

TFA i grundvand:

Lille PFAS – stor udbredelse

TFA er et såkaldt ultrakortkædet PFAS-stof, som kan detekteres næsten uanset hvor i miljøet, der analyseres for det. Med denne artikel ønskes at give en generel introduktion til TFA med fokus på kilderne til dets forekomst i miljøet, stoffets opførsel i miljøet og stoffets nuværende og formodede fremtidige udbredelse i grundvandet, herunder dét grundvand som anvendes til drikkevand.

CHRISTIAN N ALBERS

TFA – hvad er det?

Trifluoreddikesyre (TFA) er det mindste medlem af PFAS-familien perfluorerede carboxylsyre (PFCA'er), idet det kun indeholder et enkelt perfluoreret kulstofatom. Til sammenligning har dets mere kendte "storebror" PFOA syv fuldt fluorerede kulstofatomer. TFA er en stærk organisk syre ($pK_a = 0,4$), der i miljøet altid vil forefindes med negativ ladning (figur 1). TFA er derfor meget vandopløseligt og med undtagelse af en enkelt undersøgelse fra 1990'erne, der viste, at TFA kunne adsorbere til visse sure organiske jorde, er TFA generelt fundet at være ikke-adsorberende i jord og at spredes med vandstrømmene i miljøet. Antallet af studier, der har set på nedbrydning af TFA i jord, er meget begrænset, men de få der findes, har ikke kunnet konstatere nogen nedbrydning, og det samme har været tilfældet i nedbrydningsstudier med fx spildevandsslam. Med den nuværende viden er TFA altså både stabilt og ekstremt mobilt i miljøet og tilhører derfor den kategori af organiske kemikalier, der kaldes vPvM (very Persistent and very Mobile).

I forhold til dets mere kendte "storebrødre" i PFAS-familien ser TFA ud til at være langt mindre giftigt, og der er i Danmark sat en sundhedsbaseret grænseværdi i drikkevand på $9 \mu\text{g/L}$. Dette er lavere end i Tyskland, hvor grænseværdien er $60 \mu\text{g/L}$ med en anbefaling om at holde sig under $10 \mu\text{g/L}$, men højere end i Holland og Vallonien, hvor grænseværdien er sat til $2,2 \mu\text{g/L}$ ud fra en relativ giftig-

hed til PFOA, en såkaldt PFOA-ækvivalens. Der foregår dog pt en revurdering af giftigheden af TFA i både ECHA og EFSA (EU's kemikalie- og fødevareragenturer), om hvorvidt TFA skal klassificeres som såkaldt "reproductive toxicant (Reprotox1B)", hvilket i så fald vil føre til at TFA klassificeres som PMT-stof (Persistent, Mobile and Toxic) og som et såkaldt "relevant nedbrydningsprodukt" fra pesticider. Dette vil kunne rykke ved grænseværdien for TFA i drikkevand, og det samme vil et forslag fra EU om en grænseværdi for "total PFAS" på $0,5 \mu\text{g/L}$, da TFA vil høre under denne kategori. Der foregår altså i øjeblikket meget i Europa omkring både giftighed og grænseværdier for TFA.

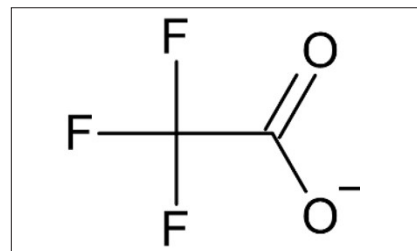
Kilder til TFA i miljøet

Der er flere kendte 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; 1) nedbrydning af fluorerede gasser i atmosfæren, 2) opvarmning af fluorpolymerer på f.eks. forbrændingsanlæg med efterfølgende udledning af TFA til atmosfæren og 3) nedbrydning af C- CF_3 -pesticider anvendt i landbruget. Med tusindvis af kemikalier, som indeholder en C- CF_3 -gruppe, og som dermed potentielt kan omdannes til TFA, er der forventeligt en række andre ikke-undersøgte kilder til TFA i miljøet, såsom farmaceutiske C- CF_3 -stoffer, der fx kunne tænkes at spredes via spildevandsslam.

