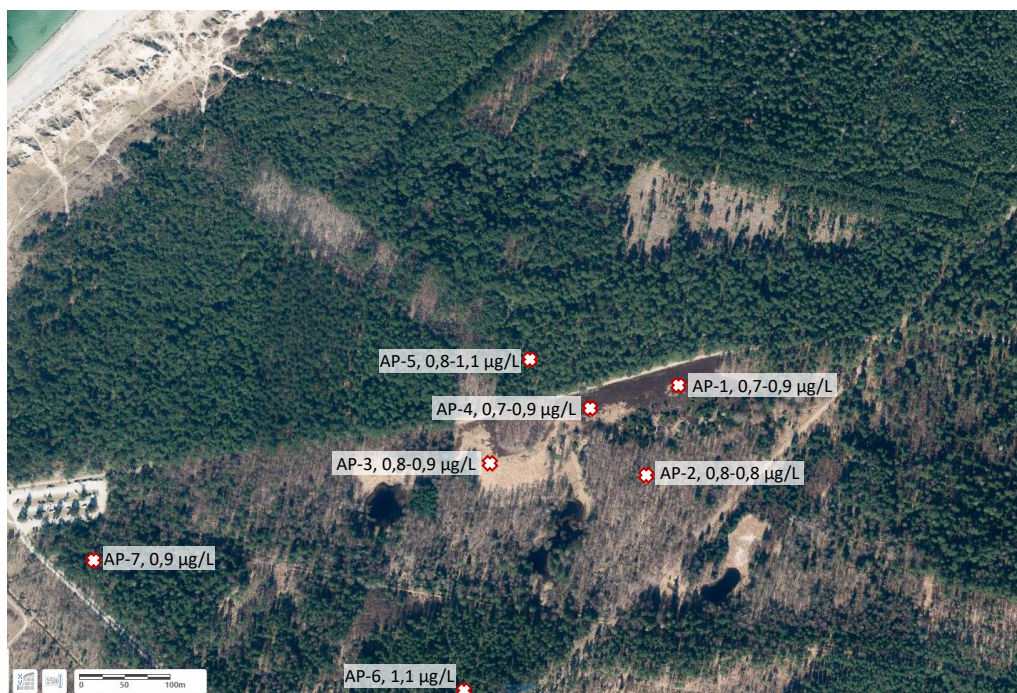
Alle TFA-analyser af grundvand fremgår af Tabel 6.

Tabel 6. TFA-analyser i grundvand. Alle prøver analyseret ved direkte injektion på LC-MS/MS ved hjælp af en Atlantis Premier BEH C18 AX FIT kolonne og med acetonitril og 2 mM ammoniumacetat som mobil-faser. Detektionsgrænse (LOD) var ca. 0,01 µg/L og kvantifikationsgrænse (LOQ) var ca. 0,03 µg/L. O₂ er målt i felten. Øvrige feltparametre, samt anion-koncentrationer i de samme prøver, ses i bilag 2.

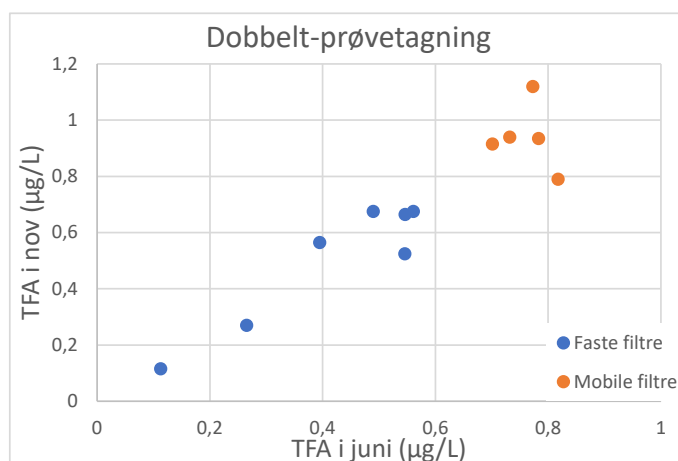
Prøve-nr.	Prøvenavn	Dato	Pejling før prøvetagn. (m.u.t.)	Pumpetype	O ₂ (mg/L)	Bemærkning	TFA (µg/L)
G-1	Pejl 4	13-06-2023	4,9	Lille peristaltisk		Kun få mL ad gangen	0,73
G-2	P4, 5,2	13-06-2023	-	Lille peristaltisk		Blanding af luft/vand	0,27
G-3	P4, 6,0	13-06-2023	-	Lille peristaltisk	10		0,11
G-4	P5, 5,2	13-06-2023	-	Lille peristaltisk	10,2		0,40
G-5	P5, 5,9	13-06-2023	-	Lille peristaltisk	9,18		0,55
G-6	186.847	13-06-2023	4,34	GRUMO-MP1	7,01		0,41
G-7	186.845	13-06-2023	4,31	GRUMO-MP1	11		0,40
G-8	186.730	13-06-2023	5	GRUMO-MP1	9,7		0,37
G-9	AP-1	13-06-2023	1,35	Lille peristaltisk og poreluftspyd	-		0,73
G-10	AP-2	13-06-2023	1,15	Lille peristaltisk og poreluftspyd	0,57	Kraftig lugt af sulfid	0,82
G-11	AP-3	13-06-2023	1,30	Lille peristaltisk og poreluftspyd	0,65	Svag lugt af sulfid	0,78
G-12	AP-4	13-06-2023	1,35	Lille peristaltisk og poreluftspyd	3,2		0,70
G-13	AP-5	13-06-2023	1,45	Lille peristaltisk og poreluftspyd	0,56	Svag lugt af sulfid	0,77
G-14	200.5735	14-06-2023	3,98	Lille Whale med ny PE-slange	0,009		0,49
G-15	200.5733	14-06-2023	4,79	Lille Whale med ny PE-slange	0,1		0,56
G-16	200.5732	14-06-2023	5,08	Lille Whale med ny PE-slange	0,03		0,55
G-17	Pejl 1	27-06-2023	4,26	Stor peristaltisk	10,2		0,24
G-18	P1, 5.0m	27-06-2023		Lille peristaltisk	9,37	Blanding af luft/vand - nær grundvandsspejl?	0,23
G-19	66.1797-1	27-06-2023	4,66	Egen MP1 på spil	0,15		0,011
G-20	66.1797-2	27-06-2023	5,25	Egen MP1 på spil	0,15		0,21
G-21	66.1797-3	27-06-2023	4,02	Egen MP1 på spil	5,58		0,22
G-22	66.1797-4	27-06-2023	4,02	Egen MP1 på spil	7,04		0,21
G-23	66.1797-5	27-06-2023	4,02	Egen MP1 på spil	10,2		0,20
G-24	65.1521	27-06-2023	4,4	GRUMO-MP1	7,1		0,24
G-25	Pejl 3	27-06-2023	3,14	Stor peristaltisk	6,02		0,29
G-26	P3, 5.85m	27-06-2023		Lille peristaltisk	2,42		0,26
G-27	63.1052	28-06-2023	11,12	GRUMO-MP1	10,9		0,36
G-28	63.1051	28-06-2023	8,8	GRUMO-MP1	11,3		0,28

Prøve-nr.	Prøvenavn	Dato	Pejling før prøvetagn. (m.u.t.)	Pumpetype	O ₂ (mg/L)	Bemærkning	TFA (µg/L)
G-29	63.1036-3	28-06-2023	7,1	GRUMO-ukendt (kraftig - SQE?)	2		0,18
G-30	63.1036-2	28-06-2023	10,06	GRUMO-ukendt (kraftig - SQE?)	0,04	Svag lugt af sulfid	0,071
G-31	Felt Blank	27-06-2023					<0,01
G-32	200.5735	06-11-2023	4,03	Lille Whale m. ny PE-slange	0,018	5,5 L/min	0,68
G-33	200.5733	06-11-2023	5,02	Lille Whale m. ny PE-slange	0,012	5,5 L/min	0,68
G-34	200.5732	06-11-2023	5,44	Lille Whale m. ny PE-slange	0,009	5,5 L/min	0,53
G-35	200.5732	06-11-2023	-	Stor peristaltisk	0,33	2 L/min - samtidig 5,5 L/min med whale i bund af boring.	0,48
G-36	200.5732	06-11-2023	-	Lille Whale m. ny PE-slange	0,00	1 L/min fra whale - samtidig 2 L/min med peristaltisk i top af boring.	0,75
G-37	Dræn R2-3	06-11-2023		-		Drænvand – ikke grundv.	1,45
G-38	P4	07-11-2023	5,15	Lille peristaltisk	-	Blanding af luft/vand - nær grundvandsspejl	0,27
G-39	P4	07-11-2023		Lille peristaltisk	10,9		0,12
G-40	P5	07-11-2023		Lille peristaltisk	10,5		0,57
G-41	P5	07-11-2023		Lille peristaltisk	9,84		0,67
G-42	AP-1	07-11-2023	1,35	Lille peristaltisk og poreluftspyd	1,37		0,94
G-43	AP-2	07-11-2023	1,15	Lille peristaltisk og poreluftspyd	0,24	Kraftig lugt af sulfid	0,79
G-44	AP-3	07-11-2023	1,30	Lille peristaltisk og poreluftspyd	0,1	Kraftig lugt af sulfid	0,94
G-45	AP-4	07-11-2023	1,35	Lille peristaltisk og poreluftspyd	0,27		0,92
G-46	AP-5	07-11-2023	1,45	Lille peristaltisk og poreluftspyd	0,12	Svag lugt af sulfid	1,12
G-47	AP-6	07-11-2023	1,00	Lille peristaltisk og poreluftspyd	0,18	Svag lugt af sulfid	1,29
G-48	AP-6	07-11-2023	1,50	Lille peristaltisk og poreluftspyd	0,13	Kraftig lugt af sulfid	0,85
G-49	AP-7	07-11-2023	1,55	Lille peristaltisk og poreluftspyd	0,18	Svag lugt af sulfid	0,89
G-50	Felt Blank	07-11-2023					<0,01

TFA-koncentrationen i de prøvetagne permanente grundvandsfiltre lå fra omkring detektionsgrænsen på 0,01 µg/L i den dybeste prøve fra Viborg Hedeplantage til ca. 0,7 µg/L i et par af filtrene i Tisvilde Hegn og i kolonihaveområdet (Tabel 6). I AP-prøverne udtaget med mobilt filter helt tæt på terræn, lå koncentrationen lidt højere, omkring 1 µg/L (Figur 15). For filtre, som blev prøvetaget både i juni og nov. 2023 var der meget lille variation i koncentration over tid, selv for AP-prøverne, hvor det vil være umuligt at ramme nøjagtig samme position (Figur 16).

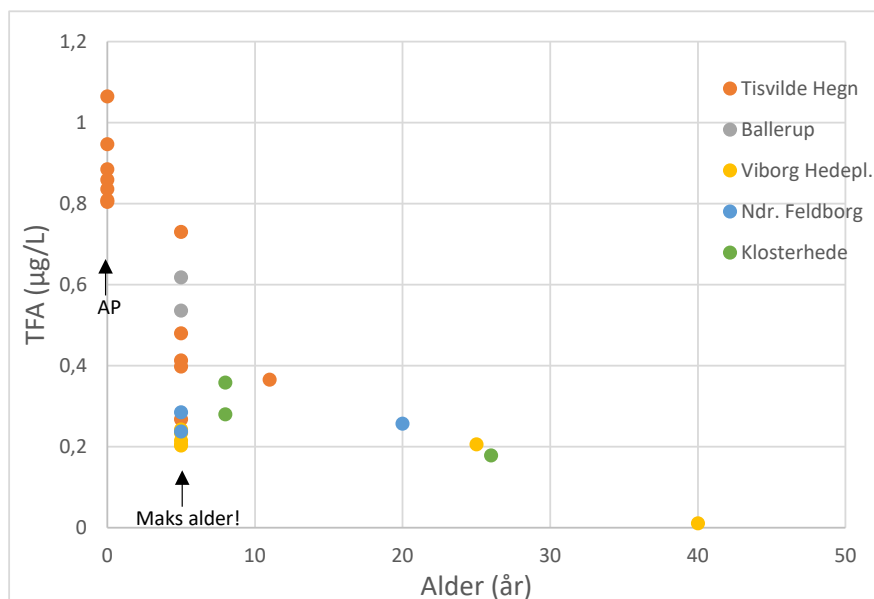


Figur 15. Placering af AP-prøver (meget terrænnært grundvand) udtaget med prøvetagningsspyd. AP-1 til -5 blev prøvetaget to gange (juni og november) og de angivne TFA-koncentrationer er angivet med juni-prøven først. AP-6 og -7 blev kun prøvetaget i november.



Figur 16. TFA-koncentration i hhv. juni og november for de indtag/positioner, som blev prøvetaget to gange.

