

Trifluoreddikesyre (TFA) fra atmosfæren

Hidtidig kildestyrke og scenarier
for fremtidig påvirkning af grundvand

Christian Nyrop Albers, Kristian Bitsch, Helle Sø, Liselotte Clausen

Trifluoreddikesyre (TFA) fra atmosfæren

Hittidig kildestyrke og scenarier
for fremtidig påvirkning af grundvand

Christian Nyrop Albers, Kristian Bitsch, Helle Sø, Liselotte Clausen

Trifluoreddikesyre (TFA) fra atmosfæren

Hidtidig kildestyrke og scenarier for fremtidig påvirkning af grundvand

Teknisk rapport.

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

Indholdsfortegnelse

1.	Formål og projektdeltagere	5
2.	Resumé	6
3.	Trifluoreddikesyre (TFA)	7
4.	Kilder til diffus TFA-forurening	9
4.1	Nedbrydning af fluorerede gasser i atmosfæren.....	9
4.2	Opvarmning af fluorpolymerer.....	16
4.3	Konklusion på atmosfæriske kilder til TFA.....	17
5.	Målt atmosfærisk afsætning af TFA	18
5.1	Nedbør.....	18
5.2	TFA i nedbør over København fra 2023-2025.....	22
5.3	Konklusion på TFA i nedbørsprøver.....	23
6.	TFA i grundvand påvirket af atmosfærisk afsætning	25
6.1	TFA i grundvand ved Kilde XI.....	25
7.	Estimat af kildestyrke for TFA og input til model	27
7.1	Forudsætninger og antagelser.....	27
7.2	Kildestyrke for atmosfærisk afsætning af TFA.....	27
7.2.1	Modelsimuleringer efter 2050.....	28
8.	Modelsimuleringer af TFA på HOFOR Kildeplads XI	29
8.1	Hydrologisk modelgrundlag.....	29
8.2	Implementering af TFA kildestyrkemodeller.....	31
8.3	Resultat – varighed af TFA på Kilde XI.....	33
8.4	Diskussion af varighedsberegningerne.....	36
9.	Referencer	38
	Bilag 1. Eksempler på fremskrivning af HFC-forbrug	43

1. Formål og projektdeltagere

For at belyse den nuværende og fremtidige betydning af atmosfærisk afsætning, for TFA-koncentrationen i grundvand, opstilles en række simple scenarier for atmosfærisk input af TFA ("kildestyrke"), baseret på en litteraturgennemgang af nutidige og forventede/mulige fremtidige udledninger af fluorgasser. Scenarierne holdes op mod nuværende koncentrationer af TFA i nedbør og nydannet grundvand, som dels tages fra tidligere undersøgelser, dels suppleres med prøvetagning og analyse af grundvand i modelområdet og målinger af TFA i nedbør. De nuværende koncentrationer og de opstillede fremtidsscenarier kan dernæst føde ind i HOFOR's hydrogeologiske model for området omkring kildeplads XI, som allerede er opstillet i forbindelse med tidligere projekter, f.eks. FungiSource-projektet (Albers et al., 2023). Modelberegningerne illustrerer således, hvorledes koncentrationen af TFA i drikkevand, indvundet fra ungt grundvand med atmosfæren som primær TFA-kilde, kan udvikle sig fremover, afhængig af scenariet for den fremtidige kildestyrke.

Projektet er finansieret af HOFOR. Den primære del af arbejdet er udført af GEUS, modelleringssarbejdet er dog udført af HOFOR.

Projektdeltagere

Fra GEUS: Christian Albers (litteratursøgning, prøvetagning, databehandling, afrapportering, projektledelse), Trine Henriksen (TFA-analyse), Spire Kiersgaard (TFA-analyse).

Fra HOFOR: Liselotte Clausen (generel projektdeltagelse), Helle Sø (generel projektdeltagelse), Kristian Bitsch (modellering af TFA i grundvand på HOFOR's Kilde XI samt afrapportering heraf).

2. Resumé

Trifluoreddikesyre (TFA) er et ultrakort PFAS-stof, som bl.a. stammer fra atmosfærisk oxidation af fluorgasser såsom HFC-kølemidler. TFA fra fluorgasser bliver opløst i luftens vandpartikler, og der er derfor TFA i nedbør og også i alt grundvand, som er dannet inden for de sidste ca. 40 år. Anvendelsen af fluorerede gasser, som kan danne TFA, tog for alvor fart efter udfasningen af CFC-gasser i forbindelse med montrealprotokollen omkring 1990, og har været stigende siden da. For ca. 15 år startede et skifte fra HFC- til HFO-gasser, hvilket har øget TFA-afsætningen yderligere, ligesom det har gjort TFA-kilderne mere regionale, da HFO-gasser har kort levetid i atmosfæren. 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 alternative kølemidler, som ikke danner TFA.

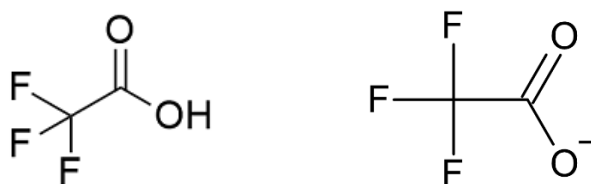
På baggrund af udvikling i anvendelsen af fluorerede gasser samt de målinger, der har været foretaget af TFA i nedbør og grundvand, er TFA-afsætningen ("kildestyrken") over Danmark estimeret tilbage til 1980. Analyse af TFA i nedbør opsamlet fra 2023-2025 over København og Roskilde bekræfter niveauet fra udenlandske studier, med en årsmiddel på 0,6 µg/L TFA i den opsamlede nedbør, svarende til en afsætning på ca. 400 µg/m²/år. Koncentrationen af TFA i grundvand omkring HOFOR's kildeplads XI, som ikke er påvirket af TFA fra landbrugsaktivitet, bekræfter også niveauet med 0,4-0,5 µg/L TFA i det mest terrænnære grundvand og ca. 0.3 µg/L TFA i 15 år gammelt grundvand i toppen af kalklagene.

Med en række antagelser, såsom at alt TFA fra nedbør enten havner i kloak eller grundvand, er den estimerede kildestyrke tilbage i tid sat ind i en grundvandsmodel for kildepladsen. Modellen viser en tydelig stigning i TFA i den indvundne vand, dog med ca. dobbelt så meget TFA i samlevandet, som der måles, hvilket kunne indikere, at der enten er en forsinkelse eller fjernelse af TFA, f.eks. via planteoptag. Vi har også forsøgt at modellere den fremtidige koncentration af TFA på kildepladsen. For den fremtidige kildestyrke er der på baggrund af litteraturgengangen fremsat to scenarier frem mod 2050, som må betragtes som "Worst-case", stort set uden regulering af F-gasser samt "Best-case" med en teoretisk hurtig og effektiv politisk regulering af brugen af de F-gasser, som kan danne TFA. Begge scenarier er sandsynligvis urealistiske, og udviklingen i kildestyrke må formodes at lande inden for dette brede spænd. I Worst-case-scenariet er TFA-koncentrationen i 2050 ifølge modellen omkring 5 µg/L og fortsat stigende. I Best-case-scenariet topper TFA-koncentrationen i 2036 med ca. 0,8 µg/L TFA idet indvundne vand.

Uanset de store usikkerheder, forekommer det meget sandsynligt, at atmosfærisk afsætning af TFA ikke i sig selv vil lede til en overskridelse af den nuværende kravværdi for drikkevand på 9 µg/L før tidligst i slutningen af det nuværende århundrede. Omvendt er det tydeligt, at en ændring til kravværdien for pesticider (0,1 µg/L) vil resultere i TFA over grænseværdien i dét grundvand, der indvindes på den modellerede kildeplads, i hele resten af nuværende århundrede, selv i det mest optimistiske scenarie. Den hollandske kravværdi på 2,2 µg/L (svarende til kravværdien for PFAS25 hvis alene TFA bidrager), overskrides betydeligt i Worst-case scenarierne, mens den ikke overskrides i Best-case-scenarierne. Dette illustrerer den potentielt store effekt på TFA i grundvand og drikkevand af at regulere forbruget af fluorerede gasser på EU-niveau.

3. Trifluoreddikesyre (TFA)

TFA er et lille fluoreret organisk molekyle, det mindste i den kemiske stofgruppe PFCA (perfluorocarboxylsyrer). Det er en stærk organisk syre med pK_a på ca. 0,5, hvorfor stoffet altid er fuldt dissocieret i form af trifluoracetat, når det er i vand (Figur 1). TFA er meget polært med negativ logP (dvs. foretrækker vandfase frem for oktanolphase), og kan derfor ikke 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; Clausen et al., 2024). Et enkelt studie fandt, at TFA sorberer til højorganiske jorde med lav pH (Richey et al., 1997), men i forsøg med landbrugsjorde, udført i forbindelse med pesticidgodkendelser, kunne der ikke registreres 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 formentlig også biologisk unedbrydeligt (Boutonnet et al., 1999; Alexandrino et al., 2018). Forsøg i forbindelse med pesticidgodkendelser angiver ligeledes, at TFA ikke nedbrydes i jord i en grad, så nedbrydning 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 følge vandstrømningen, og koncentrationen af TFA vil kun mindskes i forbindelse med opblanding med TFA-frit grundvand. I den øvre del af umættet 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 og tyske anbefalinger (Miljø- og fødevarerministeriet, 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). Baseret på leverskader i rotter er indført en grænseværdi ("indicatieve drinkwaterrichtwaarde") for drikkevand på 2,2 $\mu\text{g/L}$ i Holland (RIVM, 2023). Der er efterfølgende foretaget en ny sundhedsvurdering af TFA i EFSA, som bl.a. på baggrund af nye reproduktionstoksiske data beregner et acceptabelt dagligt indtag (ADI) på 30 $\mu\text{g/kg}$ kropsvægt (EFSA, 2025). TFA er også et nedbrydningsprodukt fra visse pesticider, men Miljøstyrelsen har vurderet, at bidraget fra pesticider er småt i forhold til andre kilder, og der er derfor ikke fastsat en administrativ grænseværdi på 0,1 $\mu\text{g/L}$ i drikkevand, som det ellers er kutyme for pesticidnedbrydningsprodukter i Danmark. TFA er som nævnt 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 (EU, 2020) ligesom det indgår i sum af 25 PFAS i den nyligt forhandlede opdatering af vandrammedirektivet (Miljø- og ligestillingsministeriet, 2025). Når sum af 25 PFAS beregnes, vil TFA i sig selv lede til en overskridelse af sumværdien på 4,4 ng/L

PFOA-ækvivalent, hvis TFA-koncentrationen er 2,2 µg/L, idet TFA ligesom i den Hollandske grænseværdi for drikkevand, tæller som 0,002 PFOA-ækvivalenter. Begrænsede toksikologiske data, mulig betydelig pesticidkilde og dét at tilhøre PFAS-gruppen giver en vis usikkerhed omkring fremtidige grænseværdier for TFA.

4. Kilder til diffus TFA-forurening

Der er flere kilder til TFA i miljøet. Udover direkte (punktkildelignende) udledninger, fra virksomheder, som anvender TFA eller stoffer, som kan nedbrydes til 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 fluorpolymerer på f.eks. forbrændingsanlæg med efterfølgende udledning af TFA til atmosfæren og nedbrydning af C-CF₃-pesticider anvendt i landbruget. Derudover er der forventeligt en række andre kilder til TFA i miljøet, som dog ikke er velbeskrevne, et eksempel kunne være farmaceutiske C-CF₃-stoffer via spildevandsslam (Spaan et al., 2023). Nedbrydning af C-CF₃-pesticider er sandsynligvis en vigtig kilde til TFA i landbrugsområder (Johnsen et al. 2024), men i dette projekt fokuseres på en kildeplads, der ikke er påvirket af landbrugskilder (Albers et al., 2023). Biocider kunne være en kilde særligt i byområder, men ifølge den nordiske database over forbrug af diverse kemikalier, herunder biocider, (www.spin2000.net), har der været intet eller meget begrænset forbrug af de tre godkendte biocider, der potentielt kunne give TFA, nemlig fipronil (insekticid, som kan anvendes i træbeskyttelsesprodukter), trifloxystrobin (fungicid til overfladebehandlinger) og flocoumafen (rottegift). Med forbehold for at spin-databasen ikke altid giver retvisende indtryk af biocidforbrug (Albers et al., 2023), og at der kan være TFA-dannende biocider, som vi ikke har været opmærksomme på, kan det altså antages at biocidbidraget er tæt på nul eller i hvert fald så relativt lille, at der kan ses bort fra det, hvilket vi har valgt at gøre i dette projekt. På tilsvarende vis kan det ikke afvises, at der kunne være andre ukendte diffuse kilder til TFA i byområder, f.eks. i form af nedbrydning af diverse industrikemikalier med C-CF₃-grupper, men da disse er stort set ukendte, fokuseres alene på det atmosfæriske bidrag.

