TEXTE
36/2021

Abschlussbericht

Persistente Abbauprodukte halogenierter Kälte- und Treibmittel in der Umwelt: Art, Umweltkonzentrationen und Verbleib unter besonderer Berücksichtigung neuer halogenierter Ersatzstoffe mit kleinem Treibhauspotenzial

von:

Dr. David Behringer, Dr. Felix Heydel, Barbara Gschrey, Steffi Osterheld, Winfried Schwarz, Kristina Warncke
Öko-Recherche - Büro für Umweltforschung und -beratung GmbH, Frankfurt am Main

Finnian Freeling, Dr. Karsten Nödler
Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe

Dr. Stephan Henne, Dr. Stefan Reimann
Empa, Dübendorf (Zürich)

Markus Blepp, Wolfram Jörß, Ran Liu, Dr. Sylvie Ludig, Ina Rüdenauer
Öko-Institut, Freiburg im Breisgau

Dr. Stefan Gartiser
Hydrotox Labor für Ökotoxikologie und Gewässerschutz GmbH, Freiburg im Breisgau

Herausgeber:
Umweltbundesamt

Für Mensch & Umwelt

Umwelt Bundesamt

TEXTE 36/2021

Ressortforschungsplan des Bundesministeriums für
Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3717 41 305 0

FB000452

Abschlussbericht

Persistente Abbauprodukte halogenierter Kälte- und Treibmittel in der Umwelt: Art, Umweltkonzentrationen und Verbleib unter besonderer Berücksichtigung neuer halogenierter Ersatzstoffe mit kleinem Treibhauspotenzial

von

Dr. David Behringer, Dr. Felix Heydel, Barbara Gschrey, Steffi Osterheld, Winfried Schwarz, Kristina Warncke
Öko-Recherche - Büro für Umweltforschung und -beratung GmbH, Frankfurt am Main

Finnian Freeling, Dr. Karsten Nödler
Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe

Dr. Stephan Henne, Dr. Stefan Reimann
Empa, Dübendorf (Zürich)

Markus Blepp, Wolfram Jörß, Ran Liu, Dr. Sylvie Ludig, Ina Rüdenauer
Öko-Institut, Freiburg im Breisgau

Dr. Stefan Gartiser
Hydrotox Labor für Ökotoxikologie und Gewässerschutz GmbH, Freiburg im Breisgau

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber
Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

/umweltbundesamt.de
/umweltbundesamt

Durchführung der Studie:
Öko-Recherche - Büro für Umweltforschung und -beratung GmbH
Münchener Str. 23a
60329 Frankfurt/Main

Abschlussdatum:
September 2020

Redaktion:
Fachgebiet III 1.4 Stoffbezogene Produktfragen
Gabriele Hoffmann

Publikationen als pdf:
http://www.umweltbundesamt.de/publikationen

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Mai 2021

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung

Dieser Bericht beschreibt den Ist-Zustand und die Entwicklung der Verwendung und der Emissionen halogenierter Kälte- und Treibmittel in Deutschland und in der EU. Der Fokus liegt auf teilfluorierten Fluorkohlenwasserstoffen (HFKW) und ungesättigten halogenierten Kohlenwasserstoffen mit kleinem Treibhauspotential (u-HFKW und u-HFCKW) sowie deren atmosphärischen Abbauprodukten. Neben Fluorwasserstoff wurde insbesondere Trifluoressigsäure (TFA) bzw. Trifluoracetat als persistentes Abbauprodukt einiger halogenierter Kälte- und Treibmittel identifiziert. Der Bedarf, die Emissionen und die Menge der Abbauprodukte von halogenierten Kälte- und Treibmitteln wurden bis zum Jahr 2050 in einem Szenario mit maximaler zukünftiger Verwendung und Emission ungesättigter halogenierter Stoffe modelliert. Die Projektionen zeigen, dass zukünftig insbesondere die Emissionen des Kältemittels u-HFKW-1234yf aus der mobilen und stationären Klimatisierung einen hohen zusätzlichen Anteil zu den TFA- bzw. Trifluoracetat-Mengen in der Atmosphäre beitragen werden. Um den atmosphärischen Eintrag von Trifluoracetat über den Niederschlag zu quantifizieren, wurde erstmalig ein zweijähriges deutschlandweites Messprogramm von Februar 2018 bis März 2020 durchgeführt. Im Vergleich zu früheren Messungen im Rahmen anderer Projekte ergaben sich deutlich erhöhte Konzentrationen von Trifluoracetat im Regenwasser. Basierend auf den Projektionen und den Ergebnissen des Messprogramms konnte der zu erwartende maximale Eintrag von TFA bzw. Trifluoracetat aus dem atmosphärischen Abbau halogenierter Kälte- und Treibmittel in Deutschland und der EU abgeschätzt werden.