For de indtag, som er dateret med tracer (Tabel 5), kunne det godt ligne en tendens, at jo yngre vandet er, desto højere er koncentrationen af TFA (Figur 17). Det meste af variationen i koncentration ses dog også inden for det helt unge vand, så dette kan ikke konkluderes med sikkerhed. Det ser dog ud til, at for grundvand dannet inden for de sidste ca. 10 år må forventes en koncentration på mindst 0,2 µg/L alene stammende fra atmosfærisk deposition.



Figur 17. Sammenhæng mellem TFA og tracerdateret alder i de prøvetagne indtag. En alder på 5 år betyder maksimalt 5 år (minimums-detekteringsgrænse for tracer-metoderne). Bemærk at for AP-prøverne udtaget med mobile filtre, er alderen estimeret til nul år, da de er udtaget lige under grundvandsspejl i ca. 1 m dybde, men alderen er ikke bestemt med tracer.

6.3 Konklusion på projektets egne TFA-analyser

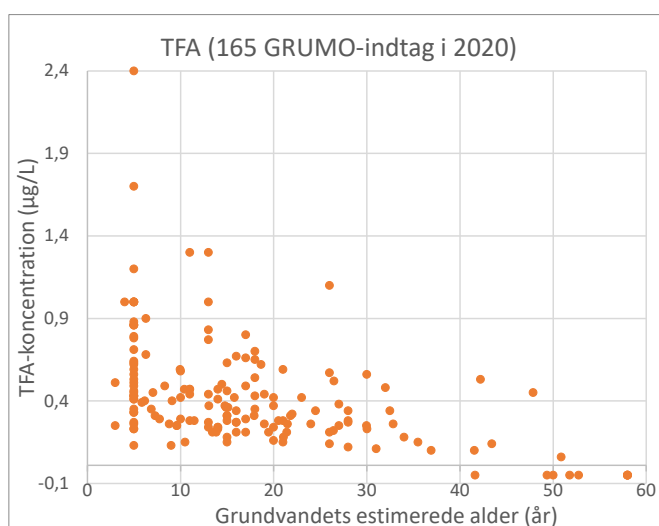
For grundvand dannet inden for de sidste ca. 10 år må forventes en koncentration på mellem 0,2 og 1 µg/L alene stammende fra atmosfærisk deposition. Dette stemmer rimeligt overens med koncentrationer i regnvand, dog måske lidt lavere, end det kunne forventes ud fra nedbørsmålingerne. Særligt ser TFA-koncentrationen i grundvand dannet under nåleskov ud til at være lavere end, hvad der umiddelbart afsættes i form af gennemdryp fra træerne, omend dette er usikkert, da antallet af nedbørsprøver fra skovområdet er meget begrænset, og helt manglende for vinterperioden. Hvis forskellen er reel, ville optag i vegetation muligvis være en forklaring, men en del af den optagne TFA burde komme tilbage til jordmiljøet via døde nåle. Nedbrydning eller sorption af TFA ville være andre forklaringer, men er dog ikke mekanismer, som understøttes af den tilgængelige viden om stoffets opførsel i jordmiljøet.

7. TFA i dansk grundvand – data fra Jupiterdatabasen

7.1 GRUMO

I 2020 blev der i forbindelse med en pesticidescreening af 247 GRUMO-indtag fundet TFA over detektionsgrænsen på 0,05 µg/l i de 219 af indtagene. I 2021 og 2022 er kun et enkelt indtag analyseret for TFA (genfinding af fund i et indtag fra 2020-screeningen), og der er således ikke tilføjet viden om udbredelsen af TFA i GRUMO-boringer siden 2020, men i 2023 analyseres for TFA i en lang række GRUMO-boringer, dog desværre med en detektionsgrænse på 0,25 µg/L i mange af prøverne på grund af matrix-udfordringer i det kommercielle laboratorium, som har analyseopgaven. Der er troværdige grundvandsdateringer for 554 GRUMO-indtag (dateret enten med $^3\text{H}/^3\text{He}$ -metoden (i indtag med alle vandtyper) eller med CFC-metoden (i indtag med iltholdigt vand) (Thorling et al., 2021). I 2020 blev TFA analyseret med en detektionsgrænse på 0,05 µg/L i 165 af disse indtag og fundet i de 156, hvilket giver en mulighed for at se eventuelle tendenser for koncentrationer i forhold grundvandets alder (Figur 18). Det fremgår, at jo yngre vandet er, desto højere koncentrationer kan der findes af TFA. Middel- og median-koncentration i grundvand, som er dateret til yngre end 15 år, (hhv. 0,55 og 0,45 µg/L, $n=84$) er således betragteligt højere end tilsvarende værdier for vand dateret til 15-30 år (hhv. 0,37 og 0,31 µg/L, $n=58$), som igen ser ud til at være højere end i vand som er dateret til at være 30-45 år gammelt (hhv. 0,24 og 0,18 µg/L, $n=15$). Dog med det forbehold, at der er få indtag som er analyseret for TFA, som er dateret til mere end ca. 30 år.

En sådan sammenhæng kunne godt stemme overens med, at TFA stammer fra diffus atmosfærisk deposition, da denne, som beskrevet i kapitel 5, ser ud til at være steget betydeligt gennem de seneste 30-40 år. Koncentrationerne i en del indtag med yngre vand ligger dog noget over de niveauer, som i gennemsnit er målt i regnvand og i ungt grundvand uden potentielle lokale kilder (se afsnit 5.1 og kapitel 6). Dette indikerer, at der også er andre mere lokale kilder til TFA, fx nedbrydning af stoffer, der indeholder en C-CF₃-gruppe, herunder pesticider.

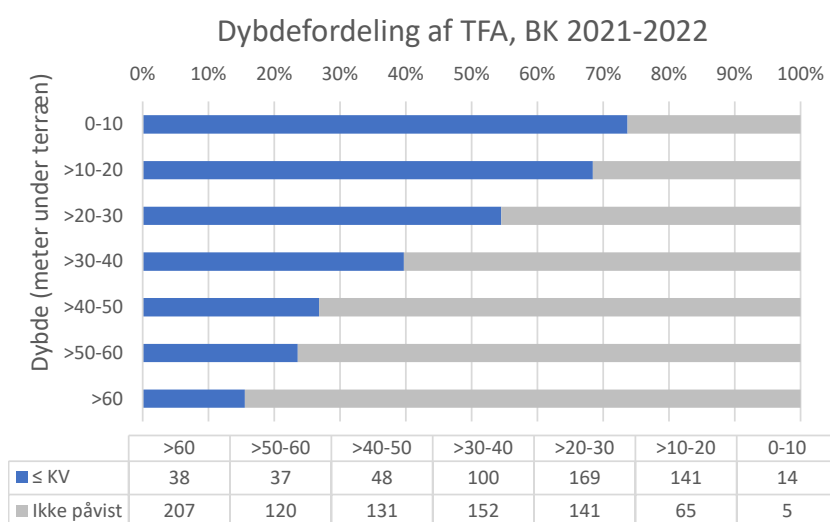


Figur 18. Koncentration af TFA i GRUMO-indtag prøvetaget i 2020, hvor grundvandet er dateret med enten $^3\text{H}/^3\text{He}$ -metoden (i indtag med alle vandtyper) eller med CFC-metoden (i indtag med iltholdigt vand). Negative værdier afspejler prøver, hvor koncentrationen lå under detektionsgrænsen på 0,05 µg/L.

7.2 Vandforsyningsboringer

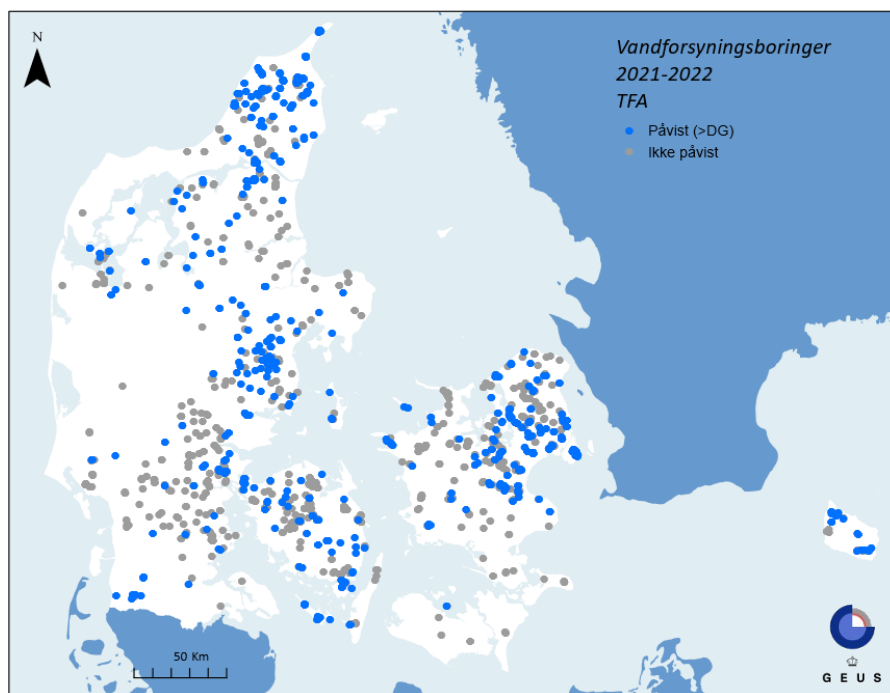
Mange vandforsyninger begyndte at analysere for TFA efter de mange fund i GRUMO-boringer i 2020. I forlængelse heraf blev TFA optaget i Drikkevandsbekendtgørelsen med en kravværdi på 9 µg/L. I alt er 1456 drikkevandsindtag blevet undersøgt i 2021+2022 og TFA-koncentrationen lå over detektionsgrænsen (på typisk 0,05 µg/L) i de 591, svarende til 41 %. Den højeste målte koncentration var 4,0 µg/L og i kun fire indtag blev målt mere end 1 µg/L. Der var således ingen fund over den nuværende kravværdi.

Figur 19 viser dybdefordelingen af TFA i vandforsyningsboringer. Fundandelen aftager tydeligt med dybden, hvilket igen passer med en stigende generel TFA-belastning af grundvandet over de seneste årtier.



Figur 19. Dybdefordeling af drikkevandsboringer, der er analyseret for TFA i perioden 2021-2022. Indtagene er opdelt i to koncentrationsintervaller: ≤ KV på 9 µg/L, eller ikke påvist (under detektionsgrænsen). Dybden angiver afstanden fra terræn til overkanten af indtaget. Tabellen under figuren angiver antal undersøgte boringer i de forskellige indtagsdybder opdelt efter koncentrationsintervaller

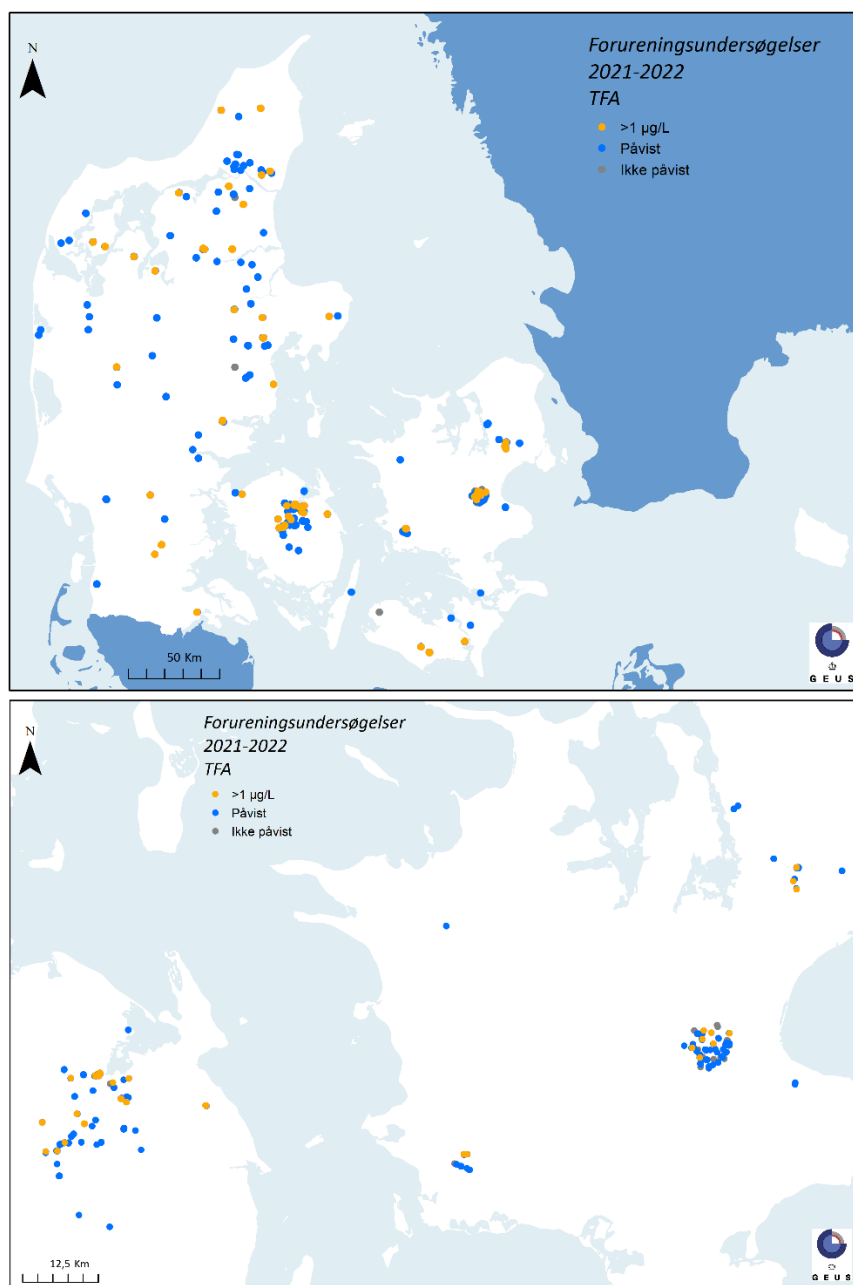
Figur 20 viser den geografiske fordeling af analyser og fund for TFA i boringskontrollen i 2021-2022. Der er en del områder, særligt i Vestjylland og på Lolland-Falster, hvor antallet af boringer analyseret for TFA er meget lavt, mens fundene generelt ligger spredt ud over alle de områder, hvor der er blevet analyseret for TFA. Dog er der relativt få fund i Sydøstjylland, hvor vandet ofte indvindes i dybe begravede dale under tykke lerlag og det indvundne vand dermed må formodes at have en højere alder end f.eks. på Sjælland eller i Vendsyssel.