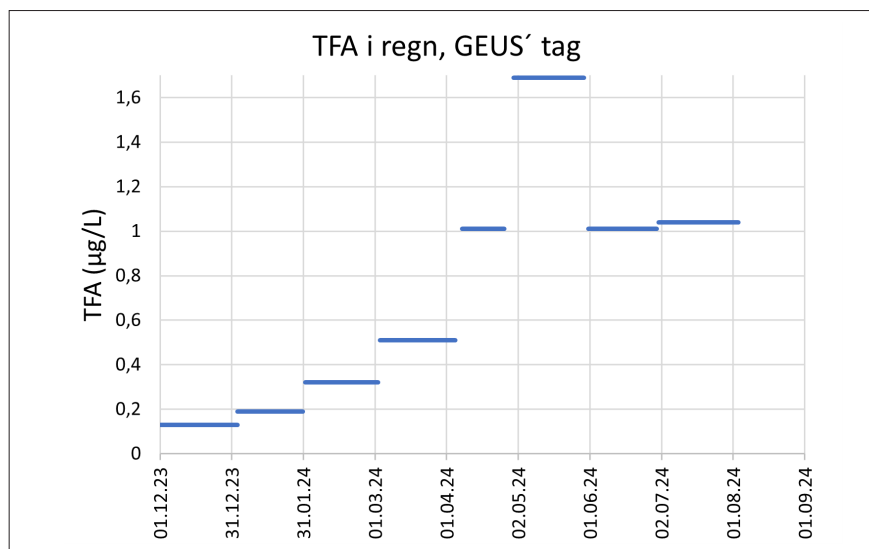
Den bedst karakteriserede og mest globale kilde til TFA i miljøet er nedbør som følge af atmosfærisk nedbrydning af fluorerede gasser

tilhørende grupperne af hydrochlorofluorocarbon (HCFC), hydrofluorocarbon (HFC) og hydrofluoroolefin (HFO), som bl.a. bruges som kølemidler i airconditionanlæg, varmepumper m.m. Nedbrydningen af fluorerede gasser til TFA følger solindstrålingen og er derfor størst om sommeren, hvor koncentrationen i nedbør derfor også er størst. De grundigste undersøgelser af TFA i nedbør findes i Tyskland, hvor koncentrationen i 2018-2019 lå mellem $0,2$ og $0,5 \mu\text{g/L}$ som årsmiddel /1/, hvilket ser ud til at være i hvert fald en fordobling i forhold diverse målinger fra Centraleuropa foretaget i slutningen af 1990'erne. I Danmark mangler der systematiske målinger af TFA i nedbør, men på en målestation på taget af GEUS, midt i København har vi kunnet konstatere en gennemsnitlig koncentration i nedbør svingende fra omkring $0,2 \mu\text{g/L}$ i vintermånederne til omkring $1 \mu\text{g/L}$ i sommermånederne (figur 2).

Anvendelsen af fluorgasser, der kan omdannes til TFA, startede omkring år 1970, men har været kraftigt stigende, særligt siden 1990, hvilket bl.a. har kunnet aflæses i iskerner fra canadiske gletschere og i tyske vegetationsprøver indsamlet og gemt igennem en



Figur 1. Kemisk struktur for trifluoreddikesyre (TFA) med negativ ladning (trifluoracetat), sådan som det vil forefindes i miljøet.



Figur 2. Koncentrationen af TFA i nedbør opsamlet midt i København fra december 2023 til juli 2024. Den høje koncentration i maj måned skyldes sandsynligvis at måneden var meget tør, og at den dannede TFA derfor blev fordelt i en lille nedbørsmængde.