4.1 Nedbrydning af fluorerede gasser i atmosfæren

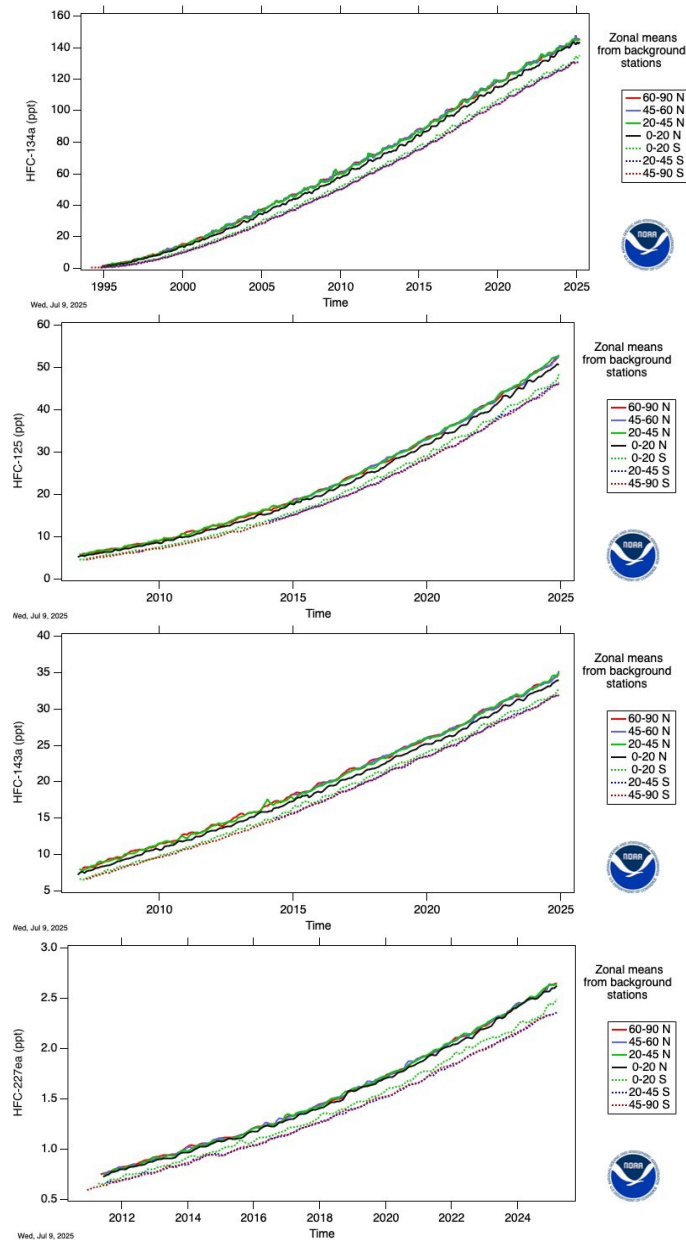
Den nok mest velkarakteriserede og universelle kilde til TFA i vandmiljøet er udledning af fluorerede gasser til atmosfæren. Der er en række fluorerede gasser, som i større eller mindre grad omdannes til TFA i atmosfæren, og således også en række kilder til disse gasser. Den mest udbredte og kvantitativt 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 1-100 år) og dermed spreder sig globalt eller i hvert fald hemisfærisk, hvorimod 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) og Behringer et al. (2021).

Tabel 1. Fluorede gasser, som danner TFA i atmosfæren (næppe udtømmende liste, men de vigtigste).

Navn	Kemisk navn	Stof-gruppe	Primær anvendelse	TFA-fraktion (%)	Atmosfærisk levetid	Forbrug start (ca.)	Nuværende status ^a
Halothan	2-bromo-2-chloro-1,1,1-trifluoroethane	HCFC	Bedøvelse	Høj	1-6 år	1960	Tidligere mest anvendte fluor-bedøvelse, nu mest i udviklingslande. 0,01 pptv i atmosfæren i 2014.
Isofluran	2-Chloro-2-(difluor-methoxy)-1,1,1-trifluoroethan	Ether	Bedøvelse	95	4 år	1980	Stigende veterinært forbrug. 0,1 pptv i atmosfæren i 2014.
Sevofluran	1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-(fluoromethoxy)propan	Ether	Bedøvelse	2-95	2 år	1990	Hyppigt anvendt human bedøvelsesmiddel. 0,1 pptv i 2014.
Desfluran	1,2,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether	Ether	Bedøvelse	3-20	14 år	1990	Hyppigt anvendt human bedøvelsesmiddel, planlagt EU-forbud 2026. 0,3 pptv i 2014.
HCFC-123	2,2-Dichloro-1,1,1-trifluoroethan	HCFC	Kølemiddel	98	1 år	1990'erne	Udfases under Montreal-protokollen. Ca. 1 pptv i atmosfæren.
HCFC-124	1-Chloro-1,2,2,2-tetrafluoroethan	HCFC	Kølemiddel og flammehæmmer	100	1 år	1990'erne	Op til et par pptv i atmosfæren.
HFC-125	Pentafluoroethan	HFC	Kølemiddel og flammehæmmer	<10	30 år	2000	Stigende atmos. indhold (pt. 50 pptv)
HFC-134a	1,1,1,2-Tetrafluoroethan	HFC	Kølemiddel	7-40	14 år	1990	Under udfasning pga. høj GWP, men fortsat stigende atmos. indhold (pt. 150 pptv)
HFC-143a	1,1,1-Trifluoroethan	HFC	Kølemiddel	2-10	51 år	1990	Stigende atmos. indhold (pt. 25 pptv)
HFC-227ea	1,1,1,2,3,3,3-Hep-tafluoropropane	HFC	Flamme-hæmmer	94	36 år	2000	Stigende atmos. indhold (pt. 3 pptv)
HFO-1234yf	2,3,3,3-Tetrafluorpropen	HFO	Kølemiddel	>99	12 d	2010	Kraftigt stigende forbrug.
HFO-1234ze	1,3,3,3-Tetrafluorpropen	HFO	Kølemiddel	2-10	19 d	2010	Potentielt stor fremtidig anvendelse.
HFO-1225ye	1,2,3,3,3-Pentafluoropropene	HFO	Kølemiddel	>99	8 d	2020	Potentielt stor fremtidig anvendelse.
HFO-1336mzz	1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-buten	HFO	Kølemiddel	4-20	122 d	2015	Potentielt stor fremtidig anvendelse.
HCFO-1233zd	Trans 1-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-ene	HCFO	Kølemiddel og blæsemiddel	<10	25 d	2010	
HCFO-1224yd	2,3,3,3-tetrafluoro-1-chloroprop-1-en	HCFO	Kølemiddel og blæsemiddel	<10	20 d	2020	

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

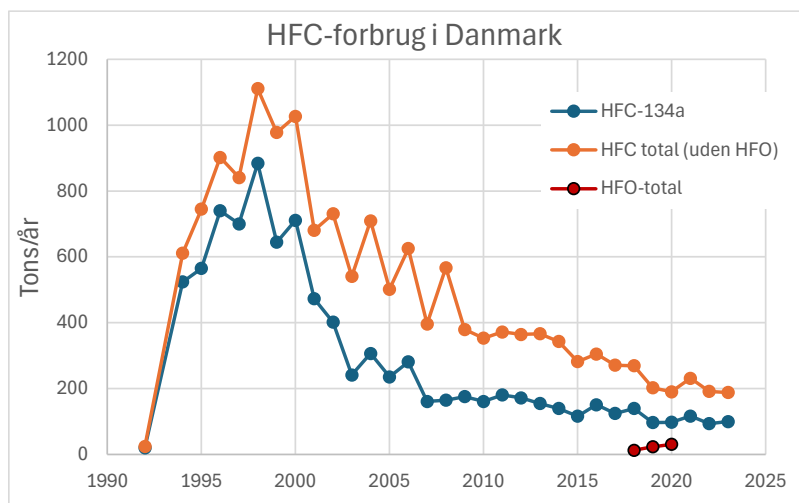
Anvendelsen af fluorerede gasser, som kan danne TFA, tog for alvor fart efter udfasningen af CFC-gasser i forbindelse med montrealprotokollen omkring 1990 (se Figur 2).



Figur 2. Koncentrationsudvikling for TFA-dannende HFC-gasser frem til 28. marts 2025 ([LOGOS - NOAA Global Monitoring Laboratory](#)).

I den internationale litteratur findes forskellige bud på det fremtidige forbrug og det fremtidige udslip af HFC-gasser, men på grund af den begyndende regulering af disse gasser, indtil videre især i EU, men også i Nordamerika, er udviklingen meget usikker. I Bilag 1 ses nogle forskellige bud fra litteraturen, som illustrerer den store usikkerhed i fremtidige emissioner.

På grund af deres høje drivhuseffekt (1 g HFC-134a svarer til ca. 1,5 kg CO₂) udfases HFC'er formentlig nu (i hvert fald i Europa og Nordamerika) 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 5-10 gange så meget TFA, samtidig med, at der bliver flere airconditionanlæg i biler (MAC), hvor disse gasser især anvendes. Den tidligst registrerede import af HFO-1234yf i de nordiske lande var i 2012 (Poulsen et al., 2022). I EU er det fra 2026 obligatorisk med et skifte i nye mobile aircondition-anlæg fra HFC-134a til mindre klimaskadelige gasser såsom HFO-1234yf via MAC-direktivet, og langt størstedelen af nye biler har dette stof som kølemiddel (Nordisk Ministerråd, 2024). Indtil videre er forbruget af HFC-134a dog nogenlunde stabilt i Danmark, Figur 3. Nye biler vil typisk indeholde 400-1000 g HFO-1234yf, og der accepteres et årligt tab på 40-60 g pr. bil (Nordisk Ministerråd, 2024).



Figur 3. Import af HFC-gasser i Danmark, baseret på MST (2025) og tidligere tilsvarende opgørelser. Tal for HFO (hovedsageligt dækkende HFO-1234yf og kun hvis det forekommer i blanding med HFC) blev kun rapporteret i 2018-2020. Det reelle forbrug er sandsynligvis højere end det viste, da meget importeres i færdige produkter. I Tyskland blev alene HFO-forbruget i 2021 således opgjort til mere end 10.000 tons (Nordisk Ministerråd, 2024).

Fra 2000-2010 vurderes HFC-134a at have stået for ca. 90% af den dannede TFA fra fluor-gasser (Behringer et al., 2021), men beregninger i samme rapport viser, at allerede i år 2020 var HFO-1234yf den vigtigste TFA-dannende gas over Tyskland. Nyligt publicerede beregninger fra Schweiz viser at bidraget fra HFO-gasser i årene 2021-2023 var større end fra andre HFC-gasser (ca. 1 til 6 gange større afhængig af, hvilken lokalitet i Schweiz, der simuleres) (Henne et al., 2025). Der er i de seneste par år kommet flere bud på, hvad skiftet fra HFC til HFO betyder for den fremtidige dannelse af TFA i atmosfæren:

Allerede i 2012, simulerede Henne et al., hvad bidraget fra HFO-1234yf anvendt i mobile airconditionanlæg (MAC) ville bidrage med ift. TFA-afsætning over Europa (Figur 4).

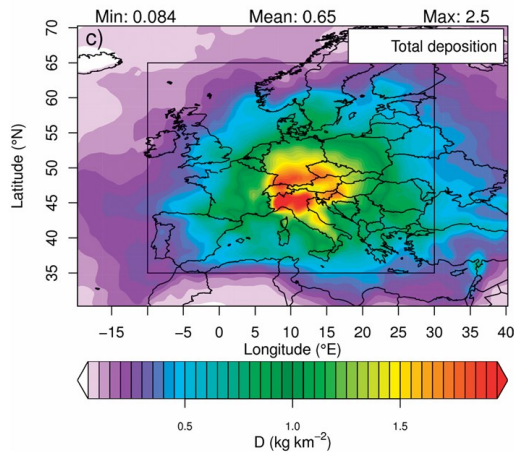


Figure 2. FLEXPART simulated annual total deposition rates of TFA from (a) dry, (b) wet deposition and (c) both processes.

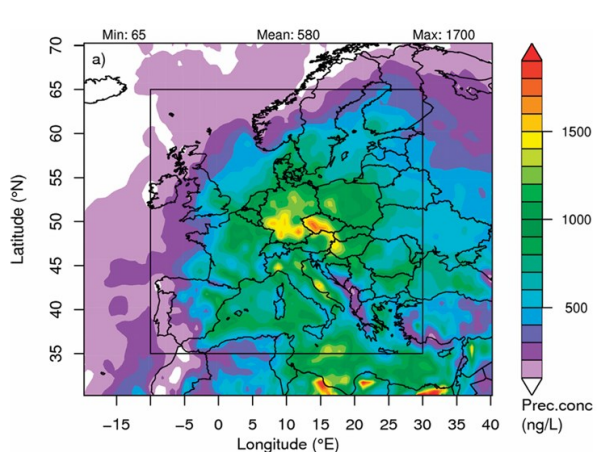


Figure 3. FLEXPART simulated TFA in rainwater concentrations; (a) annual mean

Figur 4. TFA-afsætning fra HFO i mobile airconditionanlæg efter overgang fra HFC til HFO (Henne et al., 2012). (Reprinted (adapted) with permission from Henne, S., Shallcross, D. E., Reimann, S., Xiao, P., Brunner, D., O'Doherty, S., & Buchmann, B. (2012). Future emissions and atmospheric fate of hfc-1234yf from mobile air conditioners in Europe. *Environmental Science & Technology*, 46(3), 1650–1658. Copyright 2012 American Chemical Society).

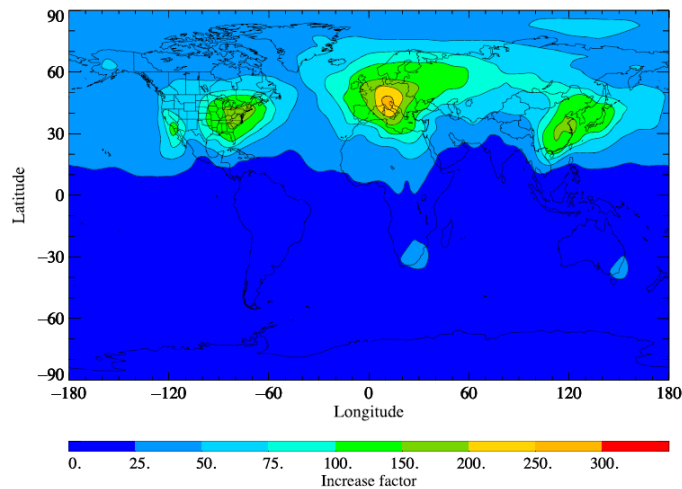
Forudsigelserne i Henne et al. (2012) er efterfølgende vurderet at overstige den faktiske udvikling. Baseret på opdaterede forventede udslip af HFO fra MAC, som indrapporteret til REACH, beregnede Rambøll (2023) i en rapport for Honeywell (HFO-producent), at udslippet og dermed TFA-afsætning nok snarere ville være ca. 37% af dét, som blev simuleret af Henne et al. (2012) (Figur 5).