Figur 20. Forekomst af TFA i indtag til almen vandforsyning i 2021-2022. Blå markerer fund under kravværdien. Grå markerer intet målbart TFA (<DG). De højeste koncentrationer er afbildet øverst.

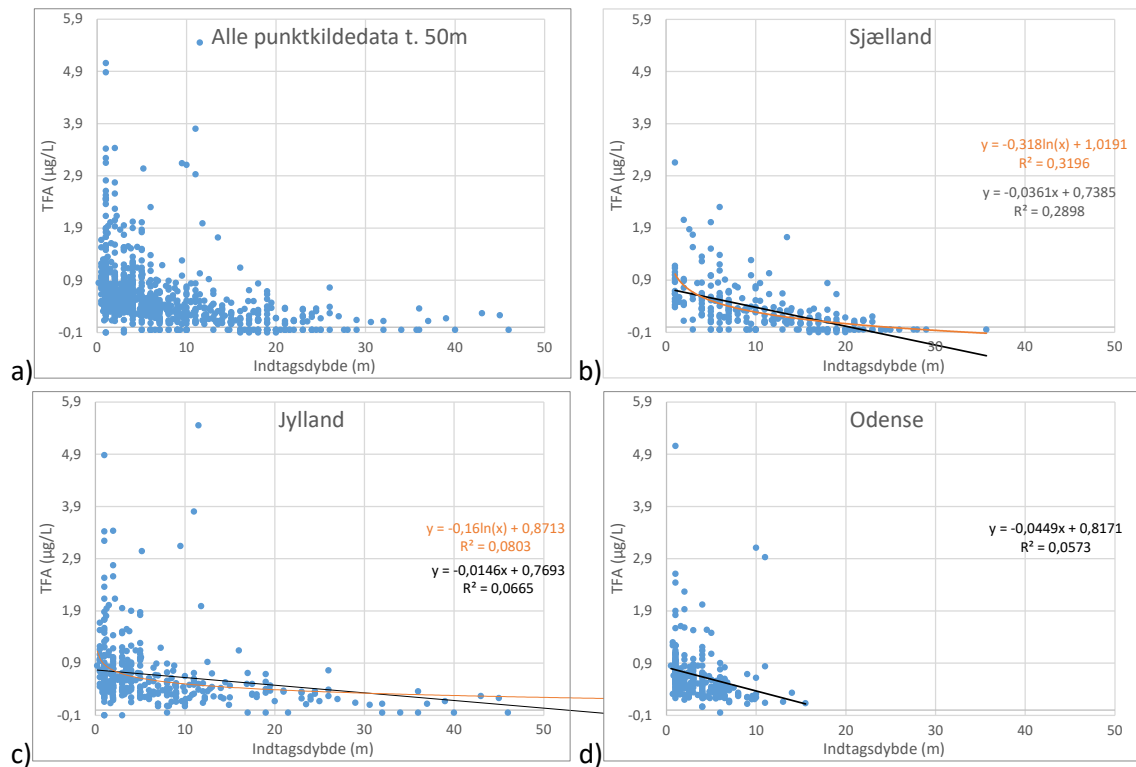
7.3 Øvrige boringer

I 2021 og 2022 blev der indberettet 989 TFA-analyser i grundvand, prøvetaget i forbindelse med forureningsundersøgelser (Figur 21). Koncentrationen af TFA lå over detektionsgrænsen i 90% af analyserne. Koncentrationen af TFA lå over 1 µg/L i 12% af prøverne, hvilket er noget højere end i både GRUMO- og vandforsyningsboringer. Der var også enkelte analyser, som viste TFA > 3 µg/L. Dette indikerer, at TFA i nogle tilfælde er relateret til punktkilder, sandsynligvis i relation til pesticider.



Figur 21. 989 TFA-analyser i grundvand foretaget 2021-2022 i forbindelse med forureningsundersøgelser. Nederst er zoomet ind, så de mange analyser omkring Odense og i et område midtvejs mellem Køge og Ringsted bedre kan skelnes.

Også i forureningsundersøgelserne ses dog en tydelig sammenhæng mellem koncentration og dybde (og dermed forventeligt med alder), Figur 22. Dét kunne tolkes, som at en stor del af TFA-fundene i forureningsundersøgelserne skyldes diffus (atmosfærisk?) forurening, som altså ser ud til at ligge omkring 0,5-1,0 µg/L i det helt terrænnære grundvand.



Figur 22. TFA-analyser indrapporteret til Jupiter-databasen i forbindelse med forureningsundersøgelser udført i 2021-2022. Punkter under 0 µg/L er analyser under detektionsgrænsen, med detektionsgrænsen angivet som negativt tal. a) Hele landet, dog minus enkelte prøver fra indtag dybere end 50 m, hvor TFA ikke blev fundet. b)-d) data opdelt på hhv. Sjælland, Jylland og Odense Kommune.

7.4 Konklusion på TFA-data i Jupiterdatabasen

Trods forskelligartede datatyper peger analyser fra både GRUMO-, vandforsynings- og undersøgelses-boringer på det samme billede; nemlig at TFA er ekstremt udbredt i terrænnært grundvand og at koncentrationen af TFA er højest i det yngste grundvand. I de kommende år må koncentrationen af TFA således forventes at være stigende i det vand, som indvindes til drikkevand. Det gælder sandsynligvis både i områder, hvor der indvindes forholdsvis terrænnært og i områder, der indvinder fra dybereliggende magasiner.

For alle datatyper gælder, at der ser ud til at være en del fejlmålinger, så enkelt-værdier for TFA skal tolkes med varsomhed. Der er sandsynligvis både tale om afsmitning ved prøvetagning og/eller i laboratoriet og usikkerhed på selve analysen, der er kendt for at være særdeles vanskelig.

8. TFA i udvalgte kildepladser til HOFOR, Novafos og FORS

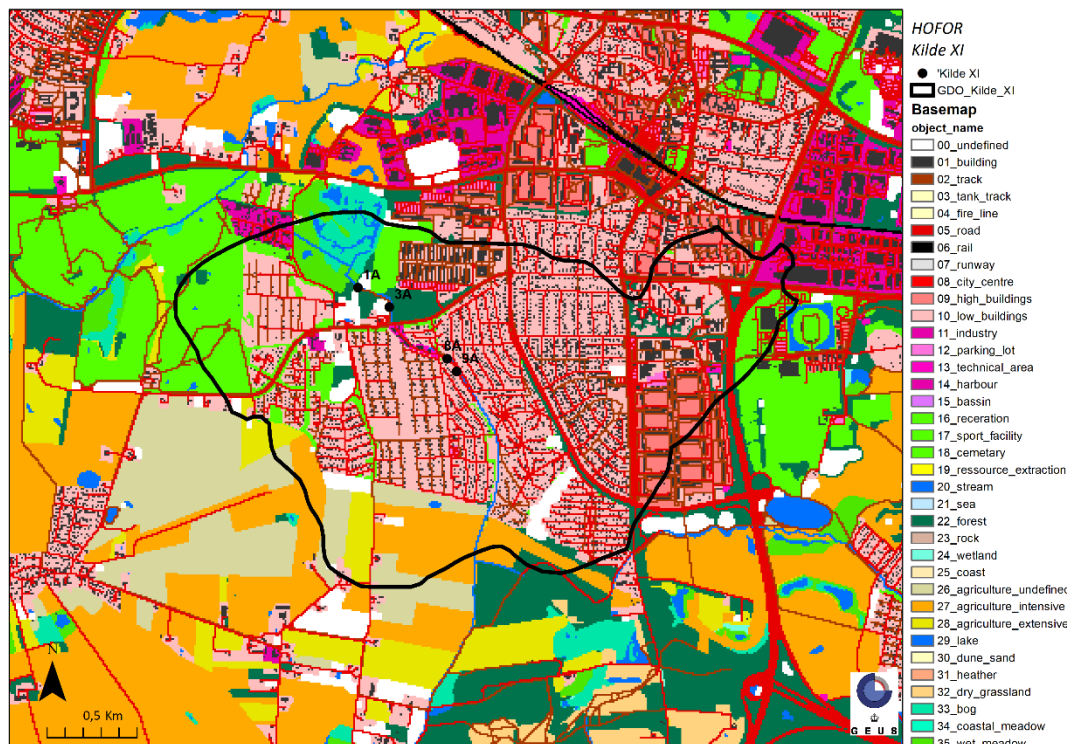
Hver af de tre forsyninger har udvalgt to kildepladser til nærmere granskning og sammenligning med landsdata (Tabel 7).

Tabel 7. Udvalgte kildepladser og udvælgelseskriterie. Galopbanen og Ermelunden ligger meget nær hinanden og kan betragtes som én Kildeplads. TFA-koncentration samt andre relevante parametre for de enkelte boringer ses i Tabel 8.

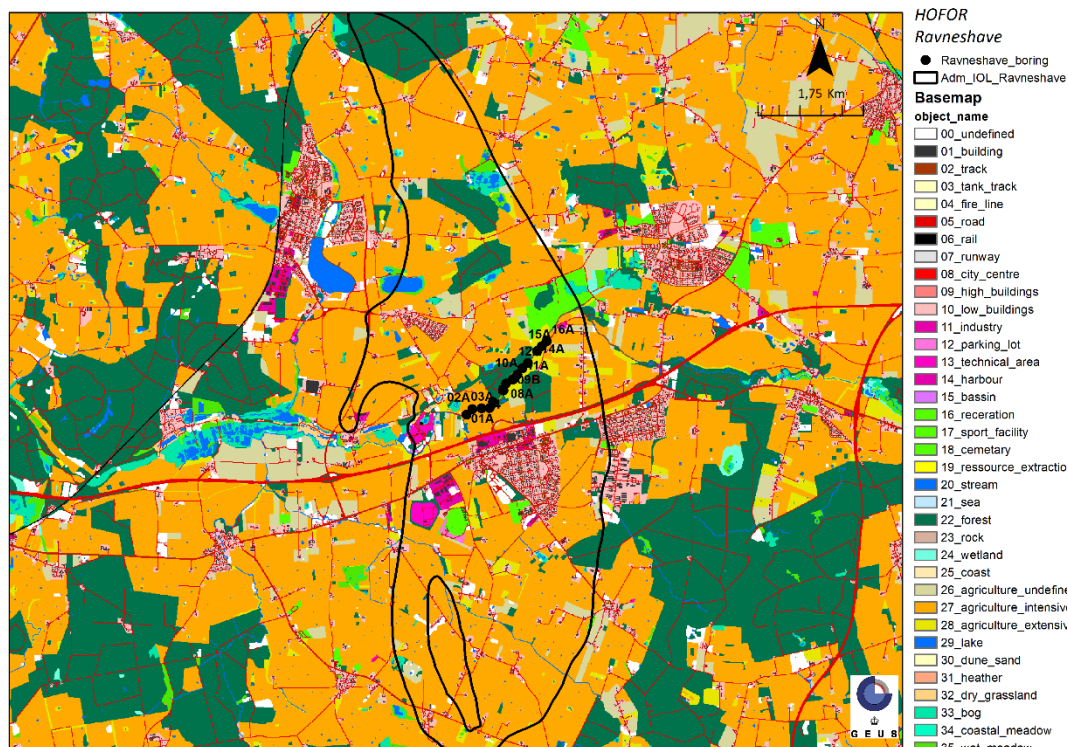
Forsyning	Kildeplads	Antal boringer	Forsyningsselskabets kriterie for udvælgelse
HOFOR	Kilde XI	4 (2 aktive)	Eksempel på en kildeplads i byområde med TFA i samlevand (0,15-0,16 µg/L).
HOFOR	Ravneshave	15	Eksempel på en kildeplads i landområde med høj TFA i samlevand (0,45-0,64 µg/L i fire analyser).
Novafos	Marbæk	2	Eksempel på kildeplads i landbrugsområde, hvor der er fund af TFA, samt flere andre miljøfremmede stoffer.
Novafos	Galopbanen	3	Bynær kildeplads, med skov uden landbrug. Fund af TFA, samt flere andre miljøfremmede stoffer.
Novafos	Ermelunden	14	Bynær kildeplads, med skov, deponi uden landbrug. Fund af TFA i enkelt boringer, samt flere andre miljøfremmede stoffer.
FORS	Ørbæk	10	Fund af TFA, samt flere andre miljøfremmede stoffer
FORS	Borrevejle	4	Fund af TFA, samt flere andre miljøfremmede stoffer

De beregnede grundvandsdannende oplande for de syv kildepladser, som modtaget af de enkelte forsyningsselskaber, ses indtegnet nedenfor. Fire af oplandene er fuldstændig domineret af landbrug (Ravneshave, Ørbæk, Borrevejle og Marbæk), ét kildeplads-opland er fuldstændig domineret af bebyggelse, særligt kolonihaver og tæt/lav bebyggelse (Kilde XI), og to kildeplads-oplande er en blanding af hhv. bebyggelse domineret af parcelhuse og naturområde/hestevæddeløbsbane (Ermelunden og Galopbanen).