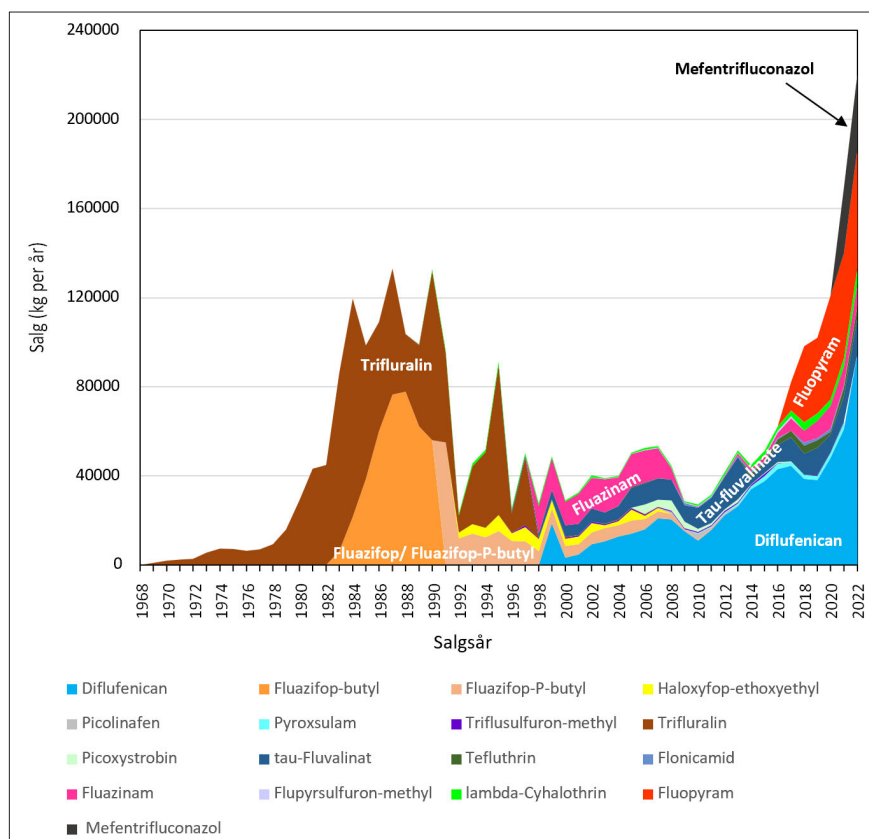
årrække. Der er i øjeblikket en stigning i anvendelsen af nogle af de fluorgasser, der har en høj omdannelse til TFA, mens andre udfases, så den fremtidige udvikling i TFA fra fluorerede gasser er usikker /2/. Den anden kendte kilde til TFA i nedbør, opvarmning og afbrænding af fluorpolymere, er ikke velundersøgt og dens relative bidrag i forhold til fluorgasserne er usikker, men formodes globalt set at være langt mindre.

I områder med landbrug anses nedbrydning af pesticider for den anden store kilde til TFA. Der findes et meget stort antal pesticid-aktivstoffer (>50), som i deres kemiske struktur indeholder en C-CF₃-gruppe, der potentielt kan omdannes til TFA, når de nedbrydes i jorden eller på og i planter. Af disse har de 23 været anvendt i Danmark, startende omkring år 1970 og med betydelig stigning de sidste 10 år (figur 3). Fra pesticidgodkendelserne i EU

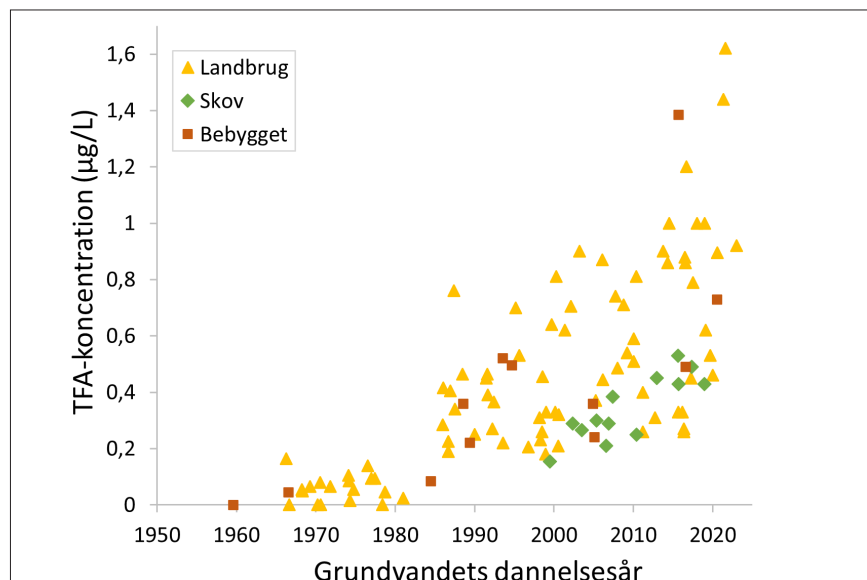
er det kendt, at nogle få af C-CF₃-pesticiderne nedbrydes til TFA, dog ikke nogen af dem, som har været anvendt i Danmark. For nylig kunne vi via forsøg i GEUS' laboratorier vise, at syv ud af syv testede pesticider, som alle har været anvendt i Danmark, delvist kan omdannes til TFA i jord, med en omdannelse i løbet af et år på maksimalt 10%, dog generelt langt under dette /3/. I Tyskland er det i en omfattende undersøgelse vist, at middelværdien for TFA i overfladevand i gennemsnit ligger godt dobbelt så højt i tyske Landkreise (sammenlutning af flere kommuner), som er domineret af landbrug (1,66 µg/L), som i Landkreise, hvor nedbør må forventes at være den dominerede TFA-kilde (0,67 µg/L) /4/. I delstaten Baden-Württemberg /5/ og i Schweiz /6/ ses tilsvarende mønstre for TFA i grundvand. Samlet set er der altså stærke indicier for, at pesticider er en betydende kilde til TFA i landbrugsområder, men der mangler undersøgelser på mark-niveau, som viser, hvor meget de forskellige kilder kvantitativt betyder ift. hinanden.