Table 2. Estimated total (wet + dry) deposition flux of TFA over Europe (kg/km²-yr)

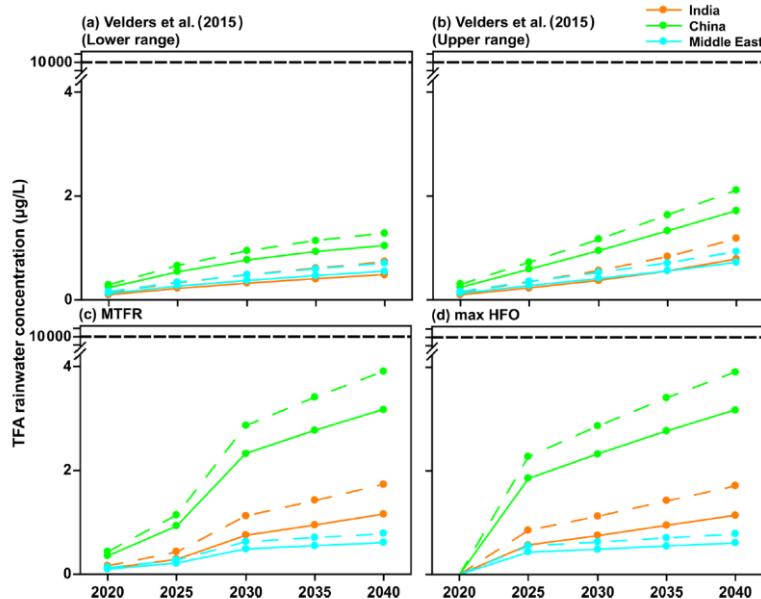
Latitude (degree)	Longitude (degree)								
	-10	-5	0	5	10	15	20	25	30
65	0.04	0.04	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.13	0.09
60	0.06	0.06	0.11	0.15	0.17	0.24	0.15	0.20	0.13
55	0.07	0.11	0.15	0.22	0.37	0.37	0.44	0.20	0.17
50	0.07	0.11	0.18	0.31	0.59	0.57	0.48	0.24	0.15
45	0.13	0.17	0.24	0.30	0.65	0.54	0.31	0.37	0.18
40	0.07	0.13	0.22	0.24	0.37	0.37	0.24	0.18	0.18
35	0.07	0.11	0.09	0.09	0.11	0.18	0.18	0.17	0.09

Figur 5. "HFO i MAC"-bidrag til TFA-afsætning baseret på Henne et al. 2012-simuleringer, men mindre udslip i forbindelse med anvendelsen, som registreret i REACH (Rambøll, 2023)

Holland et al. (2021) har på baggrund af et projiceret skifte fra HFC til HFO beregnet en 33x stigning i den globale atmosfæriske TFA fra fluorgasser, men med store regionale forskelle (Figur 6). Aflæses på figuren fås ca. en 100x stigning i Danmark. 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 7), hvilket også indikerer en betydelig stigning i TFA. Studiet inkluderer dog ikke områder nær Danmark.



Figur 6. 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 7. Forventet fremtidigt bidrag til TFA i nedbør fra HFO-1234yf under fire udledningsscenarioer og to beregningsmodeller (David et al., 2021).

Behringer et al. (2021) beregnede en forventet tredobling af TFA fra fluorede gasser udledt i Europa fra 2015-2030, hovedsageligt pga. HFO-1234yf. Da Europa samtidig påvirkes af langlivede HFC-gasser fra andre dele af verden samt af den eksisterende atmosfæriske HFC-pulje, vil TFA-afsætningen fra fluorgasser i Europa sandsynligvis langt mere end tredobles i et sådant scenarie (Figur 8). Behringer et al. kunne dog ikke forklare ca. halvdelen af den målte TFA i nedbør med beregninger af omdannelse af fluorgasser i atmosfæren, hvilket øger usikkerheden på fremskrivningerne.

Figure 18: Development of European (EU-28) emissions and resulting quantities of trifluoroacetic acid (TFA) of major TFA-forming HFCs, u-HFCs and u-HCFC-containing refrigerants and blowing agents across all sectors in metric kilotonnes for the years 2000 to 2050 in 10-year steps for the "u-HFC and u-HCFC maximum scenario". All other projected TFA-forming substances are subsumed under the heading "Others".

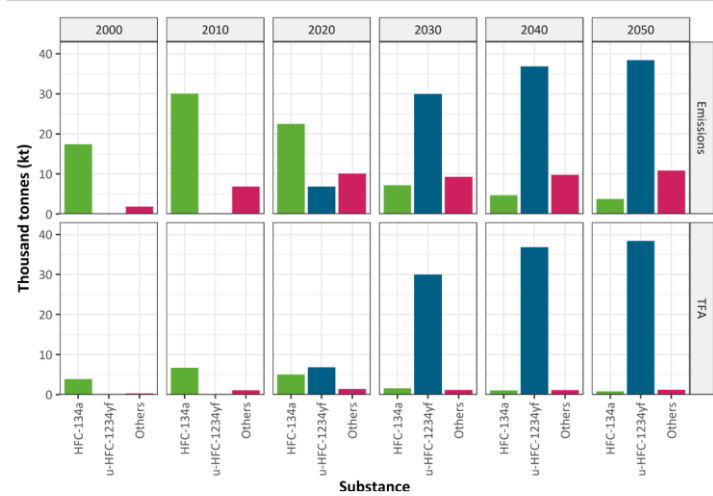
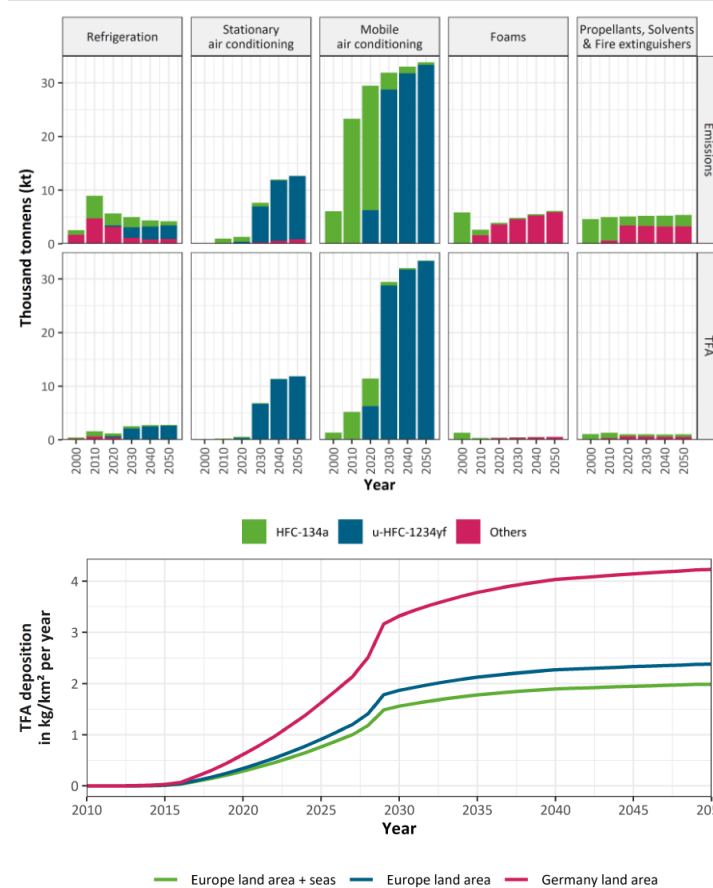


Figure 19: Quantities of European (EU-28) emissions and formed trifluoroacetic acid (TFA) of major TFA-forming HFC-, u-HFC- and u-HCFC-containing refrigerants and blowing agents in metric kilotonnes by sector for the years 2000 to 2050 in 10-year steps for the "u-HFC and u-HCFC maximum scenario". All other projected TFA-forming substances are subsumed under the heading "Others". The sector "Others" is not shown, because the TFA amounts here are at a maximum of approx. 0.03 kt.



Figur 8. Forventet fremtidigt bidrag til TFA fra forskellige F-gasser og forskellige sektorer samt en samlet beregnet TFA-afsætning frem til 2050 i et "Worst-case" scenarium (Behringer et al., 2021).

Madronich et al. (2024) har også beregnet atmosfærisk TFA-input på baggrund af den sandsynlige omstilling fra HFC til HFO (Tabel 2). Som det ses, beregnes ca. en tidobling af TFA-inputtet fra de to gasser på globalt plan fra 2020 til 2050.

Tabel 2. Eksempel på scenarie for fremtidige HFC- og HFO-udledninger og deraf følgende beregnet samlet atmosfærisk TFA-afsætning (Madronich et al., 2024).

Photochemical & Photobiological Sciences (2023) 22:1129–1176 1153

	HFC-134a	HFO-1234yf	Sum
Table 3 Projected global yields of TFA from HFC-134a and HFO-1234yf and total deposition between 2020 and 2100			
Annual formation of TFA (a. e., acid equivalents)			
2020	0.01–0.03 Tg year ⁻¹	0.03–0.03 Tg year ⁻¹	0.04–0.06 Tg year ⁻¹
2050	0.02–0.05 Tg year ⁻¹	0.34–0.49 Tg year ⁻¹	0.36–0.54 Tg year ⁻¹
2100	0.01–0.02 Tg year ⁻¹	0.63–1.03 Tg year ⁻¹	0.64–1.05 Tg year ⁻¹
Sums of deposited TFA (a. e.)			
2020–2050	0.5–1.5 Tg	5.3–6.6 Tg	5.8–8.1 Tg
2020–2100	1.0–2.9 Tg	30.5–49.0 Tg	31.5–51.9 Tg

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 CO₂ og hydrocarboner. Da HFO-1234yf har en kort levetid i atmosfæren, ville en ren Europæisk beslutning om dette 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. Derudover, er der allerede lagt en plan for total udfasning af HFC (inklusive HFO) i år 2050 i EU (EU, 2024), en plan som skal evalueres/revurderes i 2027.

Udover fluorerede gasser, er visse fluortelomerer (f.eks. visse fluorotelomer alkoholer, fluorotelomer iodider og fluorotelomer acrylater) også kendte TFA-kilder (Freeling & Bjørnsdotter, 2023). Fluortelomerer er 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. **Sandsynligvis er fluortelomerer en langt mindre kilde til TFA end fluor-gasser, men der er langt færre studier af fluortelomerer som atmosfærisk TFA-kilde.**

4.2 Opvarmning af fluorpolymerer

Når fluorpolymerer opvarmes ved tilstedeværelse af ilt, kan der 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 noget mindre fraktion af TFA fra opvarmning af fluorpolymerer (omkring 1%), men konkluderede til gengæld, at der dannedes mest TFA ved en egentlig afbrænding af polymererne, dvs. ved temperaturer over

500°C. Omvendt er der studier, der viser, at TFA ikke er stabilt ved temperaturer over 400-500°C, så opholdstiden i ovnen kunne tænkes at være afgørende for, hvor meget TFA der uddrives fra forbrændingsanlæg. Ifølge Cui et al. er kilderne til TFA i nedbør over Beijing på baggrund af en 1% omdannelse til TFA helt domineret af HFC-gasser, særligt HFC-134a og opvarmning af fluorpolymerer forårsager kun 0,001-0,01 µg/L. Der er dog store usikkerheder omkring disse beregninger, bl.a. pga. usikkerheden omkring TFA-udbyttet ved afbrænding. Grundet de store usikkerheder inkluderes opvarmning af fluorpolymerer ikke i den beregnede kildestyrke for TFA. **Det er dog muligt, at der kan være et ikke-ubetydeligt bidrag fra forbrændingsanlæg, det er blot ikke muligt at komme med realistiske bud på input hverken i fortid, nutid eller fremtid. HOFORs kildeplads XI ligger i nærheden af tre større forbrændingsanlæg, Vestforbrændingen ca. 5 km mod øst, ARGO ca. 15 km mod sydvest og I/S Amager Ressourcecenter ca. 18 km mod øst.**

4.3 Konklusion på atmosfæriske 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 (især HFO'er), hvilket formodentlig samlet set giver en kraftigt forøget total TFA-dannelse. Samtidig sker 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, men der er meget store usikkerheder omkring det fremtidige input.**

5. Målt atmosfærisk afsætning af TFA

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 eller 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

Land/område	Lokalitet	Årstal	Regn/sne	TFA (µg/L)	Middel eller median ^a (µg/L)	Kilde
Schweiz	441 månedsprøver fra 14 lokaliteter	2021-2023	Regn+sne	0,04-5,7	0,58	Henne et al., 2025
Canada	Toronto	1998-1999	Regn	0,08-0,81	-	Ellis et al., 2000
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.