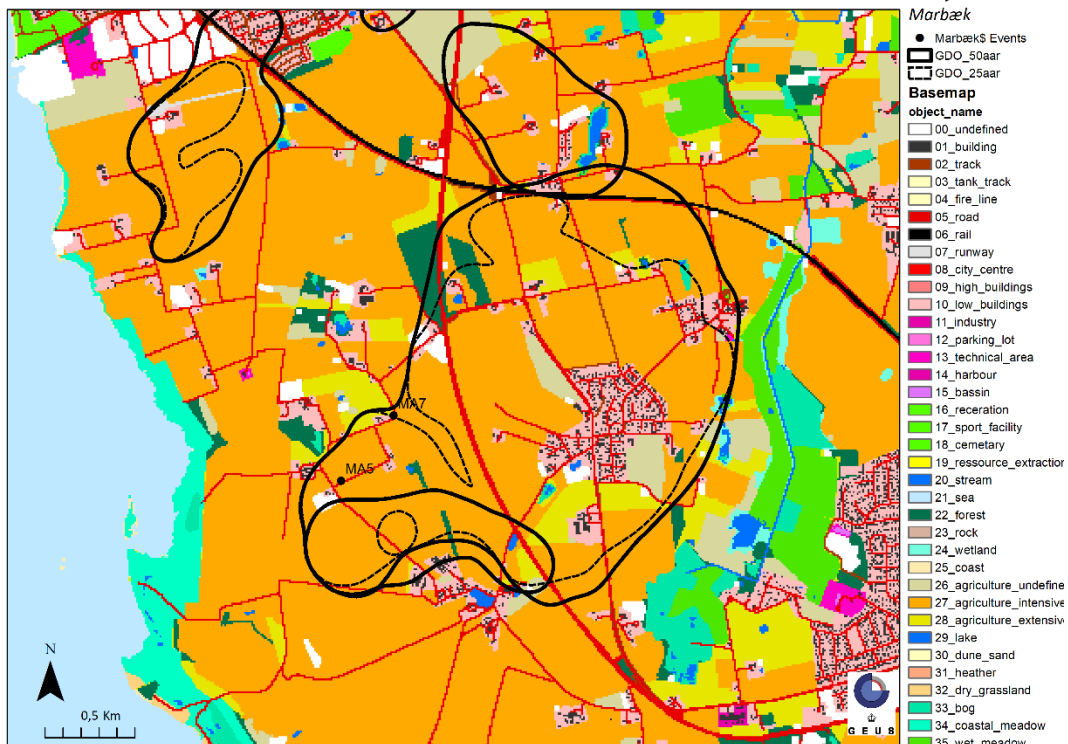
HOFOR, Kilde XI:



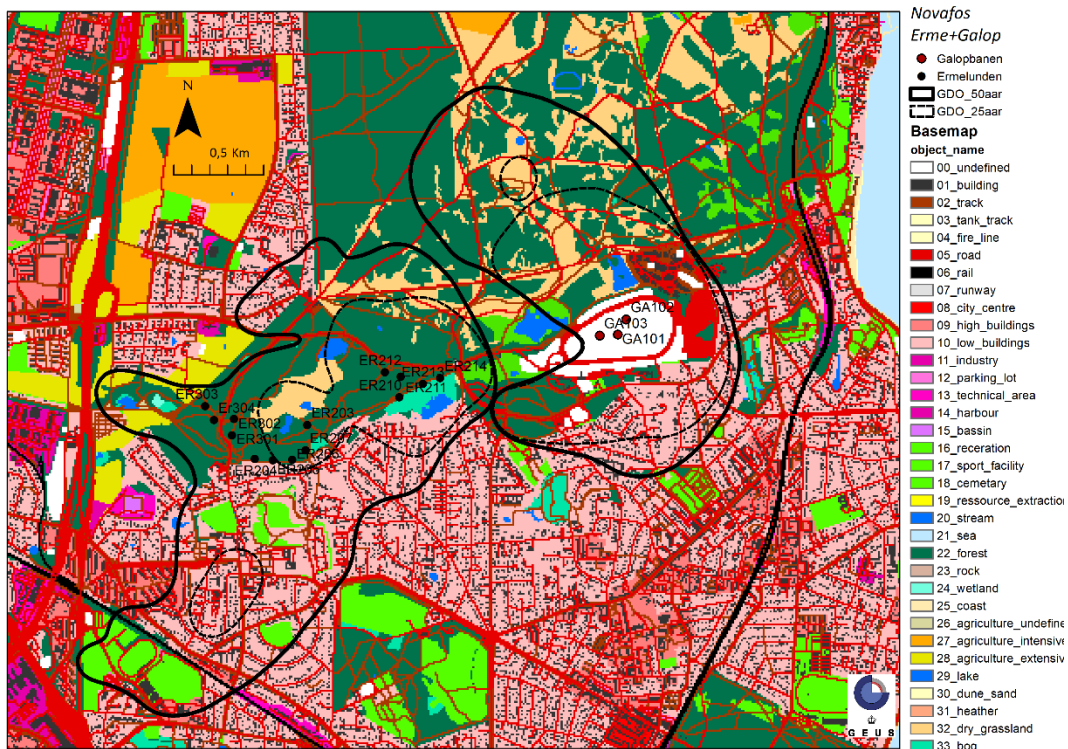
HOFOR, Ravneshave:



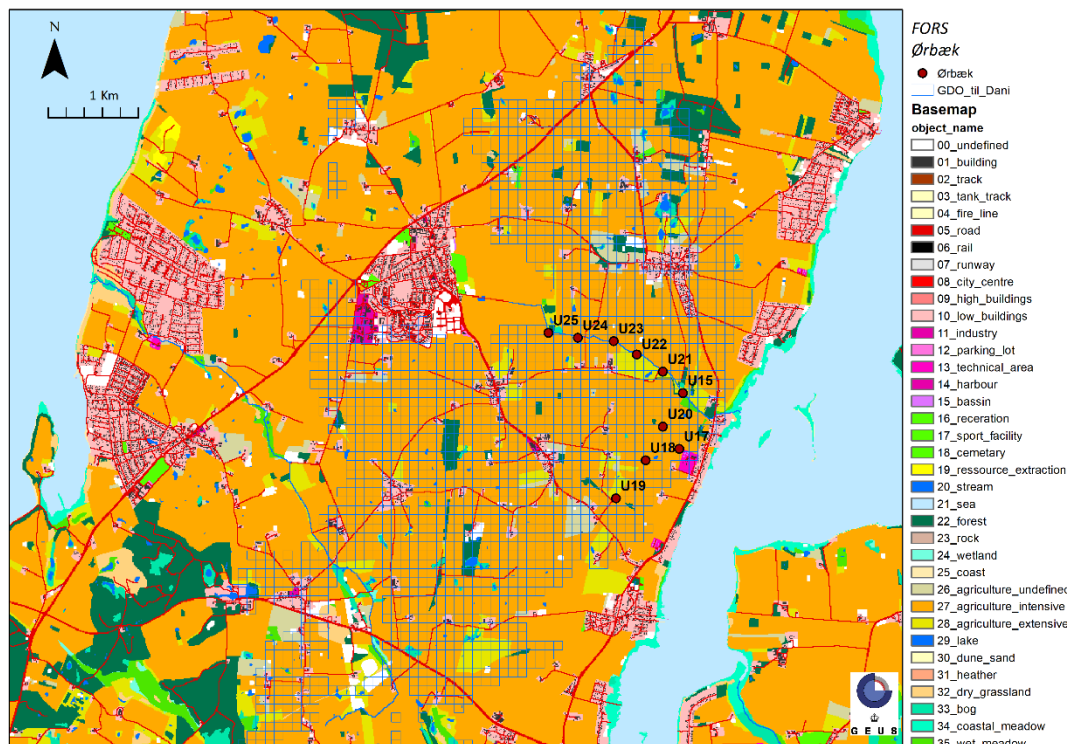
Novafos, Marbæk:



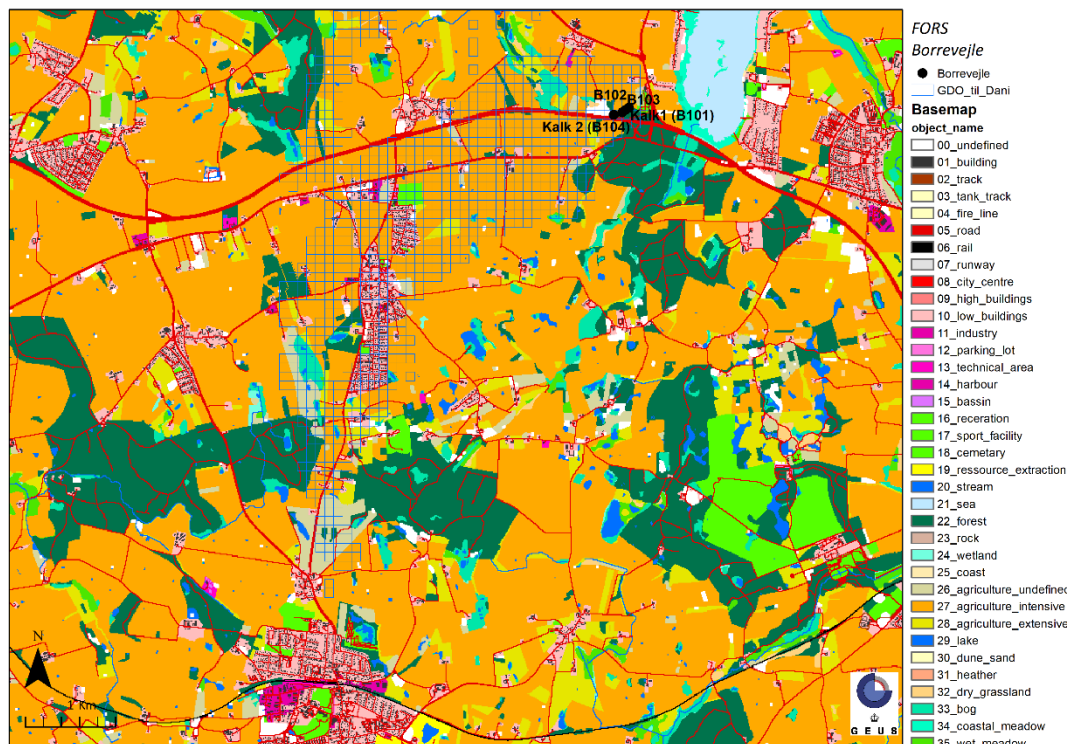
Novafos, Ermelunden+Galopbanen:



FORS, Ørbæk:



FORS, Borrevejle:



Tabel 8. TFA-koncentration samt andre relevante parametre for de enkelte boringer. Den overordnede lithologi i indtagsdybden er oplistet ovenfra og ned og som indrapporteret i Jupiter-databasen. I tabellen skelnes ikke mellem forskellige typer kalk-aflejringer.