TFA i grundvand

TFA er konstateret i grundvand i alle de lande, hvor der er ledt efter det, hvilket dog især vil sige i Nordeuropa (Belgien, Holland, Tyskland, Schweiz, Sverige og Danmark). Under forudsætning af, at der ikke sker en nedbrydning af TFA i grundvandsmagasinerne, ser koncentrationen i dansk grundvand ud til at have været stigende fra under detektionsgrænsen før år 1960, til maksimalt 0,2 µg/L i perioden 1960 til 1980. Efter 1980 indeholder grundvandet mindst 0,2 µg/L stigende til i dag at indeholde mellem 0,3 og 1,5 µg/L i det yngste grundvand (figur 4). På den måde kan koncentrationen af TFA i en grundvandsprøve sandsynligvis bruges som en rettesnor til, hvor gammelt det oppumpede vand er. Det meste af det unge grundvand indeholder mellem 0,3 og 0,6 µg/L TFA, hvilket passer rimeligt med de koncentrationer, der kan forventes fra nedbør og som også er konstateret i helt nydannet grundvand under skovområder, hvor afsætning fra atmosfæren må forventes at være eneste kilde /2/. Alt grundvand, der dannes i Danmark, indeholder altså i øjeblikket mindst 0,3 µg/L TFA. Koncentrationer over 1 µg/L kan næppe forklares med atmosfæriske kilder alene, og må altså være påvirket af mere lokale kilder, såsom udbringning af pesticider på landbrugsjord. Med undtagelse af nogle få undersøgelser af pesticid-punktkilder, ligger de højest målte koncentrationer af TFA i grundvand omkring 2 µg/L i Danmark, mens der i udlandet er konstateret højere koncentrationer, op til omkring 10 µg/L i både



Figur 3. Årligt summeret salg af C-CF₃ pesticider i Danmark. Stoffer, hvor navnet er angivet i figuren, er vist at kunne omdannes til TFA i jord /Johnsen et al., 2024/.



Figur 4. TFA i dansk grundvand sat i forhold til grundvandets dannelsesår bestemt med tritium-helium-datering. Dominerende arealanvendelse omkring de individuelle grundvandsboringer er angivet. Modificeret efter /7/.

Belgien, Tyskland og Schweiz. Overordnet set ligner det niveau, der måles i grundvandet internationalt, dog niveauet i Danmark.

Ses alene på det grundvand, der anvendes som drikkevand, er der konstateret TFA i knap 40% af ca. 2000 undersøgte boringer, fordelt over hele landet /8/. I ca. 25% af de undersøgte boringer ligger koncentrationen over $0,1 \mu\text{g/L}$. Der er en tydelig dybdefordeling, med de største fundandele i overfladenære boringer (figur 5), hvilket passer med den stigende tendens i grundvandet over de seneste 60 år (figur 4). Afhængigheden af dybde og grundvandets alder er også forventeligt i forhold til udviklingen af input af TFA til miljøet, som har været stigende fra formentlig næsten intet før år 1970 til samlet set antageligt det højeste niveau i de senere år. Da TFA, med den nuværende viden, ikke forventes at nedbrydes i jordmiljøet, må puljen i de øvre grundvandsmagasiner forventes at bevæge sig nedad, således at såvel koncentrationer som

antallet af fund af TFA vil stige i vandforsyningsboringernes boringer i de kommende år.

Konklusioner

TFA er strukturmæssigt et meget lille PFAS-stof og giftigheden ser da også ud til at være langt mindre end for PFAS-stoffer med længere fluor-kæder. Til gengæld er TFA langt mere udbredt i miljøet og i langt højere koncentrationer end andre PFAS-stoffer. Det skyldes bl.a. de mange kilder til TFA, hvoraf nogle af globale (fx fluorgasser), mens andre er mere lokale (fx pesticider). Fælles for kilderne er, at de har været stigende i gennem de seneste ca. 60 år, hvilket også afspejles i diverse miljøprøver, hvor det har været muligt at se tilbage i tiden, herunder i grundvand.