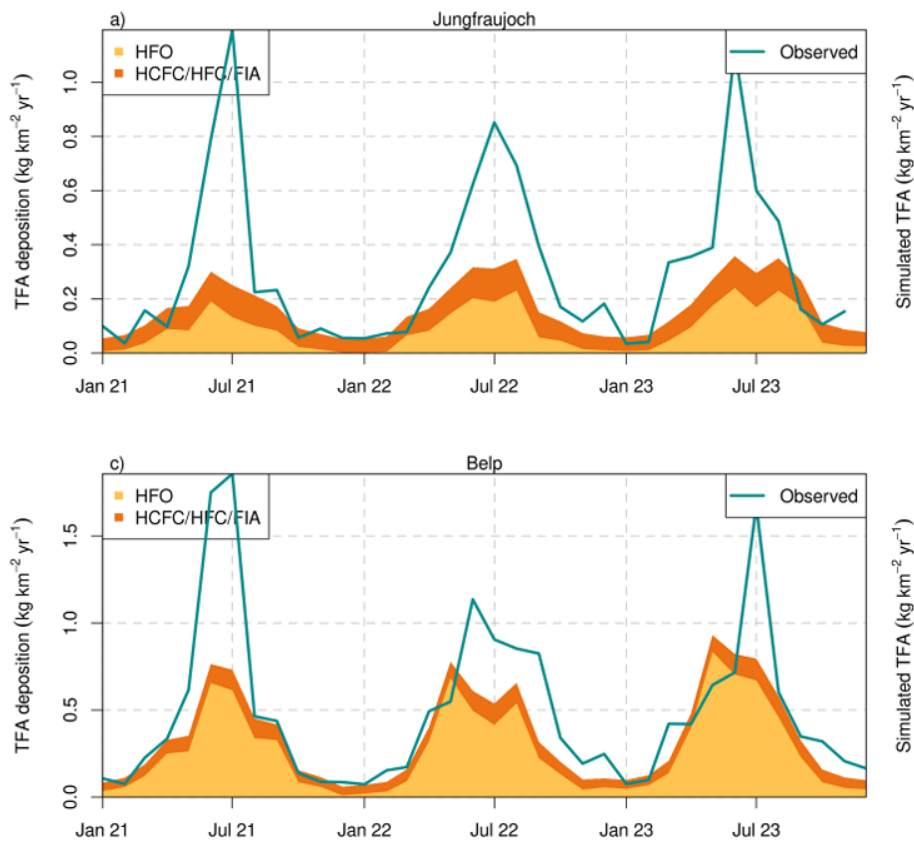
^bHv. nedbørsvægtet- og "regression on order statistics"-middel

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. Henne et al. (2025) fandt til gengæld klart højest TFA-afsætning i det sydlige Schweiz, hvilket blev relateret til stor påvirkning fra HFO-gasser fra biltrafik syd for alperne.

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 (vådafsætning) kan der sandsynligvis afsættes TFA direkte fra aerosoler eller gasfase i luften (tøraftsætning). For TFA forventes vådafsætningen dog at være større end tøraftsætningen, selv i nedbørsfattige områder (Zhai et al., 2015; David et al., 2021), omend tøraftsætningen tidligere er vurderet at være af samme størrelse som våddeposition (Martin et al., 2003). **Med typisk dansk vejr med jævnlig nedbør, må vådafsætning formodes at dominere, men om der også er en betydelig tøraftsætning er svært at afgøre ud fra nuværende viden. Behringer et al (2021) beregnede en tøraftsætning på 12% og en vådafsætning på 88% over Tyskland, hvilket sandsynligvis ville være beregnet til ca. det samme over Danmark med den anvendte metode, men andre beregningsmodeller ser ud til at tillægge tøraftsætning større betydning end dette.**

Omregnes fra koncentration i nedbør til årlig vådafsætning af TFA, er det bedste bud for Danmark nok de grundige tyske målinger i 2018-2019, hvor der blev fundet at: "The annual wet deposition of trifluoroacetate at the sites ranged from 91.4 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ per year to 401 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ per year", som dog så ud til at være lidt større for 2019-2020. Beregninger af bidrag fra fluorerede gasser kunne kun forklare ca. 150-200 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ og omkring halvdelen af kilderne manglede altså tilsyneladende i forklaringerne. Der er dog store usikkerheder omkring f.eks. TFA-dannelsesfraktionen fra HFC-134a og omkring koncentrationen af HFO-1234yf, så forfatterne afviser ikke, at hele den målte TFA-koncentration i nedbøren kan forklares med kendte kilder i form af især HFC- og HFO-gasser. Der er dog også andre studier, som finder at der må være andre betydende atmosfæriske kilder til TFA end HFC-gasser, f.eks. Wu et al. (2014). Det nylige grundige schweiziske studie af TFA i nedbør (Henne et al., 2025) finder også, at HFC-gasser (inklusive HFO) kun kan forklare ca. 50% af det observerede TFA i nedbør på årsbasis med størst forskel på målt og simuleret i sommermånederne.



Figur 9. Målt og beregnet TFA-afsætning på to schweiziske lokaliteter (Henne et al., 2025).

Albers (2024) målte TFA i nedbør opsamlet i København, Roskilde og ved nordkysten af Sjælland (Tisvilde Hegn), med flest prøver fra København. Nedbøren blev opsamlet med en åben bulk-opsamler og vil derfor sandsynligvis også opsamle en del af en eventuel tørafsætning. Den højest målte koncentration i regnvand fra København var $4,2 \mu\text{g/L}$, opsamlet fra én kraftig men kortvarig byge afgivende ca. 4 mm regn d. 26/6 efter en lang tørkeperiode. Den lavest målte koncentration i regnvand fra GEUS' tag var $0,13 \mu\text{g/L}$, 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 $4 \mu\text{g/L}$. Med den store variation i koncentration over perioden var der ikke tilstrækkeligt med data til at beregne et egentlig års- eller sæsongennemsnit for TFA-koncentrationen i nedbør, men over København lå koncentrationen i sommerhalvåret generelt omkring eller over $1 \mu\text{g/L}$ og i vinterhalvåret et stykke under $1 \mu\text{g/L}$.

Der findes en række studier af TFA i overfladevand, hvoraf to sandsynligvis kan korreleres direkte til diffust atmosfærisk input. Cahill (2022) rapporterede, at overfladevand indsamlet i det indre Alaska indeholdt $0,10\text{-}0,19 \mu\text{g/L}$ i 2021 (median $0,13$), hvilket var ca. en faktor 6 stigning fra 1998 ($<0,0095\text{-}0,063 \mu\text{g/L}$ 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. De målte TFA-koncentrationer korrelerede med TFA-input beregnet ud fra atmosfærens indhold af HCFC og HFC-gasser over tid.

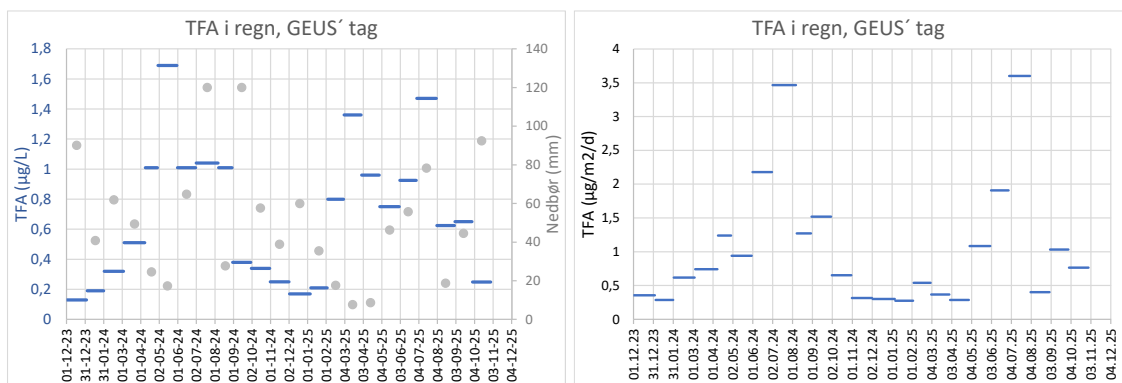
5.2 TFA i nedbør over København fra 2023-2025

Fra december 2023 er nedbøren blevet opsamlet på taget af GEUS (Øster Voldgade 10, København) og en delprøve nedfrosset hver måned til senere analyse af TFA, med analysemetoden beskrevet i Albers & Sültenfuss (2024). Opsamlingen er foregået med et simpelt system (ståltragt i ståltermoflaske, se foto), der udover selve nedbøren må formodes at opsamle en del af en eventuel tøraftsætning. Til gengæld er opstillingen formentlig dårlig til at opsamle sne. I tørre, varme perioder kan lidt fordampning fra systemet desuden næppe undgås, men sammenligninger med DMI's data for nedbør over København og Frederiksberg viser, at en eventuel fordampning fra systemet er meget begrænset og derfor ikke bør påvirke koncentrationen af TFA nævneværdigt. En eventuel fordampning af dele af det opsamlede vand vil desuden ikke påvirke den beregnede TFA-afsætning, da TFA ikke forventes at fordampe sammen med vandet. For at vurdere, om der afsættes mere TFA midt i en storby som København, end det kan forventes f.eks. ved Kildeplads XI ca. 15 km fra centrum af København blev der opsat en tilsvarende nedbørsopsamler i en have i et rækkehuskvarter i udkanten af Roskilde, ca. 30 km vest for GEUS.



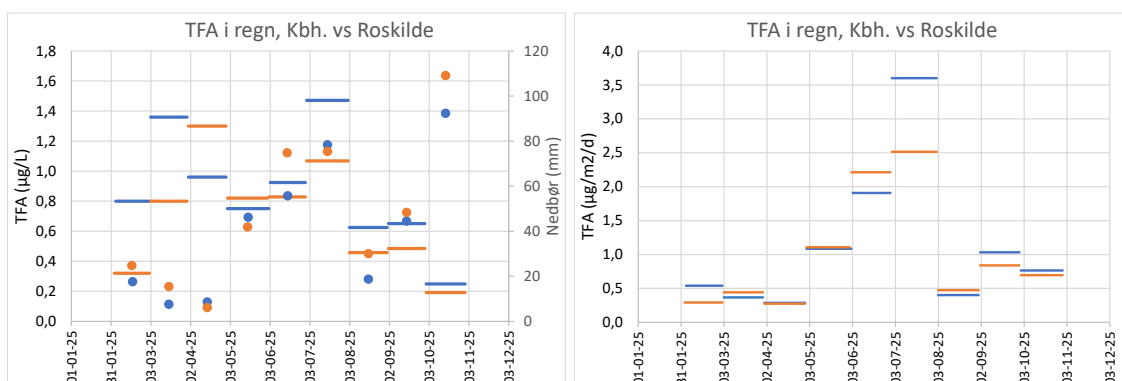
Simpel nedbørsopsamler på taget af GEUS.

Den gennemsnitlige koncentration af TFA over en måned varierede fra 0,13 µg/L i januar 2025 til 1,7 µg/L i maj 2024 (Figur 10). Det nedbørsvægtede årsgennemsnit for hele året 2024 var 0,60 µg/L. Afsætningen af TFA varierede fra 0,28 µg/m²/d i januar 2025 til 3,5 µg/m²/d i juli 2024. Årsgennemsnittet for TFA-afsætning i 2024 var 1,13 µg/m²/d.



Figur 10. Koncentration ($\mu\text{g/L}$) og afsætning ($\mu\text{g/m}^2/\text{d}$) af TFA i København målt som gennemsnit over ca. 30 dage fra december 2023 til oktober 2025. De grå prikker i figuren til venstre angiver månedsnedbøren som målt i nedbørsopsamleren.

Der var ingen større forskel i koncentration og afsætning af TFA i nedbør, når nedbørsopsamleren i København sammenlignes med opsamleren placeret i Roskilde (Figur 11).



Figur 11. Venstre: TFA-koncentration (streg) og nedbørsmængde (prik) i månedsprøver fra København (blå) og Roskilde (orange) fra februar 2025 til oktober 2025. Højre: Data fra figuren til venstre omregnet til TFA-afsætning for hhv. København (blå) og Roskilde (orange).

5.3 Konklusion på TFA i nedbørsprøver

Der er kun geografisk spredte og usystematiske publicerede TFA-koncentrationer for vandige miljøprøver i "verdenslitteraturen", med fire nylige studier af hhv. regn over Tyskland, regn over det østlige USA, nedbør i Schweiz 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 fra slut-90'erne, men metoder og lokaliteter er ikke identiske, så stigningen må tages med 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 $0,01 \mu\text{g/L}$ i 1980'erne til siden ca. 1990 at have været kraftigt stigende til omkring eller over $0,1 \mu\text{g/L}$ i 2010'erne. Der ser ud til at være meget stor tidlig 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 for godt 5 år siden i Nordeuropa ud fra litteraturen kan forventes en årgennemsnitlig 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. I 2024 blev målt en gennemsnitlig koncentration af TFA i nedbør over København på 0,6 µg/L, hvilket passer fint med de tyske målinger, fem år tidligere, når der regnes med at TFA-afsætningen er stigende. **En gennemsnitlig TFA-koncentration på 0,2-0,5 µg/L svarer til et totalt TFA-input over Danmark via vådafsætning på ca. 150-400 µg/m²/år omkring år 2020. I slutningen af 1990'erne har de tilsvarende tal så formentlig været 2-4 gange lavere, dvs. fra ca. 40-200 µg/m²/år. I 2024 blev der målt en afsætning på ca. 400 µg TFA pr. m² i København.** Dette kan også sammenlignes med nyligt publicerede målinger fra Schweiz, som fandt gennemsnit varierende fra 310-1280 µg/m²/år i årene 2021-2023, lavest i målestationer højt oppe i alperne og højest syd for alperne. Gennemsnittet på tværs af 14 Schweiziske målestationer lå på ca. 600 µg/m²/år.

6. TFA i grundvand påvirket af atmosfærisk afsætning

TFA kan detekteres i alt dansk grundvand infiltreret efter ca. 1980, og i 36 boringer med helt ungt grundvand, dannet mellem 2010 og 2023, ligger koncentrationen generelt fra 0,3-1,0 µg/L, med fire boringer med højere koncentration, op til 1,6 µg/L (Albers og Sültenfuss, 2024). De fleste af boringerne i Albers og Sültenfuss (2024) er i risiko for at være påvirket af TFA fra landbruget (TFA er nedbrydningsprodukt fra en række pesticider, Johnsen et al., 2024), men seks boringer med helt ungt vand havde naturområder som dominerende opland, og her var koncentrationen af TFA 0,3-0,5 µg/L. Albers (2024) målte TFA i 15 monitoringsboringer i ungt skovvand, som med høj sikkerhed kan siges ikke at være påvirket af nedsivning på landbrugsarealer. I disse var den typiske koncentration ligeledes 0,3-0,5 µg/L, med 0,2-0,7 µg/L som det fulde interval. Det ser altså ud til, at den atmosfæriske afsætning generelt har resulteret i koncentrationer, der pt. ligger omkring 0,3-0,5 µg/L i helt ungt grundvand under danske skovarealer.