Kilde-plads	Boring	DGU-nr.	Filter-top (m.u.t.)	Filter-bund (m.u.t.)	Lithologi i indtag	TFA (µg/L) (median)	TFA-kommentar	Vand- type	Andre MFS
Kilde XI	1A	200.4915	20,15	120	Kalk	0,04	Én analyse (2023)	C	BAM, DMS
Kilde XI	3A	200.4916	21	70	Kalk	0,19	Én analyse (2023)	C	BAM, DMS
Kilde XI	8A	200.3870	15,6	44	Kalk	0,15	Én analyse (2022)	C	BAM, DMS
Kilde XI	9A	200.3871	15	76	Kalk	0,12	Én analyse (2022)	C	BAM, DMS
Ravnesh.	01A	212.1171	12,2	49,5	Kalk	0,84	Én analyse (2023)	C	DPC, Hexazinon, BAM, m.fl.
Ravnesh.	02A	212.1015	15,2	30,2	Palæocæn silt, kalk	0,68	Én analyse (2023)	C	DMS, DPC, BAM m.fl.
Ravnesh.	03A	212.992	12,7	30,2	Grønsand, kalk	0,45	Én analyse (2023)	C	DMS, DPC, BAM, R471811 m.fl.
Ravnesh.	4	212.474	11,5	15,5	Kalk	0,14	Én analyse (2023)	C	DMS
Ravnesh.	5	212.672	18	24	Kalk	0,34	Én analyse (2023)	X	R471811, DPC, DMS, chloro- acetanilider
Ravnesh.	07A	212.1164	39	55	Kalk	0,83	Én analyse (2023)	C	R471811, hexa- zinon, DPC m.fl.
Ravnesh.	08A	212.1165	12,7	29,5	Kalk	0,61	Én analyse (2023)	Y	DPC, R471811, DMS, hexazinon
Ravnesh.	09A	212.1020	15	53	Kalk	0,58	Én analyse (2023)	Y	R471811, DPC, DMS
Ravnesh.	09B	212.1345	13,7	52,7	Kalk	0,49	Én analyse (2023)	Y	R471811, DPC, DMS
Ravnesh.	10A	212.1166	16,7	30	Kalk	0,27	Én analyse (2023)	C	DPC, BAM
Ravnesh.	11A	212.1167	20,6	30	Kalk	0,47	Én analyse (2023)	C	DPC, BAM, he- xazinon
Ravnesh.	12A	212.1168	18,3	30	Kalk	0,32	Én analyse (2023)	C	R471811, BAM, DPC, DMS
Ravnesh.	14A	212.1344	21,4	35	Kalk	0,33	Én analyse (2023)	C	DPC, BAM
Ravnesh.	15A	212.1170	16	35	Kalk	0,39	Én analyse (2023)	C	R471811, DMS
Ravnesh.	16A	212.1343	19,7	27,7	Kalk	0,36	Én analyse (2023)	C	R471811, DPC, MCP, dimeta- chlor ESA
Marbæk	MA5	199.946	17,3	38,7	Kalk	0,28	0,21 (2021) 0,35 (2022)	X	1,2,4-trz, DMS
Marbæk	MA7	199.947	16,8	36,8	Kalk	0,24	0,15 (2021) 0,33 (2022)	X	DMS
Galopb.	GA101	201.3741	17,9	36	Grus/sand	0,27	0,11 (2021) 0,42 (2022)	C	DMS
Galopb.	GA102	201.3740	28,4	43,8	Grus/sand, Kalk	0,21	Én analyse (2021), senere analyser har DG 0,25	C	-
Galopb.	GA103	201.3739	33	46	Grus/sand, Kalk	0,33	0,07 (2021) 0,58 (2022)	C	-
Ermelun.	ER203	201.1446	62,6	65,6	Kalk	0,08	Én detektion (2021), to analy- ser har DG 0,25	C	BAM, DMS, chloroacetanili- der

Kilde-plads	Boring	DGU-nr.	Filter-top (m.u.t.)	Filter-bund (m.u.t.)	Lithologi i indtag	TFA (µg/L) (median)	TFA-kommentar	Vand-type	Andre MFS
Ermelun.	ER204	201.1445	55	70	Kalk	0	To analyser hhv. DG 0,05 og 0,25	C	DMS
Ermelun.	ER205	201.1486	50	67	Kalk	0	To analyser hhv. DG 0,05 og 0,25	C	DMS, chloroacetanilider
Ermelun.	ER206	201.3675	50	80	Kalk	0	Tre analyser hhv. DG 0,05 og 0,25	C	BAM, DMS, chloroacetanilider
Ermelun.	ER207	201.3682	46	68	Kalk	0	To analyser hhv. DG 0,05 og 0,25	C	DMS
Ermelun.	ER210	201.3678	45,75	50,2	Kalk	0,06	Én detektion (2021), senere har DG 0,25	C	1,2,4-trz, DMS, chloroacetanilider
Ermelun.	ER211	201.3679	40	55	Kalk	0,24	0,08 (2021) 0,39 (2022) + <0,25 (2022)	C	1,2,4-trz, DMS, chloroacetanilider
Ermelun.	ER212	201.3680	40	60	Kalk	0,05	Én detektion (2021), senere har DG 0,25	C	DMS
Ermelun.	ER213	201.3681	45	72	Kalk	0,24	0,06 (2021) 0,42 (2022) + <0,25 (2022)	C	1,2,4-trz, DMS, chloroacetanilider
Ermelun.	ER214	201.3636	37,1	80	Kalk	0,1	Én detektion (2021), senere analyse har DG 0,25	C	DMS, chloroacetanilider
Ermelun.	ER301	201.3763	73,9	105	Kalk	0	Fire analyser hhv. DG 0,05 og 0,25	C	BAM, DMS
Ermelun.	ER302	201.3770	75,9	120,5	Kalk	0	Tre analyser hhv. DG 0,05 og 0,25	B	BAM, DMS
Ermelun.	ER303	201.3771	79,5	124	Kalk	<0,25	To analyser med DG 0,25	C	-
Ermelun.	Er304	201.3773	80,8	135,5	Kalk	0	To analyser hhv. DG 0,05 og 0,25	C	BAM
Ørbæk	U15	199.388	19	37	Kalk, mergel, kalk	0,17	Fire analyser, 0,14-0,19	C	DMS, CGA369873 (fra dimethachlor)
Ørbæk	U17	199.631	17	38,5	Kalk, mergel, kalk	0,1	2023. To ældre analyser <0,05.	C	-
Ørbæk	U18	199.642	19	29	Kalk	0,24	2023. To ældre analyser <0,05.	C	DPC
Ørbæk	U19	199.1296	27	54	Kalk, mergel, sand, kalk	0,23	2023. To ældre analyser <0,3	C	4-CPP
Ørbæk	U20	199.731	19	44	Kalk, mergel, kalk	0,05	Tre prøver. <0,05 til 0,09 µg/L.	C	-
Ørbæk	U21	199.741	13,5	42	Kalk, mergel, kalk	0,10	Fire prøver (2021, 2022, 2023x2), to med fund	C	-
Ørbæk	U22	199.742	12,6	39	Kalk, mergel, kalk	0,089	Fire prøver (2021, 2022, 2023x2), to med fund	C	DPC

Kilde-plads	Boring	DGU-nr.	Filter-top (m.u.t.)	Filter-bund (m.u.t.)	Lithologi i indtag	TFA (µg/L) (median)	TFA-kommentar	Vand-type	Andre MFS
Ørbæk	U23	199.732	17	36	Kalk	0,22	Tre fund (0,17-0,27)	C	DPC
Ørbæk	U24	199.743	13	43	Sand, mergel, kalk	0,18	2023. To ældre på <0,05 hhv <0,3	C	DMS
Ørbæk	U25	199.744	14,9	39	Kalk	0,17	Fire analyser, <0,05-0,12	C	DMS, DPC
Borrev.	B102	206.935	18,5	32,5	Sand,	0,07	To fund (2021, 2023)	C	DMS
Borrev.	B103	206.936	18	34	Sand, grus	0,09	Tre analyser (0,085-0,22)	C	DMS, DCP, 4-CPP
Borrev.	B101	206.2739	42	50	Silt, kalk, mergel	0	To analyser hhv. <0,02 og <0,05	C	-
Borrev.	B104	206.2796	42	55	Kalk	0	Tre analyser hhv. <0,02, <0,05 og <0,1	C	-

Kilde XI har lange indtag placeret i kalk, men flowlog viser, at det meste vand strømmer ind i toppen af kalken på denne kildeplads og at det indvundne vand er ret ungt. Koncentrationen af TFA i indvindingsboringerne varierer fra 0,04 til 0,19 µg/L, hvilket derfor formodentlig passer fint med diffust atmosfærisk input som primærkilde. Ud fra de målte TFA-koncentrationer i det sekundære sandmagasin over indvindingsboringerne (0,5-0,7 µg/L, Tabel 6) må koncentrationen af TFA forventes at være stigende på kildepladsen.

Ravneshave Kildeplads har mange indtag, og de fleste er placeret i den øverste del af kalken. HOFOR har vurderet, at der indvindes en blanding af ungt og gammelt vand på kildepladsen, hvilket passer med, at flere af indtagene har blandingsvand (vandtype x og y). De målte TFA-koncentrationer (0,14-0,83 µg/L, de fleste >0,3 µg/L) virker således ret højt for en ren atmosfærisk kilde. Den mest oplagte lokale kilde er nedbrydning af C-CF₃-pesticider, hvilket stemmer fint overens med, at langt størstedelen af oplandet til kildepladsen er intensivt landbrug og de mange fund af andre pesticidstoffer med landbrugsmæssig oprindelse, f.eks. DPC og hezaxinon.

Marbæk kildeplads har ca. 20 m lange filtre placeret i den øverste del af kalkmagasinet. Tritium-Helium-datering af to nabo-indtag indikerede en alder på ca. 35 år, mens forskellige modeller har indikeret gennemsnitlige grundvands-opholdstider på 15-50 år før indvinding (Frederiksen *et al.*, 2023). De målte TFA-koncentrationer på 0,2-0,3 µg/L kan således godt primært stamme fra diffust atmosfærisk input, men koncentrationen ligger i den høje ende af, hvad der ville forventes, og det er muligt, at der også er et input fra f.eks. nedbrydning af pesticider, da langt størstedelen af oplandet til kildepladsen er intensivt landbrug.

Galopbanen og Ermelunden Kildepladser indvinder en blanding af vand, som er dannet under byområde (hovedsageligt parcelhuskvarter) og under naturområde (Jægersborg Dyrehave). NovafoS har ikke oplyst om forventede aldre på det indvundne vand, men indtagene på Galopbanen er noget mere terrænnære end på Ermelunden. Dét stemmer fint overens med de målte TFA-koncentrationer, som, trods stor variation fra analyse til analyse, ser ud til at ligge

højere i Galopbanens indtag (ca. 0,3 µg/L) end i Ermelundens (fra under detektionsgrænse (varierende fra 0,05-0,25 µg/L) i de dybeste indtag til ca. 0,1-0,2 µg/L i nogle af de mere terrænnære). Den målte TFA er således sandsynligvis stammende fra diffus atmosfærisk deposition. Der er målt forskellige pesticid- (biocid-) nedbrydningsprodukter i de fleste indtag, så der må i alle indtag være indslag af vand, som er yngre end ca. 50 år. Der må derfor forventes at være målbar TFA fra diffus atmosfærisk deposition i de fleste indtag inden for en kortere årrække.

Ørbæk Kildeplads har mange indtag, alle med forholdsvis terrænnær filtertop, men mange med lange filtre, >25 m og med en del variation i den geologi, som der indvindes fra. TFA-koncentrationen varierer også en del, fra <0,05 µg/L til ca. 0,2 µg/L. Der er spor (lave koncentrationer) af landbrugspesticider i flere af borerne, men ikke i alle. Det tyder således alt i alt på, at der indvindes vand af meget forskellig alder på Kildepladsen, og de fundne koncentrationer kunne fint skyldes diffust atmosfærisk input, på trods af dominansen af intensivt landbrug i det grundvandsdannende opland. En påvirkning fra nedbrydning af C-CF₃-pesticider kan omvendt heller ikke udelukkes.

Borrevejle Kildeplads har fire indtag, to filtersætninger forholdsvis terrænnært i sandmagasin og to placeret noget dybere i kalkmagasin. Der er målbart, men lavt, TFA-indhold på ca. 0,1 µg/L i sandmagasinet men ikke målbar TFA i kalkmagasinet. Der er tilsvarende fundet pesticider i de to borer i sandmagasinet, men ikke i de to i kalkmagasinet. Det vand, der indvindes fra kalkmagasinet, er altså sandsynligvis ret gammelt. De fundne TFA-koncentrationer i sandmagasinet kunne fint skyldes diffust atmosfærisk input, på trods af dominansen af intensivt landbrug i det grundvandsdannende opland. En påvirkning fra nedbrydning af C-CF₃-pesticider kan omvendt heller ikke udelukkes, men den skulle i så fald være ca. lige stor på de to borer placeret i sandmagasinet, da koncentrationen af TFA er ca. det samme og da vandet, der indvindes fra de to borer, må forventes at have nogenlunde samme alder og dermed samme atmosfæriske TFA-input.