De landsdækkende data for koncentrationer af TFA i grundvand, indrapporteret i forbindelse med grundvandsmonitoring og boringskontrol, viser at TFA er ekstremt udbredt i terrænnært grundvand, og at koncentrationer

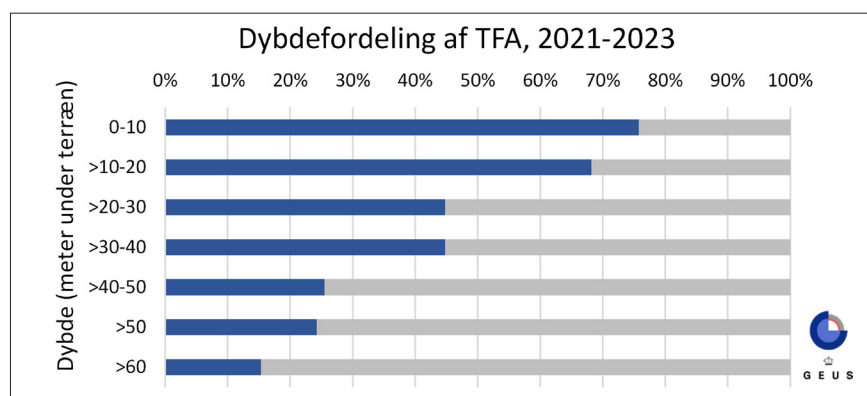
af TFA er højest i det yngste grundvand, som pt. ser ud til generelt at indeholde $0,3-0,6 \mu\text{g/L}$ TFA, i nogle tilfælde dog en del mere. På landsplan må koncentrationen af TFA derfor forventes at være stigende i de kommende år, i det vand, som indvindes til drikkevand. Det gælder sandsynligvis både i områder, hvor der indvindes forholdsvis terrænnært og i områder, der indvinder fra dybereliggende magasiner.

I øjeblikket ligger koncentrationen af TFA i drikkevand dog langt under kravværdien, men der synes at være en usikkerhed omkring de fremtidige kravværdier i miljø og drikkevand i forhold til generelle kravværdier for PFAS og pesticidnedbrydningsprodukter og nye toksikologiske data, som kan have betydning for hvilken status TFA får i miljøreguleringen.

Referencer

- /1/ Freeling, F.; Behringer, D.; Heydel, F.; Scheurer, M.; Ternes, T. A.; Nödlér, K. Trifluoroacetate in Precipitation: Deriving a Benchmark Data Set. *Environ. Sci. Technol.* 2020, 54 (18), 11210–11219.
- /2/ Albers, C.N., Diffus grundvandsforurening med trifluoreddikesyre (TFA), Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse Rapport 2024/4
- /3/ Johnsen, A.R., Henriksen, T., Albers, C.N., 2024; TriFluPest - Trifluoreddikesyre (TFA) fra pesticider, Bekæmpelsesmiddelforskning nr. 230, Rapport, Miljøstyrelsen 2024
- /4/ Sturm, S., F. Freeling, F. Brauer, T. Vollmer, and U. Karges. 2023. Trifluoroacetat (TFA): Grundlagen für eine effektive Minimierung schaffen - Räumliche Analyse der Eintragspfade in den Wasserkreislauf
- /5/ Joerres, H.; Freeling, F.; van Leeuwen, S.; Hollender, J.; Liu, X.; Nödlér, K.; Wang, Z.; Yu, B.; Zahn, D.; Sigmund, G. Pesticides Can Be a Substantial Source of Trifluoroacetate (TFA) to Water Resources. *Environ. Int.* 2024, 193, 109061. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2024.109061>.
- /6/ FOEN, 2024, TFA i i Schweizisk grundvandsmonitoring <https://www.bafu.admin.ch/bafu/en/home/topics/water/info-specialists/state-of-waterbodies/state-of-groundwater/groundwater-quality/tfa-im-grundwasser.html>
- /7/ 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
- /8/ Thorling, L., Albers, C.N., Ditlefsen, D., Hansen, B., Johnsen, A.R., Kazmierczak, J., Mortensen, M.H. & Trolborg, L., 2024: Grundvand. Status og udvikling 1989–2023. Teknisk rapport, GEUS 2024.

CHRISTIAN N. ALBERS, seniorforsker i miljøgeokemi ved GEUS - De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland (GEUS), Geokemisk Afdeling. e-mail: cal@geus.dk



Figur 5. Dybdefordeling for TFA i perioden 2021-2023 i 1.841 vandforsyningsindtag /8/. Blå udfyldning langs x-aksen angiver hvor mange % af indtagene i en given dybde, hvor der blev fundet TFA over detektionsgrænsen.