6.1 TFA i grundvand ved Kilde XI

Oplandet til Kilde XI er domineret af bebyggelse og derfor ikke direkte sammenlignelig med de mange undersøgte boringer placeret i skove, selv hvis begge primært modtager TFA fra atmosfærisk afsætning. I Tabel 4 og Figur 12 ses koncentrationen af TFA i boringer på kildepladsen. **Det ses at TFA-koncentrationen er højest i det helt unge grundvand ca. 5-10 m under terræn og lavest i boring 200.4915, som indvinder vand dybere end de øvrige indvindingsboringer. Koncentrationen i det helt unge vand svarer til dét, som er set i helt ungt vand under skovområder (Albers, 2024).**

Tabel 4. TFA (µg/L) i indvindings- og monitoringsboringer ved HOFOR Kildeplads XI i Ballerup. Analyselaboratorium (GEUS eller Eurofins) samt resultat af eventuel grundvandsdatering er angivet.

DGU-nr.	Boring-nr.	Indtag dybde (m)	Tri-Hevalder (år)	Eurofins 2022	GEUS 2023	Eurofins 2024	Eurofins 2025	GEUS 2025
200.4915	1A	20-120	-	-	0,04	0,094	0,099	0,06
200.4916	3A	21-70	-	-	0,19	0,17	0,18	0,15
200.3870	8A	16-44	-	0,15	-	0,15	0,23	0,17
200.3871	9A	15-76	-	0,12	-	-	-	-
200. 171	UB 436	14,9-15,9	15	-	-	0,25	0,28	0,27
200. 5733	B3	5,15-10,15	<5	-	0,62*	-	-	0,46*
200. 5732	B4	5,9-10,9	<5	-	0,54*	-	-	0,38*

*Middel af prøve fra juni og prøve fra november.

7. Estimat af kildestyrke for TFA og input til model

7.1 Forudsætninger og antagelser

For at simulere koncentrationen af TFA i grundvandet på HOFORs Kildeplads XI, må der gøres en række antagelser, hvoraf nogle vurderes ret sikre (såsom at TFA ikke adsorberer eller nedbrydes under transport gennem jorden), mens andre er meget usikre f.eks. den fremtidige kildestyrke, der fuldstændig afhænger af teknologisk udvikling kombineret med samfundets beslutninger om udfasning af F-gasser.

Forudsætninger/antagelser i modelsimuleringerne angående TFA:

- Ingen andre kilder end atmosfæriske
- Ingen sorption eller nedbrydning af TFA
- Intet optag i planter (*ikke korrekt antagelse, men planteoptag er ukendt og vil formentlig i høj grad senere frigives ved løvfald*)
- Afræning fra befæstede arealer til kloak fratrækkes TFA-afsætningen

Forudsætninger/antagelser for atmosfærisk afsætning af TFA:

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

**Udover den generelle usikkerhed på den fremtidige fluorgas-koncentration, er der en tendens til, at beregninger baseret på de målte fluorgas-koncentrationer ikke kan forklare al den målte TFA i nedbør (med de Canadiske iskerener som undtagelse). Hvis den nuværende koncentration af TFA i nedbør ganges med den fremtidige udvikling i fluorgasser, kan den fremtidige TFA altså overvurderes (afhængig af udviklingen i den eventuelle "ukendte" kilde). Det er vigtigt at understrege dette forbehold, men ikke muligt at korrigere for det i kildestyrkescenarierne!*

7.2 Kildestyrke for atmosfærisk afsætning af TFA

I Tabel 5 og Tabel 6 ses bedste bud på den fortidige, nutidige og fremtidige kildestyrke for atmosfærisk afsætning af TFA til brug i modelsimuleringerne. For den fremtidige kildestyrke er på baggrund af litteraturgennemgangen i kapitel 4 fremsat to scenarier, som må betragtes som "Worst-case", stort set uden regulering af F-gasser samt "Best-case" med en teoretisk hurtig og effektiv politisk regulering af brugen af de F-gasser, som kan danne TFA. Begge scenarier er sandsynligvis urealistiske, og udviklingen i kildestyrke må formodes at lande inden for dette brede spænd.

Tabel 5. Bedste bud på fortidig og nuværende kildestyrke (vådafsætning) af TFA i Østdanmark:

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

*Baseret især på målinger og opgørelser i Behringer et al., 2021.

**Baseret på nedbørsmålinger på GEUS' tag og sammenligning med litteraturværdier.

Tabel 6. Scenarier for fremtidig kildestyrke (vådafsætning) af TFA i Østdanmark. Pga. den store usikkerhed afrundes til hele hundreder.

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

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

**Svarende til 37% af HFO-scenariet i Henne et al (2012), som foreslået af Rambøll (2023) (for længdegrad = 10 og breddegrad = 55, se Figur 5) + HFC-bidrag, sat til 150, 200 og 100 i hhv. 2030, 2040 og 2050. Et forbud mod HFC og HFO fra 2030 er sandsynligvis ikke realistisk, men det er endnu ikke afgjort, om der kommer et generelt EU-forbud mod PFAS, endside hvordan og fra hvornår dette i så fald ville gælde for F-gasser. Pt. taler forslaget om en overgangsperiode på mellem 6,5 og 13,5 år for forskellige anvendelser efter et eventuelt vedtagelse af forbud (Kilde: [What you need to know about the updated PFAS restriction dossier](#)). Best-case er derfor et meget optimistisk bud på den maksimale effekt af fremtidige politiske beslutninger.

7.2.1 Modelsimuleringer efter 2050

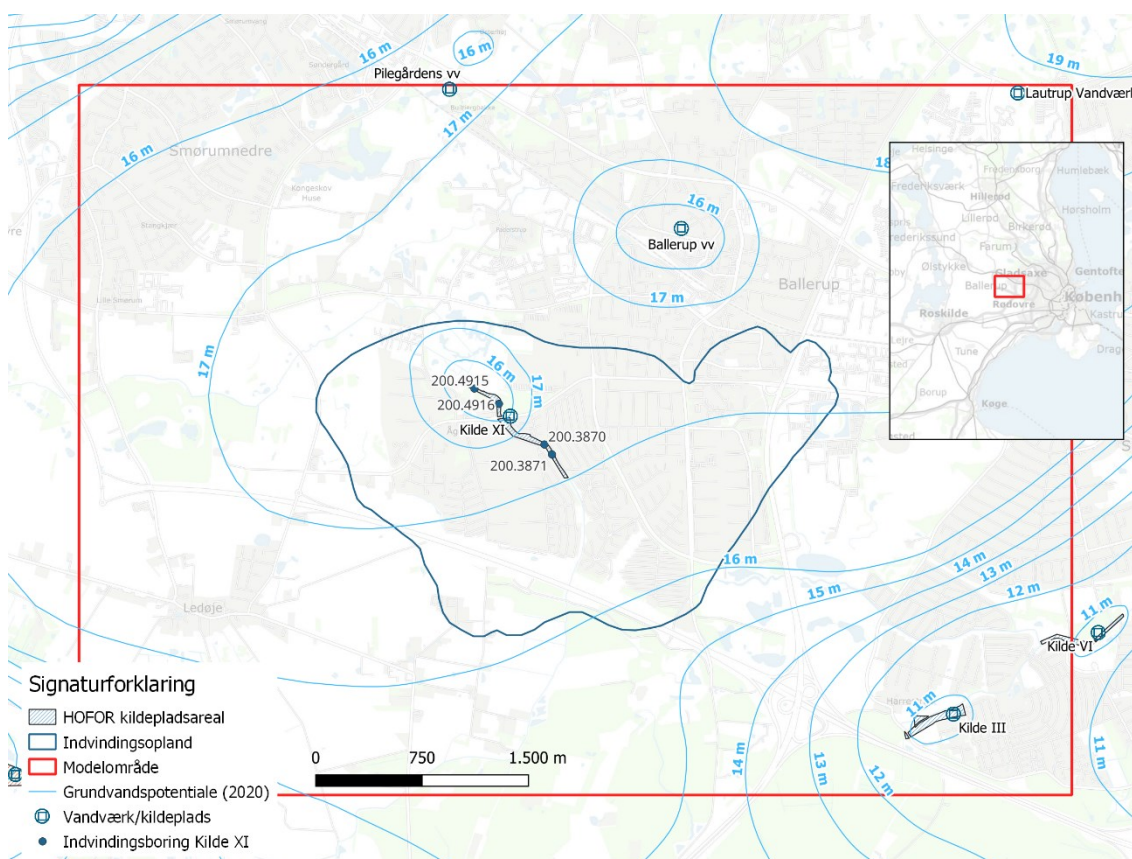
I forlængelse af ovenstående scenarier frem mod 2050 arbejdes med en kildestyrke mellem 2050 og 2100, som enten er uændret ift. 2050 eller som falder til nul mellem 2050 og 2060. Kildestyrken for TFA efter 2050 er helt urealistisk at forudsige, men der foretages disse to projektioner for at kunne køre modellen helt til år 2100, da der pga. den tid, der går fra grundvandet dannes til det indvindes, ellers ikke vil ses den fulde effekt af den nutidige og fremtidige afsætning af TFA fra atmosfæren på Kilde XI.

8. Modelsimuleringer af TFA på HOFOR Kildeplads XI

Med udgangspunkt i de estimerede kildestyrker præsenteret i kapitel 7, er der udført modellsimuleringer af den historiske og den fremtidige spredning af TFA i grundvandet i og omkring oplandet til HOFORs kildeplads Kilde XI. Modelberegningerne er brugt til at illustrere, hvordan koncentrationen af TFA i det indvundne grundvand på Kilde XI kan have udviklet sig, siden det er blevet introduceret i grundvandet via atmosfæren, og hvordan koncentrationen kan tænkes at udvikle sig i fremtiden frem mod år 2100.

8.1 Hydrologisk modelgrundlag

Modelberegningerne er udført med HOFOR's hydrogeologiske model for området omkring Kilde XI, samme model som har været anvendt i Fungisource-projektet (Albers et al., 2023), hvor modellen blev anvendt til at belyse varigheden af DMS i det indvundne grundvand på Kilde XI. Da der er gået nogle år siden FungiSource-projektet er gennemført, er modellen opdateret med indvindingsmængder frem til og med 2024, men ellers er det den samme model.

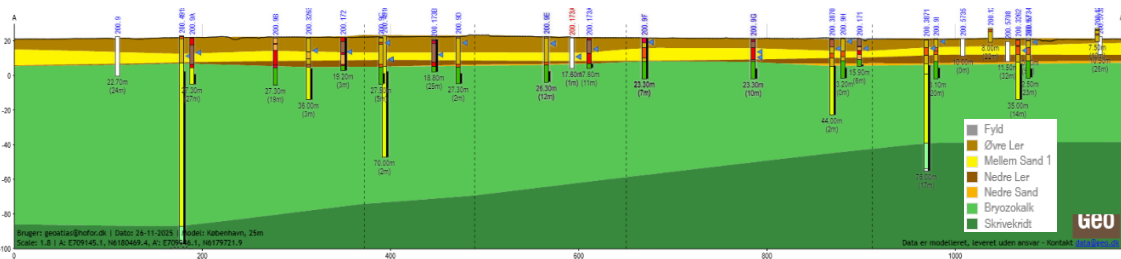


Figur 13. Figuren viser modelområdet for den anvendte model sammen med indvindingsoplandet til Kilde XI og grundvandspotentialet i det primære magasin, kalkmagasinet, som det så ud i oktober 2020.

Den anvendte model er opstillet i modelkoden MIKE SHE som en 3D dynamisk hydrologisk model, beskrivende hele det landbaserede vandkredsløb. Dvs. en model, der simulerer hele det hydrologiske kredsløb fra nedbøren falder som regn eller sne, fanges på bevoksningen og be-fæstede arealer, hvorfra den kan fordampe, nedsiver eller strømmer af på overfladen,

strømning gennem den umættede grundvandszone og videre strømning gennem de mættede jordlag som grundvand, hvor det enten indvindes eller strømmer til dræn, vandløb eller ud i havet.

Horisontalt er modellen diskretiseret i et 50 x 50 meter modelnet, der følger koordinatsystemet UTM zone 32N, EUREF89. Vertikalt er modellen diskretiseret ved 5 modellag, hvor opdelingen tager udgangspunkt i geologien for området. De 4 øverste modellag repræsenterer de kvartære aflejringer og det nederste modellag de prækvartære aflejringer i form af kalken, som udgør det primære indvindingsmagasin i området, dvs. det magasin hvor der indvindes fra på Kilde XI. Den geologiske opbygning er illustreret på Figur 14 ved geologisk profilsnit langs indvindingsboringerne på kildepladsen.



Figur 14. Geologisk profil langs Kilde XI's indvindingsboringer. Profilet er dannet vha. GeoAtlas Live og viser udvalgte boringsprofiler og GEO's tolkning af geologien.

Tidsmæssigt er modellen opstillet for perioden 1968-2100 begge år inklusive. Til beskrivelse af prædiktive simuleringer af TFA-forureningens spredning i området, er modellen således tidsmæssigt fremskrevet, så de fremtidige indvindingsplaner kan beskrives i en forureningsmæssig sammenhæng.

Modellen anvender klimadata som input i form af døgnværdier af nedbør, temperatur og potentiel fordampning. Nedbøren er defineret ved DMI's 10 km klimagrid, mens temperatur og potentiel fordampning er fra DMI's 20 km klimagrid. For den historiske periode 1968-1988 og den fremtidige periode 2023-2100 haves der ikke klimadata, hvorfor disse er dannet med udgangspunkt i perioden med historiske klimadata, dvs. 1989-2022. Således anvendes klimadata fra perioden 1989-2009, som klimadata for perioden 1968-1988 og for fremskrivningen frem mod 2100 anvendes klimadata fra den 12-årige klimaperiode 2007-2018, som gentages indtil perioden frem mod år 2100 er udfyldt.