8.1 Konklusion på nærmere analyse af udvalgte kildepladser

På de fleste af kildepladserne er koncentrationen af TFA mindre end det er observeret for terrænnært grundvand i skovområder og atmosfærisk deposition kunne fint være den primære kilde til TFA. Der må således forventes stigende TFA-koncentration på disse kildepladser fremover. På i hvert fald én af de kildepladser, hvor intensivt landbrug dominerer i oplandet, ser der ud til at være yderligere kilder til TFA, med nedbrydning af C-CF₃-pesticider som mest sandsynlige kilde.

9. Referencer

- Adlunger, K., J.M. Anke, and G. Bachem. 2021. Reducing the input of chemicals into waters: tri-fluoroacetate (TFA) as a persistent and mobile substance with many sources. (november). <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/>.
- Ag, B. 2022. Bayer AG. Grants Regist. 2023 (1107): 202–203. doi: 10.1057/978-1-349-96053-8_531.
- Alexandrino, D. A. M., Ribeiro, I., Pinto, L. M., Cambra, R., Oliveira, R. S., Pereira, F., & Carvalho, M. F. (2018). Biodegradation of mono-, di- and trifluoroacetate by microbial cultures with different origins. *New Biotechnology*, 43, 23–29.
- Bayer AG. 2021. Summary of the fate and behaviour in the environment. Fluopyram SC500 (500 g/L). Section 9: Fate and behaviour in the environment.
- Benesch, J.A., and M.S. Gustin. 2002. Uptake of trifluoroacetate by *Pinus ponderosa* via atmospheric pathway. *Atmos. Environ.* 36(7): 1233–1235. doi: 10.1016/S1352-2310(01)00562-3.
- Berg, M., S.R. Müller, J. Mühlemann, A. Wiedmer, and R.P. Schwarzenbach. 2000. Concentrations and Mass Fluxes of Chloroacetic Acids and Trifluoroacetic Acid in Rain and Natural Waters in Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 34(13): 2675–2683. doi: 10.1021/es990855f.
- Berger, T.W., S.L. Tartowski, and G.E. Likens. 1997. Trifluoroacetate retention in a northern hardwood forest soil. *Environ. Sci. Technol.* 31(7): 1916–1921. doi: 10.1021/es960667e.
- Björnsdotter, M.K., L.W.Y. Yeung, A. Kärrman, and I.E. Jogsten. 2022. Mass Balance of Per-fluoroalkyl Acids, Including Trifluoroacetic Acid, in a Freshwater Lake. *Environ. Sci. Technol.* 56(1): 251–259. doi: 10.1021/acs.est.1c04472.
- Boutonnet, J.C., P. Bingham, D. Calamari, C. de Rooij, J. Franklin, T. Kawano, J.-M. Libre, A. McCulloch, G. Malinverno, J.M. Odom, G.M. Rusch, K. Smythe, I. Sobolev, R. Thompson, and J.M. Tiedje. 1999. Environmental Risk Assessment of Trifluoroacetic Acid. *Hum. Ecol. Risk Assess. An Int. J.* 5(1): 59–124. doi: 10.1080/10807039991289644.
- Cahill, T.M. 2022. Increases in Trifluoroacetate Concentrations in Surface Waters over Two Decades. *Environ. Sci. Technol.* 56(13): 9428–9434. doi: 10.1021/acs.est.2c01826.
- Cui, J., J. Guo, Z. Zhai, and J. Zhang. 2019. The contribution of fluoropolymer thermolysis to trifluoroacetic acid (TFA) in environmental media. *Chemosphere* 222: 637–644. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.174.
- David, L.M., M. Barth, L. Höglund-Isaksson, P. Purohit, G.J.M. Velders, S. Glaser, and A.R. Ravishankara. 2021. Trifluoroacetic acid deposition from emissions of HFO-1234yf in India, China, and the Middle East. *Atmos. Chem. Phys.* 21(19): 14833–14849. doi: 10.5194/acp-21-14833-2021.
- Davis, M.J.B., M.G. Evich, S.M. Goodrow, and J.W. Washington. 2023. Environmental Fate of Cl-PFPEAs: Accumulation of Novel and Legacy Perfluoroalkyl Compounds in Real-World

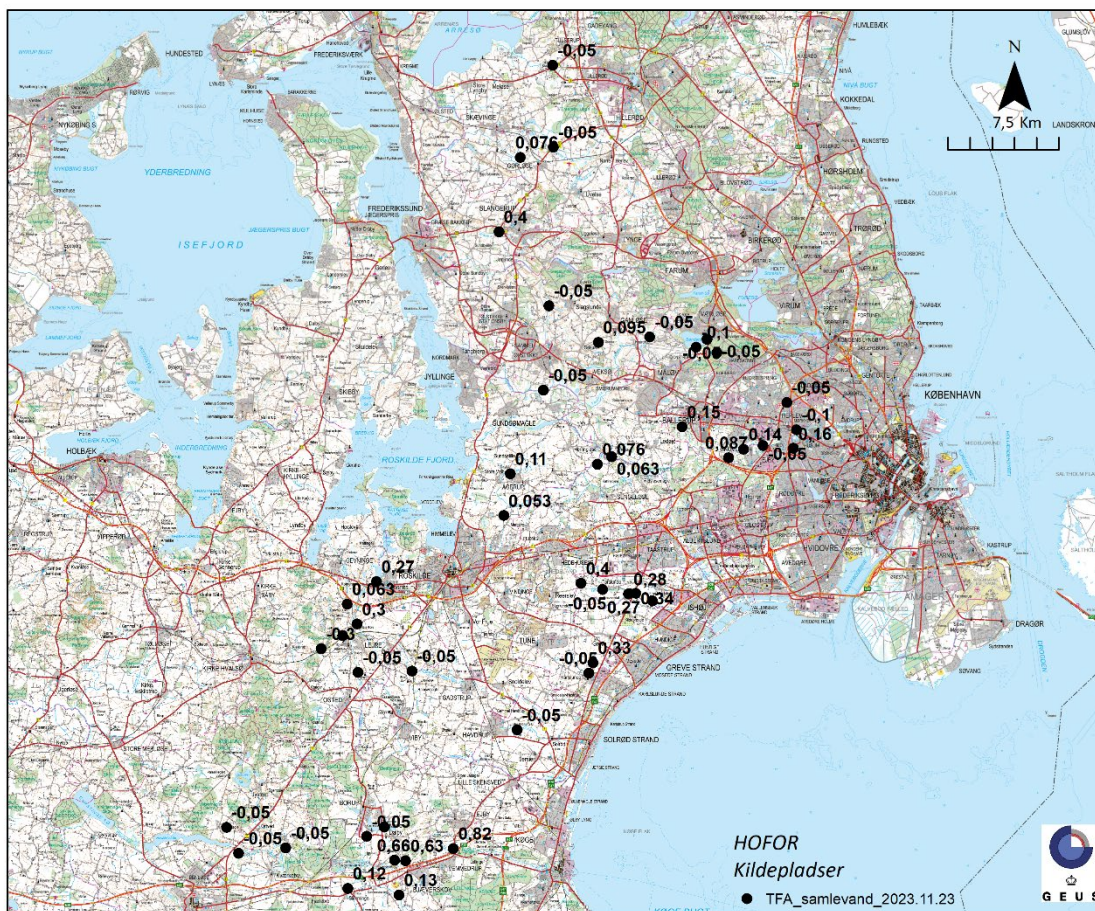
- Vegetation and Subsoils. *Environ. Sci. Technol.* 57(24): 8994–9004. doi: 10.1021/acs.est.3c00665.
- Direktiver. 2020. Europa-Parlamentets Og Rådets Direktiv (Eu) 2020/2184. 2019(november 1998): 1–62.
- Dorgerloh, U., R. Becker, and M. Kaiser. 2019. Evidence for the formation of difluoroacetic acid in chlorofluorocarbon-contaminated ground water. *Molecules* 24(6). doi: 10.3390/molecules24061039.
- ECHA, 2023; Annex to Annex XV on PFAS ban
- EFSA, 2009a. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance haloxyfop-P (haloxyfop-R). *EFSA J.* 7(11). doi: 10.2903/j.efsa.2009.1348.
- EFSA, 2014; Reasoned opinion on the setting of MRLs for saflufenacil in various crops, considering the risk related to the metabolite trifluoroacetic acid (TFA), *EFSA Journal* 2014;12(2):3585
- EFSA. 2017a. Flufenacet vol. 1. Draft Renewal Assessment Report prepared according to the Commission Regulation (EU) N° 1107/2009.
- EFSA. 2017b. Updated peer review of the pesticide risk assessment of the active substance flurtamone. *EFSA J.* 15(8): 4976. doi: 10.2903/j.efsa.2017.4976.
- Ellis, D.A., S.A. Mabury, J.W. Martin, and D.C.G. Muir. 2001. Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment. *Nature* 412(6844): 321–324. doi: 10.1038/35085548.
- Ellis, D.A., J.W. Martin, D.C.G. Muir, and S.A. Mabury. 2000. Development of an ¹⁹F NMR method for the analysis of fluorinated acids in environmental water samples. *Anal. Chem.* 72(4): 726–731. doi: 10.1021/ac9910280.
- EURL, 2017. Residues of DFA and TFA in Samples of Plant Origin. Version 1 (last update: 5.06.2017). EU Reference Laboratory for Pesticides Requiring Single Residue Methods.
- Frank, H., A. Klein, and D. Renschen. 1996. Environmental trifluoroacetate. *Nature* 382(6586): 34. doi: 10.1038/382034a0.
- Frank, H., E.H. Christoph, O. Holm-Hansen, and J.L. Bullister. 2002. Trifluoroacetate in ocean waters. *Environ. Sci. Technol.* 36(1): 12–15. doi: 10.1021/es0101532.
- Frederiksen, M., K. Mosthaf, A.B. Bøllingtoft, C.N. Albers, B.S.B. Christensen, M. Christophersen, N. Tuxen, P. Tüchsen, L. Clausen, G.A.S. Janniche, and P.L. Bjerg. 2023. Predicting the impact and duration of persistent and mobile organic compounds in groundwater systems using a contaminant mass discharge approach. *J. Environ. Manage.* 348.
- Freeling, F., D. Behringer, F. Heydel, M. Scheurer, T.A. Ternes, and K. Nödler. 2020. Trifluoroacetate in Precipitation: Deriving a Benchmark Data Set. *Environ. Sci. Technol.* 54(18): 11210–11219. doi: 10.1021/acs.est.0c02910.
- Freeling, F., and M.K. Björnsdotter. 2023. Assessing the environmental occurrence of the anthropogenic contaminant trifluoroacetic acid (TFA). *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 41: 100807. doi: 10.1016/j.cogsc.2023.100807.

- Freeling, F., M. Scheurer, J. Koschorreck, G. Hoffmann, T.A. Ternes, and K. Nödler. 2022. Levels and Temporal Trends of Trifluoroacetate (TFA) in Archived Plants: Evidence for Increasing Emissions of Gaseous TFA Precursors over the Last Decades. *Environ. Sci. Technol. Lett.* doi: 10.1021/acs.estlett.2c00164.
- Holland, R., M.A.H. Khan, I. Driscoll, R. Chhantyal-Pun, R.G. Derwent, C.A. Taatjes, A.J. Orr-Ewing, C.J. Percival, and D.E. Shallcross. 2021. Investigation of the Production of Trifluoroacetic Acid from Two Halocarbons, HFC-134a and HFO-1234yf and Its Fates Using a Global Three-Dimensional Chemical Transport Model. *ACS Earth Sp. Chem.* 5(4): 849–857. doi: 10.1021/acsearthspacechem.0c00355.
- Johnsen AR, Henriksen T, Bollmann UE, Albers CN. 2024. TriFluPest - Trifluoreddikesyre (TFA) fra pesticider. Bekæmpelsesmiddelforskning nr. ##. Forventes publiceret af Miljøstyrelsen ultimo 2024.
- Jordan, A., and H. Frank. 1999. Trifluoroacetate in the environment. Evidence for sources other than HFC/HCFCs. *Environ. Sci. Technol.* 33(4): 522–527. doi: 10.1021/es980674y.
- Joudan, S., A.O. De Silva, and C.J. Young. 2021. Insufficient evidence for the existence of natural trifluoroacetic acid. *Environ. Sci. Process. Impacts* 23(11): 1641–1649. doi: 10.1039/d1em00306b.
- Lanuv – Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen. 2020. ECHO-Stoffbericht Trifluoracetat (TFA) https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/analytik/pdf/ECHO_Update_Trifluoracetat_2020_Final.pdf.
- Martin, J.W., S.A. Mabury, C.S. Wong, F. Noventa, K.R. Solomon, M. Alaee, and D.C.G. Muir. 2003. Airborne haloacetic acids. *Environ. Sci. Technol.* 37(13): 2889–2897. doi: 10.1021/es026345u.
- Miljø- og Fødevarerministeriet, 2021. BEK nr 1110 af 30/05/2021, Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg (drikkevandsbekendtgørelsen).
- Montzka, S.A., and G.J.M. Velders. 2003. WMO Chapter 2 - Hydrofluorocarbons (HFCs).
- Neuwald, I.J., D. Hübner, H.L. Wiegand, V. Valkov, U. Borchers, K. Nödler, M. Scheurer, S.E. Hale, H.P.H. Arp, and D. Zahn. 2021. Ultra-Short-Chain PFASs in the Sources of German Drinking Water: Prevalent, Overlooked, Difficult to Remove, and Unregulated. *Environ. Sci. Technol.* doi: 10.1021/acs.est.1c07949.
- Nielsen, O.J., B.F. Scott, C. Spencer, T.J. Wallington, and J.C. Ball. 2001. Trifluoroacetic acid in ancient freshwater. *Atmos. Environ.* 35(16): 2799–2801. doi: 10.1016/S1352-2310(01)00148-0.
- Pickard, H.M., A.S. Criscitiello, D. Persaud, C. Spencer, D.C.G. Muir, I. Lehnher, M.J. Sharp, A.O. De Silva, and C.J. Young. 2020. Ice Core Record of Persistent Short-Chain Fluorinated Alkyl Acids: Evidence of the Impact From Global Environmental Regulations. *Geophys. Res. Lett.* 47(10). doi: 10.1029/2020GL087535.
- Pike, K.A., P.L. Edmiston, J.J. Morrison, and J.A. Faust. 2021. Correlation Analysis of Perfluoroalkyl Substances in Regional U.S. Precipitation Events. *Water Res.* 190. doi: 10.1016/j.watres.2020.116685.