Die Verwendung von halogenierten Ersatzstoffen mit kleinem Treibhauspotential ist angesichts der Persistenz von TFA bzw. Trifluoracetat in der Umwelt als problematisch anzusehen. TFA bzw. Trifluoracetat-Einträge in Grund- und Trinkwasser können nur mit erheblichem Aufwand wieder entfernt werden. Daher sollten fluorierte Kälte- und Treibmittel durch nachhaltigere Lösungen mit halogenfreien Stoffen ersetzt werden.

Abstract

This report describes the current status and the development of the use and emissions of halogenated refrigerants, foam blowing agents and aerosol propellants in Germany and in the EU. The focus is on hydrofluorocarbons (HFCs) and unsaturated hydrofluorocarbons with low global warming potential (u-HFCs and u-HCFCs) and their atmospheric degradation products. In addition to hydrogen fluoride, trifluoroacetic acid (TFA) or trifluoroacetate have been identified as persistent degradation products of some halogenated refrigerants foam blowing agents and aerosol propellants. The demand, the emissions, and the amount of degradation products of halogenated refrigerants, foam blowing agents and aerosol propellants were modelled in a scenario with maximal future use and emissions of unsaturated halogenated substances up to the year 2050. The projections show that in the future, especially the emissions of the refrigerant u-HFC-1234yf from mobile and stationary air conditioning will add a large additional share to the amounts of TFA or trifluoroacetate in the atmosphere. In order to quantify the atmospheric input of trifluoroacetate via precipitation, a two-year nationwide measurement programme was carried out in Germany for the first time, from February 2018 to March 2020. Compared with earlier measurements in the context of other projects, significantly higher concentrations of trifluoroacetate were found in rainwater. Based on the projections and the results of the measurement programme, the expected maximal input of TFA or trifluoroacetate from the atmospheric degradation of halogenated refrigerants, foam blowing agents and aerosol propellants in Germany and the EU were calculated.

The use of halogenated substitutes with a low global warming potential must be regarded as problematic in view of the persistence of TFA or trifluoroacetate in the environment. TFA or trifluoroacetate inputs into groundwater and drinking water can only be removed with considerable effort. Therefore, fluorinated refrigerants, foam blowing agents and aerosol propellants should be replaced by more sustainable solutions with halogen-free substances.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis 5
Abbildungsverzeichnis Zusammenfassung 9
Tabellenverzeichnis Zusammenfassung 11
List of figures Summary 12
List of tables Summary 14
Abbildungsverzeichnis 15
Tabellenverzeichnis 22
Abbildungsverzeichnis Anhang 28
Tabellenverzeichnis Anhang 30
Abkürzungsverzeichnis 31
Zusammenfassung 35
Summary 52
1 Einleitung 68
1.1 Halogenierte Treibhausgase mit Potential zur Bildung persistenter Abbauprodukte in der Atmosphäre 68
1.2 Die Entwicklungsschritte von vollhalogenierten FCKW bis zu u-HFKW und u-HFCKW 68
1.3 Ungesättigte HFKW als Ersatz für gesättigte HFKW 70
1.4 Atmosphärische Abbauprodukte halogenierter Kälte- und Treibmittel 72
1.5 Zielsetzung des Vorhabens 72
2 Analyse des Ist-Zustands 74
2.1 Zielsetzung 74
2.2 Methode 75
2.2.1 Verwendung und Emissionen von F-Gasen 75
2.2.2 Wissenschaftliche Literatur 75
2.2.3 Sonstige Quellen 77
2.2.4 Expertenbefragungen 77
2.3 Identifikation relevanter Stoffe 78
2.4 Herstellung halogenierter Kälte- und Treibmittel 80
2.4.1 Herstellungswege und Emissionen von in der EU hergestellten HFKW 81
2.4.2 Herstellungsrouten und Emissionen von u-HFKW und u-HFCKW 82
2.4.3 Flüchtige Emissionen aus der Herstellung halogenierter Kälte- und Treibmittel 85
2.4.4 Nebenbestandteile in halogenierten Kälte- und Treibmitteln 85
2.5 Verwendung halogenierter Kälte- und Treibmittel 86
2.5.1 Verwendungsmengen von halogenierten Kälte- und Treibmitteln 86