Stoftransporten og spredningen/varigheden af TFA i modellen simuleres kun i den mættede del af det hydrologiske modelsystem. Det betyder, at stoftransporten gennem den øverste umættede zone ikke indregnes, og at TFA-fluxen derfor knyttes direkte til det øverste grundvandspejl. Transportvejen gennem den umættede zone er relativ kort i de to modelområder i forhold til transportvejen gennem den mættede zone, og derfor vurderes det, at den manglende transportvej ikke har væsentlig betydning for modelresultaterne, når det er varigheden af TFA, der betragtes.

Stoftransporten gennem den mættede del af det hydrologiske system simuleres som konvektiv transport uden sorption, nedbrydning eller dispersion. Som beskrevet i kapitel 3 adsorberer eller nedbrydes TFA ikke under den underjordiske transport, hvorfor nedbrydning ikke er

medtaget i simuleringerne. Dispersionen håndterer alle de inhomogeniteter, vi ikke beskriver i en numerisk model, men desværre har vi ingen længere gennembrudskurver for TFA, som ellers kunne bruges til at belyse dispersionens størrelse.

8.2 Implementering af TFA kildestyrkemodeller

Varigheden af TFA-forureningen i oplandet til Kilde XI er modelleret med det opstillede hydrologiske modelkoncept for perioden 1970-2100.

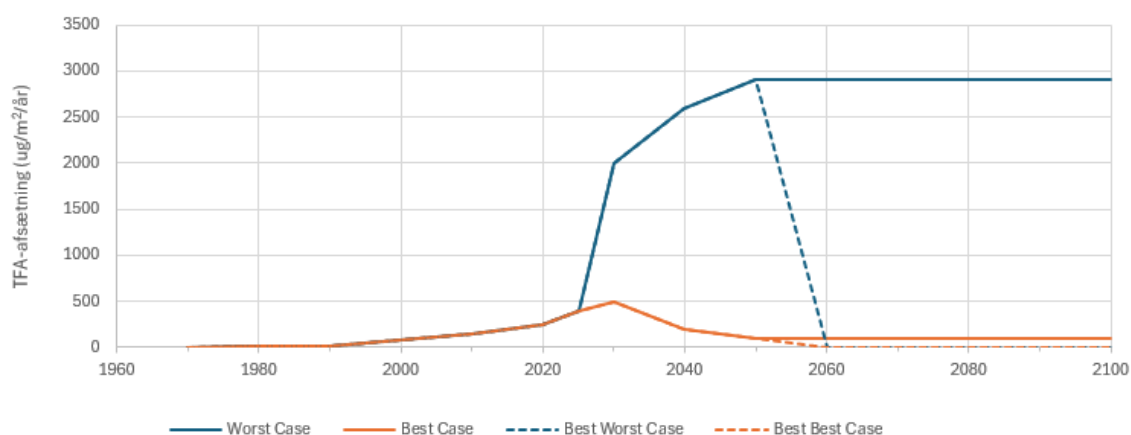
Med udgangspunkt i de i kapitel 7 beskrevne bud på fortidige, nutidige og fremtidige kildestyrker for atmosfærisk afsætning af TFA, er der dannet en række input-funktioner til stoftransportmodellen. I alt er der opstillet fire input-funktioner – svarende til fire simuleringer/scenarier. I Tabel 7 er de anvendte værdier i de fire input-funktioner vist, og på Figur 13 er input-funktionerne vist i form af grafer.

Den historiske og den nutidige kildestyrke, dvs. frem mod år 2025, er ens i alle fire input-funktioner. Frem mod år 2050 er der to scenarier for TFA-afsætningen, en Worst-case (WC) og en Best-case (BC). Fra 2050 og frem mod 2100 er der fire scenarier, idet TFA-afsætningen efter 2050 er antaget at fortsætte på forskellig vis. Dels med en uændret TFA-afsætning fra 2050 og frem, dels hvor TFA-afsætningen antages at aftage til nul over en 10-årig periode frem mod 2060, hvorefter den fortsat er nul. Scenarierne, hvor TFA-afsætningen antages at aftage over 10 år efter år 2050, betegnes hhv. Best Worst-case (BWC) og Best Best-case (BBC).

Det er antaget, at TFA-afsætningen starter i 1970 og mellem 10-års-estimerne antages en lineær udvikling, som det fremgår af graferne vist i Figur 15.

Tabel 7. Scenarier for historisk, nutidig og fremtidig kildestyrke for TFA i Østdanmark. Værdierne er en sammenstilling af værdierne fra Tabel 5 og Tabel 6.

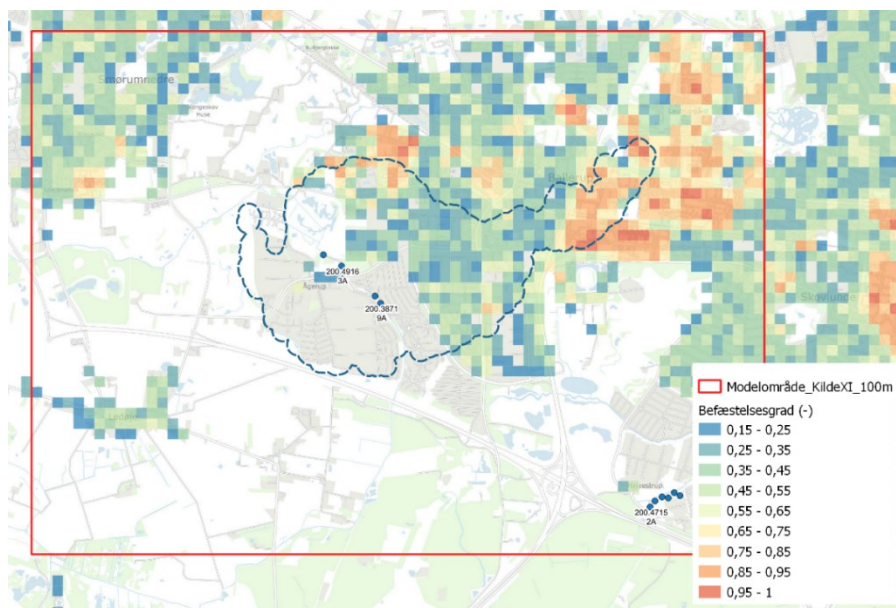
Årstal	Worst-case (WC)	Best-case (BC)	Best Worst-case (BWC)	Best Best-case (BBC)
	($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{år}$)	($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{år}$)	($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{år}$)	($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{år}$)
1970	0	0	0	0
1980	10	10	10	10
1990	20	20	20	20
2000	75	75	75	75
2010	150	150	150	150
2020	250	250	250	250
2025	400	400	400	400
2030	2000	500	2000	500
2040	2600	200	2600	200
2050	2900	100	2900	100
2060	2900	100	0	0
2070	2900	100	0	0
2080	2900	100	0	0
2090	2900	100	0	0
2100	2900	100	0	0



Figur 15. Fire input-funktioner for TFA-afsetningen historisk og frem mod år 2100.

Hver af de 4 opstillede fluxmodeller er implementeret i den hydrologiske model ved at påføre den til modellens øverste grundvandsspejl, dvs. direkte til grundvandszonen uden om den umættede zone. Der er derfor fuld kontrol over, hvor stor en mængde TFA, der introduceres i modellens grundvandszone, uden optag i planter. Jævnfør forudsætningerne i afsnit 7.1, er det antaget, at planteoptag senere frigives ved løvfald, og dermed ikke påvirker TFA-bidraget til grundvandet. I virkeligheden vil en del af planteoptaget sandsynligvis ikke finde tilbage til jorden, men dynamikken omkring planteoptag og frigivelse af TFA er pt. ukendt.

Da TFA-bidraget i denne modelanvendelse påføres direkte til det øvre grundvandsspejl, skal de estimerede kildestyrker, Tabel 7, korrigeres for den del, der strømmer af fra befæstede arealer og ender i kloakken. Inden anvendelse i modellen er kildestyrkerne derfor reduceret med udgangspunkt i oplysninger om befæstelsesgraden. Den anvendte fordeling af befæstelsesgraden er vist på Figur 16, og er hentet fra HIP-modellen (<https://hip.dataforsyningen.dk>), som er et prognoseværktøj opstillet med særlig fokus på det terrænnære grundvand. Figuren viser et modelområde, hvor der i store dele af specielt det vestlige område er åbent land, hvor der ikke antages nogen befæstelse. I de øvrige områder, der udgøres af by, kan befæstelsen forventes at være helt op til 95%, hvilket dog kun er i begrænsede områder. Betragtes det område, der udgør det grundvandsdannende område til Kilde XI, ses samme store variation i befæstelsen fra ingen befæstelse i områderne omkring kildepladsen, der udgøres af kolonihaver, til områder, hvor befæstelsen er tæt på 100%. Samlet for hele det grundvandsdannende opland er befæstelsen ca. 25%. TFA-fluxen implementeret i modellen varierer således fra modelcelle til modelcelle afhængig af befæstelsen, og den potentielle samlede TFA-flux inden for oplandet til Kilde XI er reduceret med ca. 25% inden implementering i modellen.



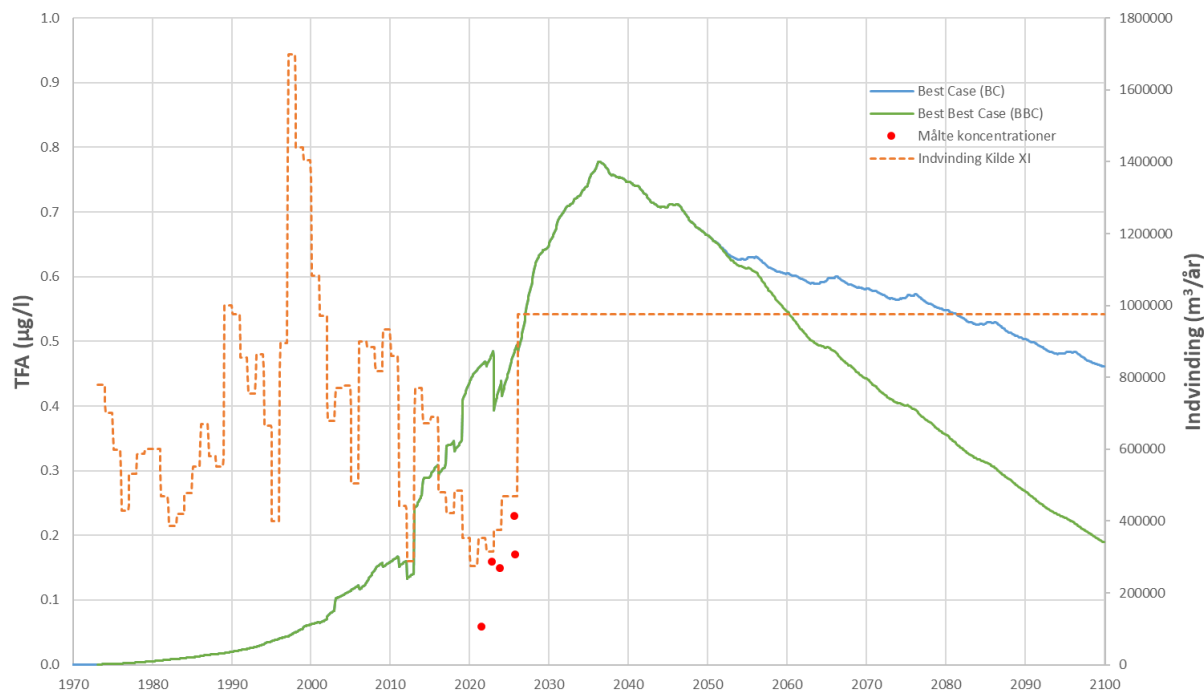
Figur 16. Figuren viser hvilken befæstelsesgrad, der er anvendt til at reducere TFA-fluxen med, så der i modellen sikres en afdræning fra befæstede arealer til kloak. Befæstelsesgraden er defineret i et modelnet med opløsningen 100m x 100m og stammer fra HIP-modellen, <https://hip.dataforsyningen.dk>. Den stiplede blå polygon udgør det grundvandsdannende opland til Kilde XI.