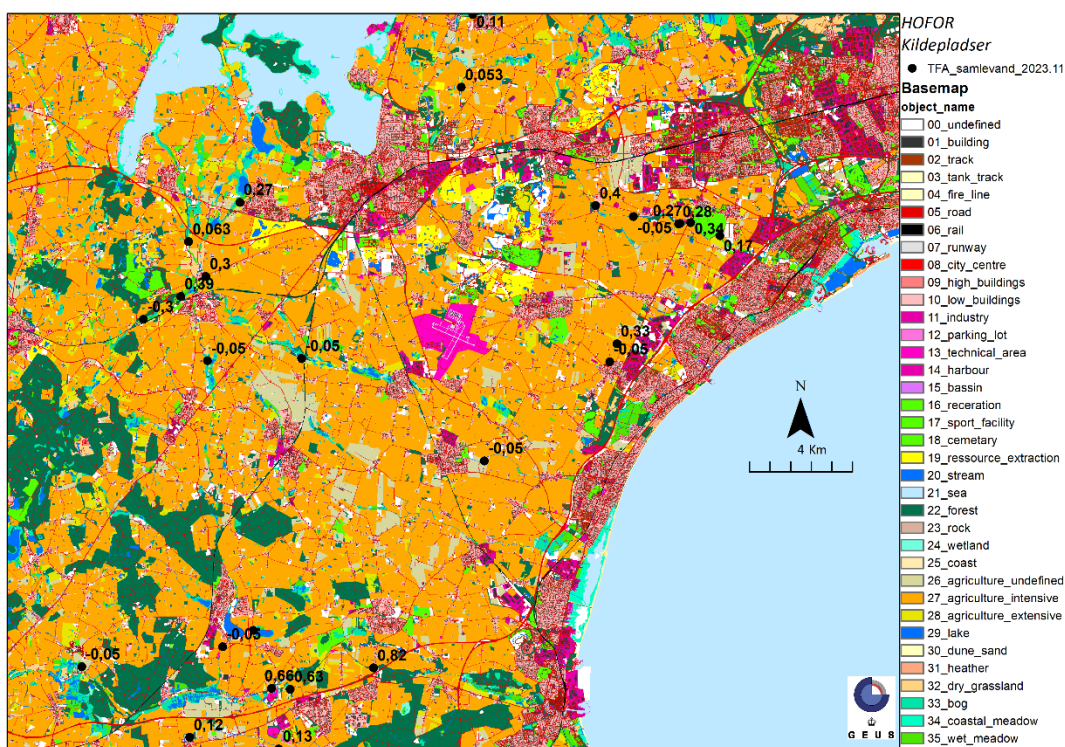
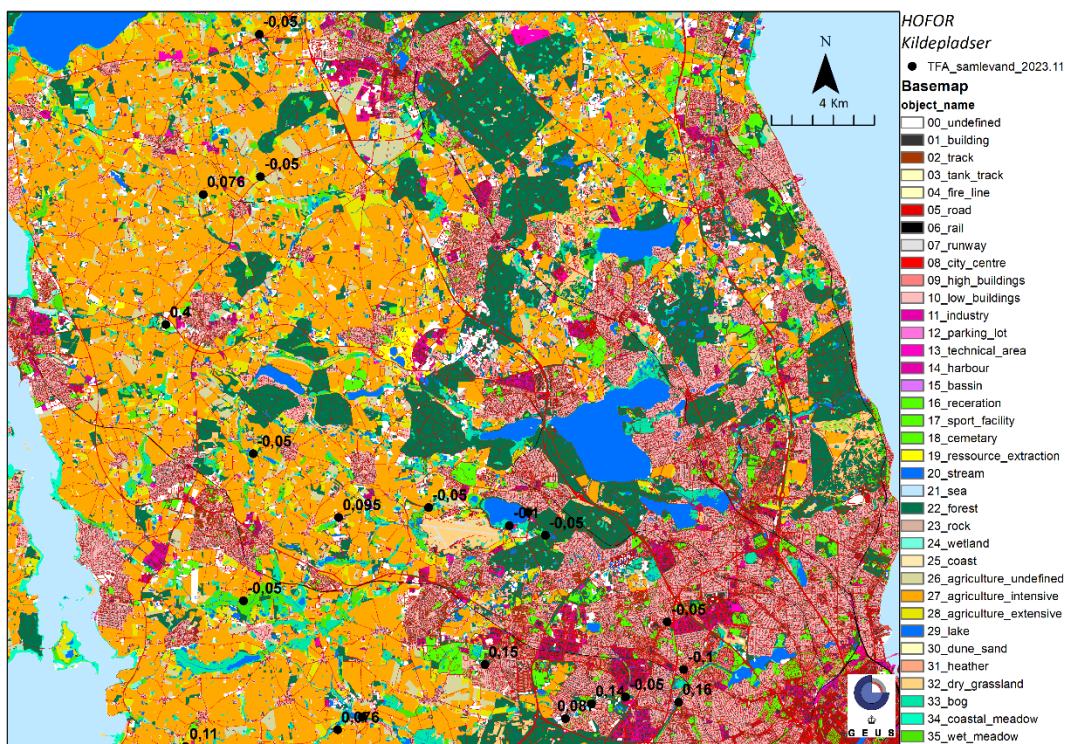
- Richey, D. G., Driscoll, C. T., & Likens, G. E. (1997). Soil retention of trifluoroacetate. *Environmental Science and Technology*, 31(6), 1723–1727. <https://doi.org/10.1021/es960649x>
- Römpp, A., O. Klemm, W. Fricke, and H. Frank. 2001. Haloacetates in fog and rain. *Environ. Sci. Technol.* 35(7): 1294–1298. doi: 10.1021/es0012220.
- Scheurer, M., K. Nödler, F. Freeling, J. Janda, O. Happel, M. Riegel, U. Müller, F.R. Storck, M. Fleig, F.T. Lange, A. Brunsch, and H.J. Brauch. 2017. Small, mobile, persistent: Trifluoroacetate in the water cycle – Overlooked sources, pathways, and consequences for drinking water supply. *Water Res.* 126: 460–471. doi: 10.1016/j.watres.2017.09.045.
- Scott, B.F., C. Spencer, S.A. Mabury, and D.C.G. Muir. 2006. Poly and perfluorinated carboxylates in north American precipitation. *Environ. Sci. Technol.* 40(23): 7167–7174. doi: 10.1021/es061403n.
- Solomon, K.R., G.J.M. Velders, S.R. Wilson, S. Madronich, J. Longstreth, P.J. Aucamp, and J.F. Bornman. 2016. Sources, fates, toxicity, and risks of trifluoroacetic acid and its salts: Relevance to substances regulated under the Montreal and Kyoto Protocols. *J. Toxicol. Environ. Heal. - Part B Crit. Rev.* 19(7): 289–304. doi: 10.1080/10937404.2016.1175981.
- Spaan, K.M., F. Seilitz, M.M. Plassmann, C.A. de Wit, and J.P. Benskin. 2023. Pharmaceuticals Account for a Significant Proportion of the Extractable Organic Fluorine in Municipal Wastewater Treatment Plant Sludge. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 10(4): 328–336. doi: 10.1021/acs.estlett.3c00108.
- 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.
- Thorling, L., C.N. Albers, C. Ditlefsen, B. Hansen, A.R. Johnsen, M.H. Mortensen, and L. Trolborg. 2021. Grundvand. Status og udvikling 1989–2020.
- UBA. 2021. Persistente Abbauprodukte halogenerter Kälte- und Treibmittel in der Umwelt: Art, Umweltkonzentrationen und Verbleib unter besonderer Berücksichtigung neuer halogenerter Ersatzstoffe mit kleinem Treibhauspotenzial (36/2021).
- UNEP. 2011. HFCs: A Critical Link in Protecting Climate and the Ozone Layer.
- Von Sydow, L.M., A.B. Grimvall, H.B. Borén, K. Laniewski, and A.T. Nielsen. 2000. Natural background levels of trifluoroacetate in rain and snow. *Environ. Sci. Technol.* 34(15): 3115–3118. doi: 10.1021/es9913683.
- Zhai, Z., J. Wu, X. Hu, L. Li, J. Guo, B. Zhang, J. Hu, and J. Zhang. 2015. A 17-fold increase of trifluoroacetic acid in landscape waters of Beijing, China during the last decade. *Chemosphere* 129: 110–117. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.033.
- Zhang, L., H. Sun, Q. Wang, H. Chen, Y. Yao, Z. Zhao, and A.C. Alder. 2019. Uptake mechanisms of perfluoroalkyl acids with different carbon chain lengths (C2–C8) by wheat (*Triticum aestivum* L.). *Sci. Total Environ.* 654: 19–27. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.443.

Bilag 1. Overblik, øvrige kildepladser med målt TFA

HOFOR:



Alle HOFORs Kildepladser med senest målte TFA-koncentration. Negative koncentrationer er under detektionsgrænsen, med detektionsgrænsen som den numeriske værdi.



HOFORs nordlige (øverst) og sydlige Kildepladser med senest målte TFA-koncentration og arealudnyttelse som baggrund. Negative koncentrationer er under detektionsgrænsen, med detektionsgrænsen som den numeriske værdi.

Tabel over TFA i samlevand på HOFORs kildepladser med det indvundne vands alder, som forventet/fortolket af HOFOR.

Værk	Prøvestednavn	Prøvedato	TFA i samlevand (µg/L)	Grundvandsalder
Islevbro	Katrinebjerg kildeplads	05-01-2022	0,076	Ungt
Islevbro	Kilde III kildeplads	05-01-2022	0,087	Ungt
Islevbro	Kilde VI kildeplads	03-10-2022	0,14	Ungt
Islevbro	Kilde VII kildeplads	09-01-2023	< 0,05	Blandet
Islevbro	Kilde X kildeplads	03-10-2022	0,16	Ungt
Islevbro	Kilde XI kildeplads	11-10-2023	0,15	Ungt
Islevbro	Kilde XIII kildeplads nord	11-01-2023	< 0,1	Ungt
Islevbro	Kilde XIV kildeplads	16-01-2023	< 0,05	Ungt
Islevbro	Nybølle øst kildeplads	18-01-2023	0,063	Ungt
Islevbro	Værebros kildeplads	11-10-2023	< 0,05	Ungt
Thorsbro	Havdrup kildeplads	25-10-2022	< 0,05	Blandet
Thorsbro	Ishøj kildeplads	11-01-2022	0,17	Ungt
Thorsbro	Karlsunde kildeplads	11-01-2022	< 0,05	Ungt
Thorsbro	Lyksager kildeplads	16-01-2023	0,33	Ungt
Thorsbro	Solhøj kildeplads	14-10-2021	0,4	Ungt
Thorsbro	Thorsbro A klp	17-01-2023	0,34	Ungt
Thorsbro	Thorsbro klp hævert C	07-02-2022	0,28	Ungt
Thorsbro	Thorsbro klp hævert D	08-02-2022	0,27	Ungt
Thorsbro	Torslunde kildeplads	06-06-2023	< 0,05	Ungt
Søndersø	Bjellekær kildeplads	18-01-2023	0,095	Ungt
Søndersø	Bøgsgård kildeplads	26-01-2023	< 0,05	Ungt
Søndersø	Egholm kildeplads	26-01-2023	< 0,05	Ungt
Søndersø	Søndersø vest kildeplads	12-01-2023	< 0,1	Blandet
Søndersø	Søndersø øst kildeplads	12-01-2023	< 0,05	Blandet
Søndersø	Tibberup kildeplads	20-01-2023	< 0,05	Ungt
Regnemark	Almsgård kildeplads	24-10-2022	0,66	Ungt
Regnemark	Bøstoft kildeplads	25-01-2023	< 0,05	Gammelt
Regnemark	Gummersmarke kildeplads	30-01-2023	0,13	Ungt
Regnemark	Kimmerslev kildeplads	21-11-2022	< 0,05	Gammelt
Regnemark	Nørre Dalby kildeplads	24-10-2022	< 0,05	Gammelt
Regnemark	Ravneshave kildeplads	25-09-2023	0,63	Blandet
Regnemark	Slimminge kildeplads	12-10-2022	0,12	Ungt
Regnemark	Spanager kildeplads	22-09-2023	0,82	Ungt
Regnemark	Valsømagle kildeplads	26-01-2023	< 0,05	Gammelt
Regnemark	Vigersted kildeplads	26-01-2023	< 0,05	Blandet
Lejre	Assermølle kildeplads	14-11-2022	0,3	Blandet
Lejre	Gevninge kildeplads	16-11-2022	0,063	Blandet
Lejre	Hule Mølle kildeplads	06-09-2023	< 0,3	Blandet
Lejre	Kornerup kildeplads	09-05-2023	0,27	Blandet
Lejre	Lavringer kildeplads	16-11-2022	< 0,05	Blandet
Lejre	Ledreborg kildeplads	28-10-2022	0,39	Blandet
Lejre	Ramsø kildeplads	21-06-2023	< 0,05	Blandet
Marbjerg	Brokilde kildeplads	11-01-2023	0,11	Blandet
Marbjerg	Marbjerg kildeplads	11-01-2023	0,053	Blandet
Slangerup	Attemose kildeplads	10-10-2022	< 0,05	Gammelt
Slangerup	Hørup kildeplads	10-10-2023	0,4	Ungt
Slangerup	Strø kildeplads	20-03-2023	0,076	Blandet
Slangerup	Æbelholt kildeplads	24-10-2022	< 0,05	Gammelt