2.5.2 Emissionen von halogenierten Kälte- und Treibmitteln 94
2.5.3 Emissionen aus der Herstellung von u-HFKW-haltigen Produkten in Deutschland 95
2.5.4 Nischenanwendungen von u-HFKW und u-HFCKW 96
2.6 Zerstörung halogenierter Kälte- und Treibmittel 98
2.6.1 Unbeabsichtigte Zerstörung 99
2.6.2 Entsorgung von Anlagen und Geräten 101
2.7 Atmosphärische Abbauprodukte halogenierter Kälte- und Treibmittel 101
2.7.1 Initiation des Abbaus 101
2.7.2 Entstehung von Zwischenprodukten 103
2.7.3 Atmosphärischer Abbau der halogenierten Zwischenprodukte 106
2.7.4 Stoffspezifische TFA-Bildungsraten 112
2.8 Weitere relevante halogenierte Stoffe, die TFA bilden 116
2.9 Trifluoressigsäure (TFA) und Trifluoracetat in der Umwelt 119
2.9.1 Eintragspfad von Trifluoressigsäure (TFA) in die Umwelt 119
2.9.2 Natürliche TFA-Quellen 124
2.9.3 Weitere Reaktionen von Trifluoressigsäure (TFA) in der Atmosphäre 125
2.10 Biologische Abbaubarkeit und Ökotoxizität halogenierter Kälte- und Treibmittel mit kleinem GWP und deren persistente atmosphärische Abbauprodukte 127
2.10.1 Halogenierte Kälte- und Treibmittel mit kleinem GWP 127
2.10.2 Trifluoressigsäure (TFA) 132
3 Projektionen halogenierter Kälte- und Treibmittel bis zum Jahr 2050 136
3.1 Zielsetzung 136
3.2 Methodenbeschreibung 137
3.2.1 Beschreibung des Modells und dessen Weiterentwicklung 137
3.2.2 Umrechnung von Emissionen relevanter Substanzen in TFA-Mengen 143
3.2.3 Umrechnung von Emissionen relevanter Substanzen in Fluorwasserstoff-Mengen 143
3.3 Annahmen für ein u-HFKW und u-HFCKW-Maximalszenario bis zum Jahr 2050 144
3.3.1 Rechtliche und politische Vorgaben 144
3.3.2 Datenbasis für Deutschland 144
3.3.3 Annahmen für Europa (EU-28) 144
3.4 Ergebnisse der Projektionen zu Bedarf, Emissionen und Abbauprodukten 148
3.4.1 Bedarf- und Emissionsmengen von HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in der EU-28 bis zum Jahr 2050 148
3.4.2 Validierung der Projektionen 154
3.4.3 Emissionen wichtiger TFA-Bildner und gebildete TFA-Mengen 158