8.3 Resultat – varighed af TFA på Kilde XI

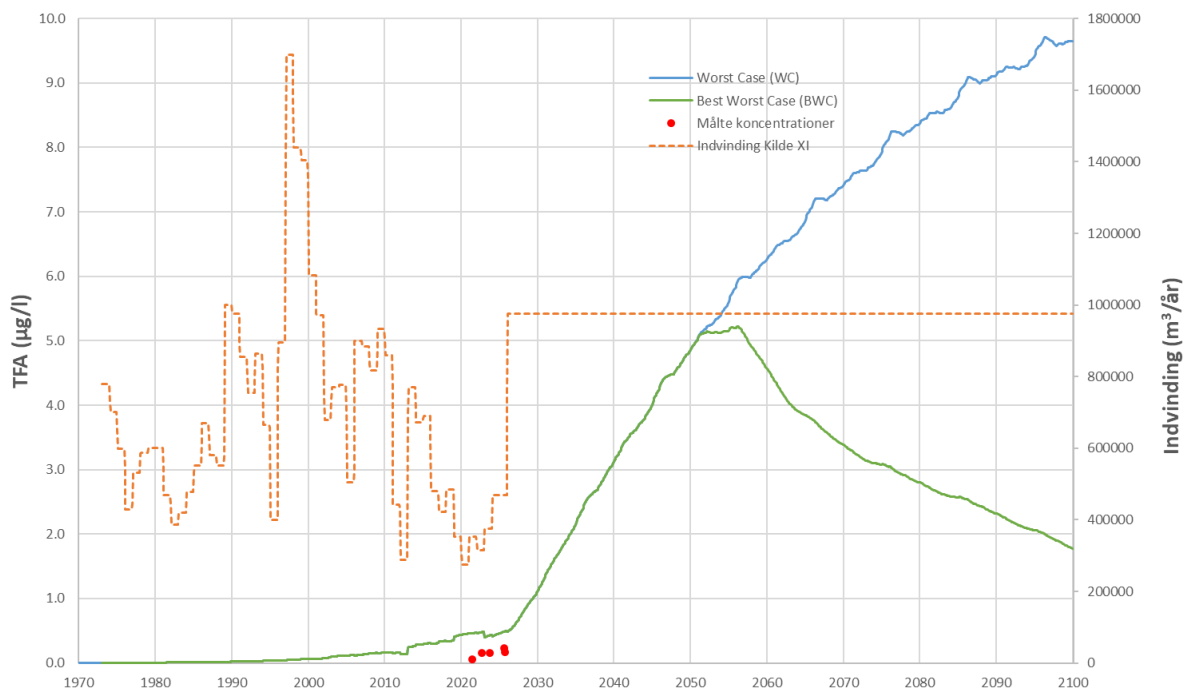
Resultaterne af de 4 gennemførte simuleringer/scenarier i form af varighedskurver for samle vandet på Kilde XI er vist på Figur 17 og Figur 18 for hhv. de to Best-case-scenarier og de to Worst-case-scenarier. Sammen med de simulerede varighedskurver er målinger af TFA-koncentrationen i samle vandet på Kilde XI vist (prøver udtaget af HOFOR og analyseret hos Eurofins eller GEUS, Tabel 4). Der er tale om få måledata, da der kun har været målt for TFA i samle vandet i perioden 2021-2025. Det fremgår desuden af de to figurer, hvordan der har været indvundet historisk på Kilde XI, og hvordan der antages indvundet fremadrettet.

Resultaterne frem mod 2025 er identiske, da fluxen i de 4 scenarier er ens frem til 2025. Sammenholdes den simulerede nuværende samle vandskoncentration for TFA med den målte ses, at modellen overestimerer mængden af TFA i samle vandet med ca. en faktor 2. Hvor målingerne viser et niveau på ca. 0,2 µg/L ligger modellen på lige over 0,4 µg/L i perioden 2021 til 2025. Målingerne viser (med forbehold for de få målepunkter) en stigende tendens i perioden, hvilket modellen også gør. Stigningen kan skyldes flere ting, dels den stigende flux, dels ændringer i indvindingsstrategi i perioden.

Betragtes Best-case scenarierne på Figur 17 ses, at TFA-koncentrationen stiger frem mod 2036, hvorefter den falder gradvist. Når den stiger, skyldes det en stigende flux frem mod 2030, og der er således en synlig responstid på ca. 6 år i koncentrationen i samle vandet ved ændringer i fluxen. I Best-case scenarierne når den maksimale koncentration op på knap 0,8 µg/L.



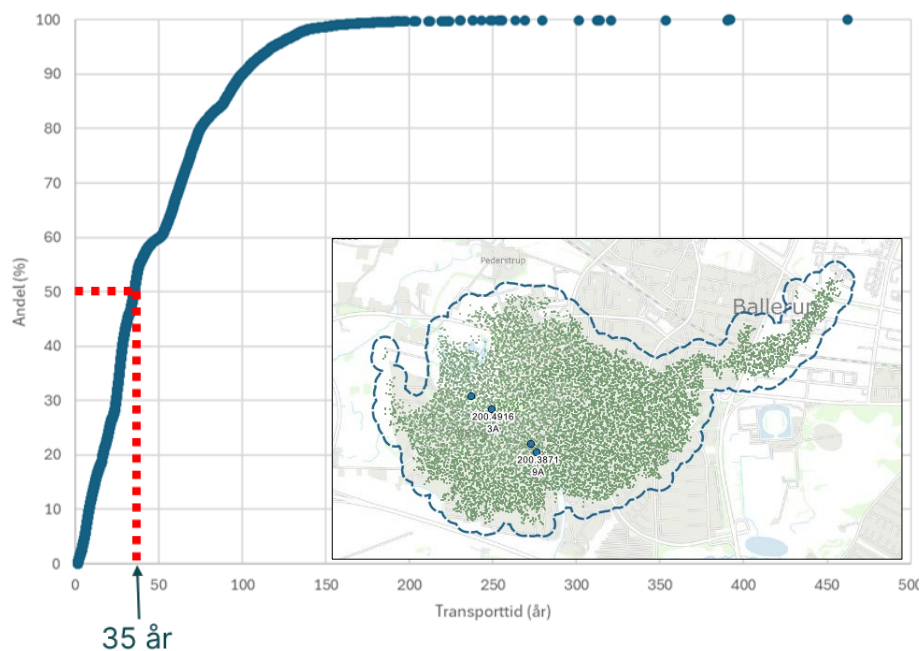
Figur 17. Simulerede varighedskurver for de to Best-case scenarier, Best-case og Best Best-case (forbud mod HFC og HFO i EU fra 2030 og mindste forudsagte HFC-vækst uden for EU).



Figur 18. Simulerede varighedskurver for de to Worst-case scenarier, Worst-case og Best Worst-case (fuld overgang fra HFC-HFO i MAC i EU og størst forudsagte HFC-vækst uden for EU).

I Worst-case scenarierne, Figur 18, ses en stigende koncentration frem mod år 2050. I Best Worst-case scenariet ses koncentrationen at begynde at falde i 2056. I Worst-case scenariet når den maksimale koncentration op på knap 10 µg/L i år 2100, hvor koncentrationen stadig er stigende.

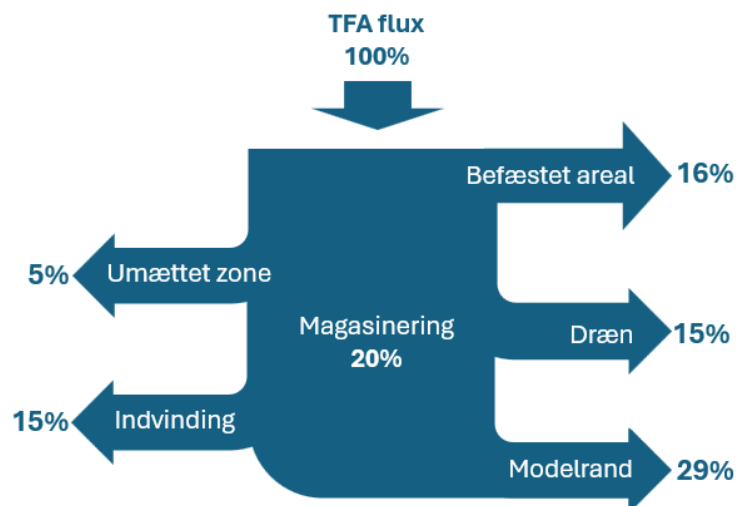
Som det fremgår af begge figurer, er varigheden af TFA i grundvandet og i samlevandet på Kilde XI meget lang, også i de to scenarier, hvor TFA-fluxen er nul efter år 2060. Det hænger sammen med, at der i dele af grundvandssystemet ses lange transporttider. I andre dele af grundvandssystemet er transporttiderne korte f.eks. tæt på kildepladsen, hvor der ikke er langt fra terræn til kalkmagasinet og kildepladsens borer. Til illustration af transporttiden i grundvandssystemet er der gennemført en partikelbanesimulering af partiklernes vej fra terræn til Kilde XI's borer. Resultatet er vist i Figur 19, hvor fordelingen af partiklernes transporttider fra terræn til indvindingen er præsenteret grafisk. Beregningen peger på en middeldager på det indvundne grundvand på 35 år, men viser også, at der er stor spredning på transporttiden. F.eks. er 10% af partiklerne mere end 100 år om at nå frem til kildepladsen, hvilket er med til at forklare den lange varighed af TFA, som også fortsætter ud over simuleringsperioden. Det skal understreges, at beregningen ikke tager hensyn til, at grundvandsdannelsen varierer inden for indvindingsoplandet, hvilket betyder, at fordelingskurven ikke kan kobles direkte til alderen på det indvundne vand, men den vil være retningsgivende.



Figur 19. Fordeling af transporttider for partiklers transportvej fra terræn til indvindingen på Kilde XI. Grafen er resultatet af en partikelbanesimulering udført med samme model som anvendt til at belyse varigheden af TFA på Kilde XI, dog uden at tage hensyn til variation i grundvandsdannelse. Det indsatte kort viser områder med partikler (grønne prikker) der ved placering på terræn ender i indvindingen på Kilde XI, dvs. det grundvandsdannende område til Kilde XI.

Ser man på en stofbalance for simuleringerne, er det også med til at forklare den lange varighed af TFA, idet der ved udgangen af simuleringsperioden stadig befinder sig ca. 20% af den mængde stof, der er tilført modellen i hele simuleringsperioden i Best-case scenariet. I Figur 20

er vist en illustration af, hvor den samlede TFA-flux i år 2100 er endt, og hvordan den mængdemæssigt fordeler sig i det hydrologiske modelsystem. Bemærk at opgørelsen gælder hele modelområdet og ikke kun oplandet til Kilde XI, og så repræsenterer den Best-case scenariet. Der gælder således, at 16% af den samlede TFA-flux, strømmer af via befæstede arealer til kloaksystemet. 5% vil strømme af via den umættede zone, hvilket typisk er i områder med højtstående grundvand eller i udstrømningsområder, som f.eks. ved Harrestrup Å. 15% strømmer af via terrænnære dræn og ligeledes 15% indvindes dels ved Kilde XI, men også på andre kildepladser i modelområdet f.eks. ved Ballerup Vandværk. Endelig er 29% af den samlede flux afstrømmet via modelranden. Tilbage er en magasinering af TFA på 20%, som potentielt stadig vil blive indvundet på de forskellige kildepladser i modelområdet.



Figur 20. Visning af hvordan TFA-fluxen for Best-case scenariet fordeler sig i det hydrologiske modelsystem opstillet for Kilde XI. Opgørelsen gælder samlet for hele modellen akkumuleret over hele simuleringsperioden 1970-2100.

8.4 Diskussion af varighedsberegningerne

Modelresultaterne vist i Figur 17 og Figur 18 er bedste bud på at simulere nuværende og fremtidige koncentrationer, med forbehold for meget store videnshuller omkring både afsætning af TFA og opførsel af TFA i miljøet. I forhold til TFA's opførsel, er der særligt mangel på viden om planteoptag og skæbnen af det TFA, som tages op af planter, hvilket potentielt kan have stor betydning for koncentrationen i grundvandet, særligt da en relativt stor del af det atmosfæriske TFA-input sker om sommeren, hvor transpirationen er størst. I forhold til kildestyrken af TFA er der, som allerede diskuteret, store usikkerheder tilbage i tid, særligt før 1990'erne, hvor de første nedbørsmålinger stammer fra. Den fremtidige atmosfæriske afsætning af TFA er naturligvis meget svær at forudsige. Der er derfor simuleret to scenarier, som sandsynligvis hver især hhv. undervurderer (Best-case) og overvurderer (Worst-case) den fremtidige afsætning af TFA, hvorfor den reelle kildestyrke sandsynligvis vil vise sig at ligge et sted imellem disse to. Dette vil dog også i høj grad afhænge af den fremtidige regulering af PFAS, særligt de HFC- og HFO-gasser, som har en høj anvendelse kombineret med høj omdannelse til TFA, se evt. Tabel 1.

Modelresultaterne overestimerer den nuværende TFA-koncentration med ca. en faktor 2, hvilket både kan skyldes usikkerheder i selve den hydrogeologiske model og den omtalte usikkerhed på f.eks. planteoptag. Planteoptaget er ikke med i modelberegningerne, og planteoptaget vil sandsynligvis forsinke TFA-gennembruddet og også mindske koncentrationen, hvis ikke alt TFA returneres til jorden via f.eks. løvfald. Hvis målingerne bruges som en form for kalibrering, kunne det derfor tænkes, at model-kildestyrkerne enten bør halveres eller forsinkes pga. planteoptag. En sådan kalibrering er dog usikker at foretage, da det ikke vides om den største fejlkilde ligger i afsætning, TFA-opførsel (herunder planteoptag), eller opbygning af den anvendte model. Vi har derfor valgt at præsentere resultaterne som de foreligger, men det skal understreges, at det er modelresultater med potentielt meget stor usikkerhed.

Den hurtige responstid i modellen (ca. 6 år fra ændret kildestyrke til der ses en ændret koncentration i samlevandet), virker umiddelbart, som en meget kort responstid, hvis der ses på transporttiderne i Figur 19, men det skyldes sandsynligvis den korte transporttid i modellen (ned til 1,5 år) fra området lige omkring kildepladsen kombineret med stor grundvandsdannelse i dette område. Tritium-helium-datering af monitoringsboring 200.171, som er endnu mere terrænnær end indvindingsboringerne, indikerer dog en gennemsnitlig grundvandsalder i det øverste af kalken på ca. 15 år (Tabel 4). Selvom alderen i en monitoringsboring ikke er direkte sammenlignelig med indvindingsboringer, hvor der pumpes kraftigt, er det derfor muligt, at modellen har en indbygget underestimering af responstiden på en ændret kildestyrke på jordoverfladen.

Uanset ovenstående usikkerheder, forekommer det meget sandsynligt, at atmosfærisk afsætning af TFA ikke i sig selv vil lede til en overskridelse af den nuværende kravværdi for drikkevand på 9 µg/L før tidligst i slutningen af det nuværende århundrede. Omvendt er det tydeligt, at en ændring til kravværdien for pesticider (0,1 µg/L) vil resultere i TFA over grænseværdien i det grundvand, der indvindes på den modellerede kildeplads, i hele resten af nuværende århundrede, selv i det mest optimistiske scenarie. Den hollandske kravværdi på 2,2 µg/L (svarende til kravværdien for PFAS25 hvis alene TFA bidrager), overskrides betydeligt i Worst-case scenarierne, mens det ikke overskrides i Best-case-scenarierne. Dette illustrerer den potentielt store effekt af at regulere forbruget af fluorerede gasser på EU-niveau.