Novafo:

Kildeplads	Ej påvist	Fund	Ej målt
VBA-Ballerup	1	2	0
VBA-Lautrup	1	1	1
VBA-Måløv	1	0	1
VBA-Pilegården	0	1	1
VEG-Ølstykke	0	6	0
VFR-Dalby	2	0	0
VFR-Femhøj	1	4	0
VFR-Marbæk	0	2	0
VFR-Marbæk Nord	0	2	0
VFR-Skovsognet	1	1	0
VFR-Ådalens	1	3	2
VGE-Bregnegården	0	3	0
VGE-Ermelunden	8	6	0
VGE-Galopbanen	0	3	0
VGE-Kildeskoven	2	1	0
VGL-Bagsværd	4	1	0
VGL-Søborg	4	0	0
VRU-Holte	0	0	6
VRU-Nærum	2	1	1
VSJ-Langstrup	2	0	3
VSJ-Mortenstrup	3	0	4
VSJ-Nebbegård	2	0	2
VSJ-Nivå	2	2	2
VSJ-Opnæsgård	1	0	1
VSJ-Rungsted	2	1	2
VSJ-Sandholm	6	0	4
VSJ-Ullerød	3	0	1
Alle boringer	49	40	31

Selskab	Anlæg	Antal TFA-analyser	Median	Max.	Min.	Gn.Snit
VFR	Marbæk Vandværk	12	0,16	0,49	0	0,17
VGE	Ermelundsværket	12	0,06	0,7	0	0,11

FORS:

	Min af DL (TFA, µg/L)	Maks af Resultat (TFA, µg/L)
HHV		
BOR		
B102	0,05	0,054
B103	0,05	0,091
Kalk 2 (B104)	0,05	0
Kalk1 (B101)	0,05	0
ØRB		
U15	0,05	0,14
U17	0,05	0
U18	0,05	0
U19	0,05	0
U20	0,05	0
U21	0,05	0
U22	0,05	0
U23	0,05	0,17
U24	0,05	0
U25	0,05	0
ØRB+BOR		
afg.værk	0,05	0
Kirke Såby		
Kirke Såby		
Alsvej	0,05	0
Nellikevej	0,05	0,07
VV-grunden	0,05	0
kildeplads		
afg.værk	0,05	0,081
LR		
HE		
HE1	0,05	0
HE2	0,05	0
HE3	0,05	0
KS		
KS1	0,05	0
KS2	0,05	0
KS3	0,05	0
KS4	0,05	0
HE+KS		
afg.værk	0,05	0
SDR		
KM		
KM1	0,05	0
SM		
SM1	0,05	0
SM2	0,05	0
SM3	0,05	0
SM4	0,05	0
VA		
VA1	0,05	0
VA2	0,05	0
VA+SM+KM		
afg.værk	0,05	0

Bilag 2. Anioner i vandprøverne

Nedbørsprøver, udvalgte anioner analyseret på ion-kromatograf. Opstillet efter lokalitet og dato. Korre-sponderende TFA-analyser og øvrige oplysninger ses i Tabel 4.

Prøve-nr.	Prøvedato	Lokalitet	Nedbør (mm)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
N-4	29-06-2023	GEUS, København	3,7	3,35	15,0	5,94
N-7	07-08-2023	GEUS, København	47,2	1,56	1,83	0,524
N-9	14-08-2023	GEUS, København	16,4	14,7	0,836	1,29
N-14	22-08-2023	GEUS, København	15,8	1,61	1,76	0,729
N-15	30-08-2023	GEUS, København	13,9	0,845	1,86	0,552
N-20	02-10-2023	GEUS, København	13,4	0,375	3,48	0,425
N-21	23-10-2023	GEUS, København	13,4	9,75	0,487	0,498
N-23	25-10-2023	GEUS, København	13,2	15,9	0,142	1,81
N-24	03-11-2023	GEUS, København	56,7	0,980	0,241	0,278
N-29	10-11-2023	GEUS, København	11,3	1,72	0,373	0,122
N-3	19-06-2023	Munksøgård, Roskilde	2,5	0,371	1,79	1,42
N-8	13-08-2023	Munksøgård, Roskilde	15,2	0,102	1,38	0,556
N-22	25-10-2023	Munksøgård, Roskilde	16,6	0,485	1,01	0,464
N-1	13-06-2023	L3, Tisvilde Hegn	35,0	5,05	<0,05	0,667
N-10	22-08-2023	L3, Tisvilde Hegn	>40	2,63	3,00	0,968
N-11	22-08-2023	L1, Tisvilde Hegn	>40	7,06	1,69	1,28
N-16	30-08-2023	L3, Tisvilde Hegn	>40	0,181	1,38	0,411
N-17	30-08-2023	L1, Tisvilde Hegn	>40	0,203	0,908	0,352
N-27	07-11-2023	L1, Tisvilde Hegn	>40	2,45	0,075	0,399
N-28	07-11-2023	L3, Tisvilde Hegn	>40	3,38	<0,05	0,513
N-2	13-06-2023	G3, Tisvilde Hegn	35,0	17,1	<0,05	3,04
N-12	22-08-2023	G3, Tisvilde Hegn	>40	10,9	<0,05	2,33
N-13	22-08-2023	G2, Tisvilde Hegn	>40	40,3	0,236	5,15
N-18	30-08-2023	G3, Tisvilde Hegn	38,8	1,01	0,502	0,829
N-19	30-08-2023	G2, Tisvilde Hegn	38,8	2,74	2,31	0,440
N-25	07-11-2023	G2, Tisvilde Hegn	>40	24,6	<0,05	2,69
N-26	07-11-2023	G3, Tisvilde Hegn	>40	9,80	<0,05	1,70

Grundvandsprøver, udvalgte feltparametre og anioner. Korresponderende TFA-analyser og øvrige oplysninger ses i Tabel 6.

Prøve-nr.	Prøvenavn	Dato	O ₂ (mg/L)	pH	Ledn. (µS/cm)	Redox (mV)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
G-1	Pejl 4	13-06-2023	-	-		-	69,6	0,805	14,7
G-2	P4, 5,2	13-06-2023	-	7,6	448	-	27,9	0,536	8,80
G-3	P4, 6,0	13-06-2023	10	7,7	437	-	24,5	0,409	6,70
G-4	P5, 5,2	13-06-2023	10,2	6	192	-	39,1	0,633	16,3
G-5	P5, 5,9	13-06-2023	9,18	8,49	252	-	41,8	0,502	14,4
G-6	186.847	13-06-2023	7,01	7,07	159	229	21,1	0,124	10,6
G-7	186.845	13-06-2023	11	5,52	42	270	6,62	0,952	4,07
G-8	186.730	13-06-2023	9,7	7,9	273	190	3,58	0,053	2,81
G-9	AP-1	13-06-2023	-	4,69	102	-	21,3	<0,05	8,99
G-10	AP-2	13-06-2023	0,57	5,98	305	-173	62,8	<0,05	6,03
G-11	AP-3	13-06-2023	0,65	5,99	323	-132	68,3	<0,05	8,84
G-12	AP-4	13-06-2023	3,2	4,93	110	186	21,8	<0,05	8,57
G-13	AP-5	13-06-2023	0,56	5,35	302	-134	66,2	<0,05	9,06
G-14	200.5735	14-06-2023	0,009	7,2	872	32	120	1,56	16,2
G-15	200.5733	14-06-2023	0,1	6,91	948	118	76,6	8,42	31,3
G-16	200.5732	14-06-2023	0,03	6,83	930	-210	30,3	<0,05	57,4
G-17	Pejl 1	27-06-2023	10,2	4,48	109	341	22,2	0,505	8,59
G-18	P1, 5.0m	27-06-2023	9,37	5,4	141	199	32,3	1,13	3,38
G-19	66.1797-1	27-06-2023	0,15	5,29	196	-123	28,1	2,00	30,5
G-20	66.1797-2	27-06-2023	0,15	4,05	218	350	41,9	0,221	21,0
G-21	66.1797-3	27-06-2023	5,58	4,69	194	358	41,4	3,57	12,1
G-22	66.1797-4	27-06-2023	7,04	4,7	210	369	48,1	1,60	11,7
G-23	66.1797-5	27-06-2023	10,2	4,38	157	404	31,5	0,847	14,0
G-24	65.1521	27-06-2023	7,1	5,04	169	279	36,1	0,704	13,9
G-25	Pejl 3	27-06-2023	6,02	5,03	135	359	28,6	0,315	9,36
G-26	P3, 5.85m	27-06-2023	2,42	4,61	150	344	30,2	0,073	13,3
G-27	63.1052	28-06-2023	10,9	5,13	103	272	21,0	0,861	7,08
G-28	63.1051	28-06-2023	11,3	4,99	140	295	31,6	0,615	8,49
G-29	63.1036-3	28-06-2023	2	4,7	113	278	11,7	0,779	24,9
G-30	63.1036-2	28-06-2023	0,04	7,53	338	-337	29,7	<0,05	36,5
G-32	200.5735	06-11-2023	0,018	7,25	831	-	93,3	6,48	24,8
G-33	200.5733	06-11-2023	0,012	6,99	901	-	54,7	11,8	31,8
G-34	200.5732	06-11-2023	0,009	6,96	835	-	24,6	<0,05	48,7
G-35	200.5732	06-11-2023	0,33	6,96	760	-	7,24	0,088	24,9
G-36	200.5732	06-11-2023	0,00	6,95	960	-	45,6	<0,05	77,3
G-37	Dræn R2-3	06-11-2023	-	-	-	-	23,8	1,66	22,7
G-38	P4	07-11-2023	-	7,55	449	-	28,5	0,572	8,92
G-39	P4	07-11-2023	10,9	7,67	418	-	23,6	0,473	6,16
G-40	P5	07-11-2023	10,5	5,96	198	-	40,7	0,655	15,1
G-41	P5	07-11-2023	9,84	8,72	239	-	39,7	0,504	13,9

G-42	AP-1	07-11-2023	1,37	4,78	67,4	-	13,2	<0,05	3,20
G-43	AP-2	07-11-2023	0,24	6,01	287	-	57,6	<0,05	0,062
G-44	AP-3	07-11-2023	0,1	6,1	185	-	28,0	<0,05	5,29
G-45	AP-4	07-11-2023	0,27	4,97	70,5	-	12,5	<0,05	3,26
G-46	AP-5	07-11-2023	0,12	5,64	248	-	56,1	<0,05	4,44
G-47	AP-6	07-11-2023	0,18	5,34	333	-	74,5	<0,05	16,0
G-48	AP-6	07-11-2023	0,13	5,5	224	-	42,2	<0,05	6,42
G-49	AP-7	07-11-2023	0,18	6,85	430	-	63,3	<0,05	12,0
Prøve- nr.	Prøvenavn	Dato	O₂ (mg/L)	pH	Ledn. (μS/cm)	Redox (mV)	Cl⁻ (mg/L)	NO₃⁻ (mg/L)	SO₄²⁻ (mg/L)