3.4.4 Emission halogenierter Treibhausgase und gebildete Menge an Fluorwasserstoff für Europa (EU-28) ... 165
3.5 Stoffstromanalyse für Europa (EU-28) für das Jahr 2030 ... 167
3.6 Einschränkungen des AnaFgas-Modells ... 169
3.6.1 Auswahl der projizierten Stoffe ... 169
3.6.2 Grenzen der Annahmen ... 169
4 Messprogramm zur Bestimmung des Eintrags von atmosphärischer Trifluoressigsäure (TFA) bzw. Trifluoracetat ... 171
4.1 Zielsetzung ... 171
4.2 Allgemeine Informationen ... 171
4.3 Probenahme von Niederschlag sowie von Boden und Pflanzenmaterial ... 171
4.3.1 Probenahme von Niederschlag ... 173
4.3.2 Probenahme von Boden- und Pflanzenmaterial ... 174
4.4 Methodik der Trifluoracetat-Bestimmung ... 175
4.4.1 Analyse von Niederschlagsproben ... 175
4.4.2 Analyse von Boden- und Pflanzenproben ... 176
4.5 Analyseergebnisse ... 177
4.5.1 Trifluoracetat in Niederschlagsproben ... 177
4.5.2 Ergebnisse der Boden- und Pflanzenanalytik ... 191
5 Gesamtauswertung ... 195
5.1 Zielsetzung ... 195
5.2 Abschätzung des Beitrags des atmosphärischen Abbaus von HFCKW, HFKW und u-HFKW-1234yf zum beobachteten Eintrag von Trifluoressigsäure (TFA) ... 195
5.2.1 Methodik ... 195
5.2.2 Ergebnisse ... 200
5.3 Aufteilung der u-HFKW und u-HFCKW Beobachtungen nach Luftmassenherkunft am Taunus Observatorium ... 210
5.3.1 Methodik ... 210
5.3.2 Ergebnisse ... 211
5.4 Vergleich der Trifluoracetat-Regenwassermessungen mit der Literatur ... 214
5.5 Entwicklung von Emissionen und Deposition der Trifluoressigsäure (TFA) ... 218
5.6 Ausblick ... 219
5.7 Weiterer Forschungsbedarf ... 221
6 Quellenverzeichnis ... 223
A. Anhang ... 233
A.1 Verwendete Literatur zu biologischer Abbaubarkeit und Umwelttoxizität ... 233

A.2 Internetrecherche zu Nischenanwendungen 234
A.3 Dokumentation der durchgeführten Expertengespräche 235
A.3.1 Vorlage Fragenkatalog Expertenbefragung - Industrie 235
A.3.2 Vorlage Fragenkatalog Expertenbefragung - Wissenschaft 235
A.4 Besuchte Veranstaltungen 237
A.5 Zusammenfassung patentierter Produktionswege für die Herstellung einiger u-HFKW und u-HFCKW 237
A.6 Liste der Produktnamen in Nischenanwendungen 239
A.7 Liste von TFA-bildenden halogenierten Kälte- und Treibmittel 241
A.8 Anhang zur biologischen Abbaubarkeit und Ökotoxizität 243
A.9 Anhang zu den Projektionen aus Kapitel 3 250
A.10 Anhang zu den Ergebnissen der Niederschlagsanalyse aus Kapitel 4 256
A.10.1 Material zur Probenahme der Niederschlagsproben 256
A.10.2 Anweisung zur Probenahme der Niederschlagsproben 256
A.10.3 Analyseergebnisse 257
A.11 Konzentration von HFKW-134a in der Atmosphäre 267

Abbildungsverzeichnis Zusammenfassung

Abbildung S 1: Atmosphärischer Abbau von HFKW-134a (links) und u-HFKW-1234yf (rechts) über die fluorierten Zwischenprodukte Trifluoracetylfluorid (TFF, CF_3CFO), CF_3-Radikale und HCFO zu den terminalen fluorierten Abbauprodukten Trifluoressigsäure (TFA) und Fluorwasserstoff (HF). 38

Abbildung S 2: Bedarf und Emissionen von HFCKW (bis 2015), HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in Europa (EU-28) in Kilotonnen für den Zeitraum der Jahre 2000 bis 2050. 39