9. Referencer

- Albers, C.N., Sültenfuss, J., 2024; A 60-Year Increase in the Ultrashort-Chain PFAS Trifluoroacetate and Its Suitability as a Tracer for Groundwater Age, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2024, 11, 1090–1095
- Albers, C.N., Diffus grundvandsforurening med trifluoreddikesyre (TFA), Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse Rapport 2024/4
- Albers, C.N., Bollmann U.E., Johnsen A.R., Clausen, L., Schøller, G.S., Bitsch, K., Sjø, H.U., Karan, S., Binderup, M., Biocid eller pesticid som kilde til grundvandsforurening med DMS og 1,2,4-triazol? (FungiSource), Bekæmpelsesmiddelforskning nr. 216, Rapport, Miljøstyrelsen 2023
- 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.
- Behringer et al., 2021. Persistent degradation products of halogenated refrigerants and blowing agents in the environment: type, environmental concentrations, and fate with particular regard to new halogenated substitutes with low global warming potential. German Environment Agency (UBA) report FB000452/ENG.
- 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 Perfluoroalkyl 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.
- Clausen, L., Thomsen, A.H., Skrbic, N., Jensen, C.M., Overheu, N.D., Fischer, L.M., Christoffersen, J.E. and Albrechtsen, H.-J. Afsmitning af miljøfremmede stoffer fra aktivt kul og ionbytterresiner samt test for tilstedeværelse af og rensning for +50 PFAS stoffer. VUDP Rapport. November 2024.
- 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.

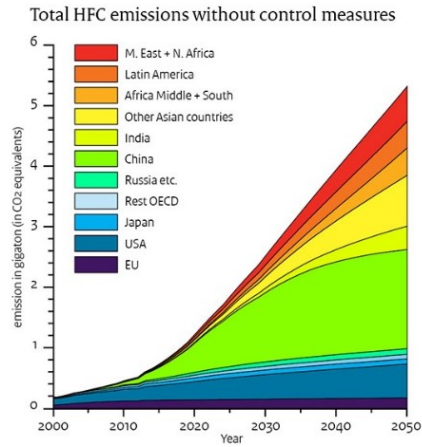
- David, L.M., M. Barth, L. Höglund-Isaksson, P. Purohit, G.J.M. Velders, S. Glaser, and A.R. Ravishankara. 2021. Trifluoroacetic acid deposition from emissions of HFO-1234yf in India, China, and the Middle East. *Atmos. Chem. Phys.* 21(19): 14833–14849. doi: 10.5194/acp-21-14833-2021.
- Davis, M.J.B., M.G. Evich, S.M. Goodrow, and J.W. Washington. 2023. Environmental Fate of Cl-PFPECA: 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.
- 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, 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.
- EFSA, 2025. Statement on consumer health-based guidance values on trifluoroacetic acid, [Public Consultation](#):
- 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.
- EU, 2020. Europa-Parlamentets Og Rådets Direktiv (Eu) 2020/2184. 2019(november 1998): 1–62.
- EU, 2024. EUROPA-PARLAMENTETS OG RÅDETS FORORDNING (EU) 2024/573 af 7. februar 2024 om fluorholdige drivhusgasser. 2024/573.
- Frank, H., A. Klein, and D. Renschen. 1996. Environmental trifluoroacetate. *Nature* 382(6586): 34. doi: 10.1038/382034a0.
- 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.

- Henne, S., Shallcross, D. E., Reimann, S., Xiao, P., Brunner, D., O'Doherty, S., & Buchmann, B. (2012). Future emissions and atmospheric fate of hfc-1234yf from mobile air conditioners in Europe. *Environmental Science & Technology*, 46(3), 1650–1658.
- Henne, S., Storck, F. R., Wöhrnschimmel, H., Leuenberger, M., Vollmer, M. K., Reimann, S., 2025. Trifluoroacetate (TFA) in Precipitation and Surface Waters in Switzerland: Trends, Source Attribution, and Budget, *EGUsphere* [preprint], <https://doi.org/10.5194/egusphere-2025-2861>.
- 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. 230.
- Jordan, A., and H. Frank. 1999. Trifluoroacetate in the environment. Evidence for sources other than HFC/HFCs. *Environ. Sci. Technol.* 33(4): 522–527. doi: 10.1021/es980674y.
- Kumar, S., Raibhole, V.N., Majumder, H., Performance of Heat Pump Air Conditioning with R1234ze (HFO) as a Refrigerant, <https://doi.org/10.1155/2024/9101945>
- Madronich, S., et al., 2024. Continuing benefits of the Montreal Protocol and protection of the stratospheric ozone layer for human health and the environment, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 23:1087–1115, <https://doi.org/10.1007/s43630-024-00577-8>
- Martin, J.W., S.A. Mabury, C.S. Wong, F. Noventa, K.R. Solomon, M. Alaei, 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).
- MST, 2025. Danish consumption and emission of F-gases – 2023, Miljøprojekt nr. 2285, [Danish consumption and emission of F-gases - 2023](https://doi.org/10.1007/s43630-024-00577-8)
- Montzka, S.A., and G.J.M. Velders. 2003. WMO Chapter 2 - Hydrofluorocarbons (HFCs).
- 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.
- Nordisk Ministerråd, 2024. End-of-life treatment of Hydrofluorocarbon-fins (HFOs), Amalie Engelbrecht Hansen; Morten N. Mandrupsen; Peter Hørning; Rikke Fischer-Bogason, *TemaNord* 2024:522, <http://dx.doi.org/10.6027/temanord2024-522>
- Pickard, H.M., A.S. Criscitiello, D. Persaud, C. Spencer, D.C.G. Muir, I. Lehnerr, 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.

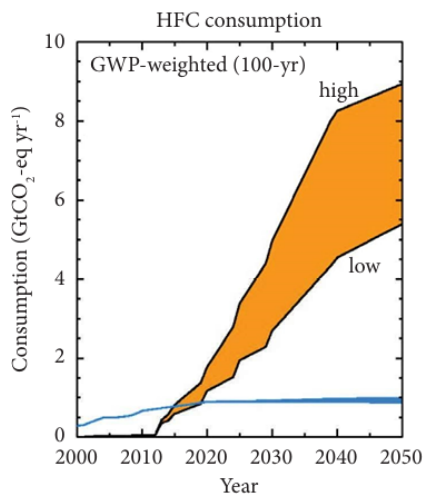
- Pike, K.A., P.L. Edmiston, J.J. Morrison, and J.A. Faust. 2021. Correlation Analysis of Perfluoroalkyl Substances in Regional U.S. Precipitation Events. *Water Res.* 190. doi: 10.1016/j.watres.2020.116685.
- Poulsen, T.S. et al., 2022. Nordic Working paper: Nordic cooperation on F-gas emission inventories, [Nordic Working paper: Nordic cooperation on F-gas emission inventories](#).
- Ramboll (2023). Environmental modeling of trifluoroacetic acid (TFA) originating from hydrofluorolefins. 44. Contribution no 6608. ECHA, Helsinki. [Letter](#)
- 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>
- RIVM, 2023. RIVM-VSP Advies 14434A02 – Drinkwaterrichtwaarde voor trifluorazijnzuur, <https://www.rivm.nl/documenten/bijlage-bij-rivm-brief-aan-ilt-indicatieve-drinkwater-richtwaarde-trifluorazijnzuur-tfa>
- 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.
- 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.
- Velders, G. J. M., Daniel, J. S., Montzka, S. A., Vimont, I., Rigby, M., Krummel, P. B., Muhle, J., O'Doherty, S., Prinn, R. G., Weiss, R. F., Young, D. 2022. Projections of hydrofluorocarbon (HFC) emissions and the resulting global warming based on recent trends in observed abundances and current policies, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22:6087-6101
- WMO (World Meteorological Organization), 2018. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018, Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 58, 588 pp., Geneva, Switzerland, 2018.
- Wu, J., Martin, J.W., Zhai, Z., Lu, K., Li, L., Fang X., Jin H., Hu J., Zhang, J., 2014; Airborne Trifluoroacetic Acid and Its Fraction from the Degradation of HFC-134a in Beijing, China, *Environ. Sci. Technol.*, 48:3675-3681
- 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. Eksempler på fremskrivning af HFC-forbrug



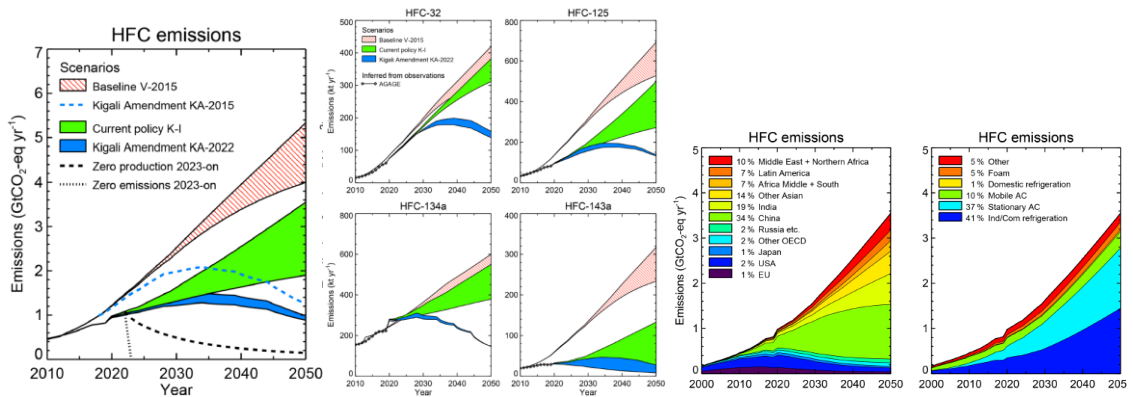
Reference: RIVM ([Contribution of HFCs to the greenhouse effect](#))



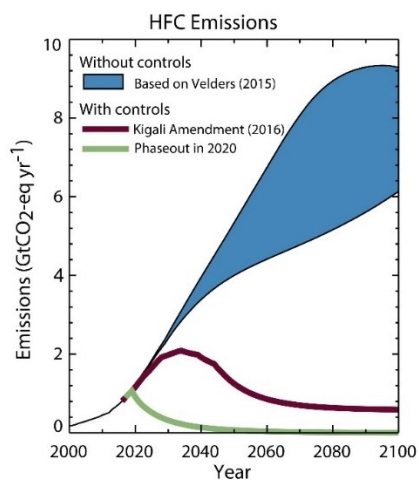
HFC range

- Developing countries (A5)
- Developed countries (non-A5)

Reference: Kumar et al., 2024



Reference: Velders et al. (2022)



Reference: WMO, 2018 (Figure ES-4)

Figure 14: Demand and emissions of HCFCs, HFCs, u-HFCs and u-HCFCs in Europe (EU-28) in metric kilotonnes in 10-year increments from 2000 to 2050 for the “u-HFC and u-HCFC maximum scenario”. Only substances that have exceeded an annual demand of 10,000 tonnes or an annual emission of 5,000 tons between 2000 and 2050 are included.

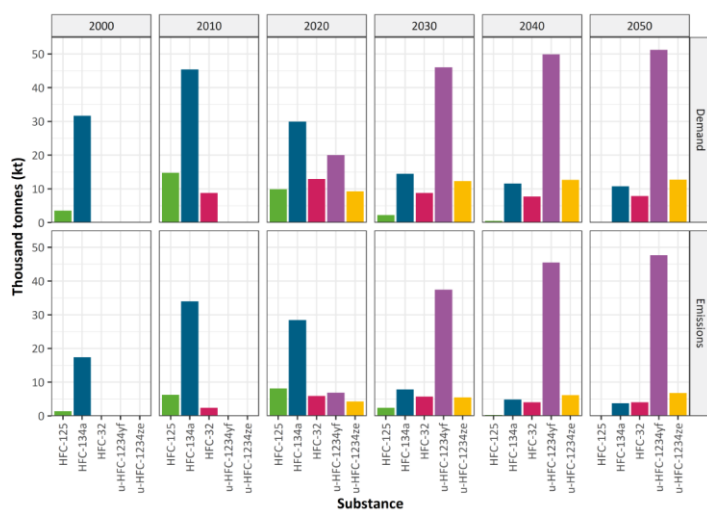


Table 25: Emission quantities of refrigerants and propellants from the groups of HFCs, u-HFCs and u-HCFCs, which form trifluoroacetic acid (TFA) during atmospheric decomposition, for Europe (EU-28) in metric tons in the years from 2000 to 2050 for the “u-HFC and u-HCFC maximum scenario”.

Substance	2000	2010	2020	2030	2040	2050
HFC-134a	17,427	33,982	28,416	7,858	4,851	3,742
HFC-143a	1,715	4,725	3,084	668	131	76
HFC-227ea	75	363	435	374	276	292
HFC-236fa	1	8	8	11	9	11
HFC-245fa	0	396	469	281	245	214
HFC-365mfc	0	1,160	1,432	872	770	680
HFC-43-10mee	40	201	201	201	201	201
u-HFC-1234yf	0	0	6,903	37,439	45,477	47,658
u-HFC-1234ze	0	0	4,289	5,491	6,172	6,769
u-HFC-1336mzz	0	0	99	637	911	1,159
u-HCFC-1233zd	0	0	113	732	1,093	1,447
Total	19,258	40,835	45,449	54,564	60,136	62,249

Reference: (Behringer et al., 2021)



Trifluoreddikesyre (TFA) fra atmosfæren

Hidtidig kildestyrke og scenarier
for fremtidig påvirkning af grundvand

Christian Nyrop Albers, Kristian Bitsch, Helle Sø, Liselotte Clausen