Abbildung S 3: Entwicklung der europäischen (EU-28) Emissionen und daraus resultierenden Mengen an Trifluoressigsäure (TFA) von wichtigen TFA-bildenden HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-haltigen Kälte- und Treibmitteln über alle Sektoren in Kilotonnen für die Jahre 2000 bis 2050 in 10-Jahres-Schritten. Alle weiteren projizierten TFA-bildenden Substanzen sind unter der Bezeichnung „Andere“ subsummiert. 41

Abbildung S 4: Europäische (EU-28) Emissionen von wichtigen HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-in Kälte- und Treibmitteln und daraus gebildete Menge an Trifluoressigsäure (TFA) in Kilotonnen nach Sektor für die Jahre 2000 bis 2050 in 10-Jahres-Schritten. Alle weiteren projizierten TFA-bildenden Substanzen sind unter der Bezeichnung „Andere“ subsummiert. Der Sektor „Weitere“ wird nicht gezeigt, da die TFA-Mengen hier im Maximum bei ca. 0,03 Kilotonnen (30 Tonnen) liegen. TM = Treibmittel, LM = Lösemittel, FLM = Feuerlöschmittel.. 42

Abbildung S 5: Sankey-Mengenflussdiagramm der europäischen (EU-28) Gesamtemissionen der modellierten halogenierten Stoffe aus der Verwendung und Entsorgung in den verschiedenen Sektoren und die atmosphärischen Abbauprodukte Trifluoressigsäure (TFA) und Fluorwasserstoff (HF) für das Jahr 2030. Die Sektoren Schäume, Treib-, Lösungs- und Feuerlöschmittel sowie Halbleiterindustrie und Emissionen aus der HFKW Produktion sind unter „Weitere“ subsumiert. 43

Abbildung S 6: Standorte der Niederschlagsprobenahme; im weiteren Verlauf verwendete Kürzel der Stationen in Klammern. 45

Abbildung S 7: Boxplots der niederschlagsgewichteten Trifluoracetat-Konzentrationen der volumenäquivalenten Monatsmischproben des Niederschlags von Februar 2018 (02/18) bis Februar 2020 (02/2020) von sieben Messstationen, die ausschließlich die nasse Deposition erfassen haben. Gruppierung der Daten anhand der Zeit (Monat und Jahr). Die Zeiträume Februar bis Januar sind farblich getrennt. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. Station Stuttgart ist nicht in 02/18 enthalten. Für Februar 2020 gibt es nur einen Monatsmischwert für die Station Stuttgart..... 46

Abbildung S 8: Boxplots der Trifluoracetat-Einträge über den Niederschlag von Februar 2018 (02/18) bis Februar 2020 (Analyse der volumenäquivalenten Monatsmischproben) aller sieben Messstationen, die ausschließlich die nasse Deposition erfasst haben. Gruppierung der Daten anhand der Zeit (Monat und Jahr). Die Zeiträume Februar bis Januar sind farblich getrennt. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. Station Stuttgart ist nicht in 02/18 enthalten. Für Februar 2020 gibt es nur einen Monatsmischwert für die Station Stuttgart. 47

Abbildung S 9: Abgeschätzte zukünftige TFA-Deposition (Eintrag in Kilotonnen pro Jahr) (oben) bzw. TFA-Depositionsraten (Eintrag in kg/km² pro Jahr) (unten) aus dem atmosphärischen Abbau von u-HFKW-1234yf für Europa (EU-28, Norwegen, Schweiz und Türkei) mit umliegenden Meeren (Europa Landfläche + Meere), die Landfläche Europas (Europa Landfläche) und von Deutschland (Deutschland Landfläche). 49

Tabellenverzeichnis Zusammenfassung

Tabelle S 1: Auflistung von derzeit in Europa (EU-28) kommerziell verfügbaren ungesättigten halogenierten Kälte- und Treibmitteln mit kleinem Treibhauspotential.....36

List of figures Summary

Figure S 1: Atmospheric degradation of HFC-134a (left) and u-HFC-1234yf (right) via the fluorinated intermediates trifluoroacetyl fluoride (TFF, CF_3CFO), CF_3 radicals and HCFO to the terminal fluorinated degradation products trifluoroacetic acid (TFA) and hydrogen fluoride (HF). 55

Figure S 2: Demand and emissions of HCFCs (up to 2015), HFCs, u-HFCs und u-HCFCs in Europe (EU-28) in kilotonnes for the period from 2000 until 2050. 56

Figure S 3: Trends of European emissions (EU-28) and resulting TFA quantities formed by relevant HFCs, u-HFCs and u-HCFCs used as refrigerants and blowing agents in various applications in kilotonnes in the period from 2000 to 2050. All other projected substances that form TFA are summarized as „others“. 58

Figure S 4: European (EU-28) emissions of important HFCs, u-HFCs and u-HCFCs in refrigerants and blowing agents, and resulting trifluoroacetic acid (TFA) quantities in kilotonnes by sector for the years 2000 to 2050 in 10-year steps. All other projected TFA-forming substances are summarized as "Other". The sector “Other” is not shown, as the TFA quantities here are at a maximum of about 0.03 kilotonnes (30 tonnes). 59

Figure S 5: Sankey mass flow diagram of the total European (EU-28) emissions of the modelled halogenated substances from use and disposal in the various sectors and the atmospheric degradation products trifluoroacetic acid (TFA) and hydrogen fluoride (HF) for the year 2030. The sectors foam blowing agents, aerosol propellants, solvents and fire extinguishing agents as well as the semiconductor industry and emissions from HFC production are summarized as “Others”. 60

Figure S 6: Locations of the rainwater sampling; the abbreviations used for each of the stations is indicated in brackets. 62

Figure S 7: Box plots of the precipitation-weighted trifluoroacetate concentrations of the volume-equivalent monthly composite samples of precipitation from February 2018 (02/18) to February 2020 (02/2020) from seven measuring stations that only collected wet deposition samples. Grouping of data is based on time (month and year). The periods from February to January are separated by colour. The y-axis is shown on a binary logarithmic scale. Station Stuttgart is not included in 02/18. For February 2020 there is only one monthly composite value for the Stuttgart station. 63

Figure S 8: Box plots of the trifluoroacetate deposition over the precipitation from February 2018 (02/18) to February 2020 (analysis of the volume-equivalent monthly composite samples) of all seven measuring stations that only recorded the wet deposition. Grouping of data based on time (month and year). The periods from February to January are separated by colour. The y-axis is shown on a binary logarithmic scale. Station Stuttgart is not included in 02/18. For February 2020 there is only one monthly composite value for the Stuttgart station.....64

Figure S 9: Estimated future TFA deposition (input in kilotonnes per year) (top) and TFA deposition rates (input in kg/km² per year) (bottom) from the atmospheric degradation of u-HFC-1234yf for Europe (EU-27, Great Britain, Switzerland and Turkey) with surrounding seas (Europe land area + seas), the land area of Europe (Europe land area) and Germany (Germany land area). 66

List of tables Summary

Table S 1: List of unsaturated halogenated refrigerants, foam blowing agents and aerosol propellants with low global warming potential currently commercially available in Europe (EU-28).....53

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verteilung der Verwendungsmengen von berichtspflichtigen gesättigten und ungesättigten HFCKW und HFKW in Deutschland (DE) und der EU-28 für 2018. 87

Abbildung 2: Der initiale Abbau von gesättigten HFCKW und HFKW (Haloalkanen, z.B. HFKW-134a) und ungesättigten HFKW und HFCKW (Haloalkenen, z.B. u-HFKW-1234yf) über Reaktion mit OH-Radikalen in der Atmosphäre mündet in halogenierten Carbonylverbindungen, z.B. Formylfluorid (HCFO) oder Trifluoracetylfluorid (TFF, CF_3CFO) 102

Abbildung 3: Vereinfachtes Abbauschema für die OH-initiierte Addition von HFKW-134a. Es entsteht zu 7-20 % Trifluoracetylfluorid (TFF, CF_3CFO). 103

Abbildung 4: Abbauschema für die OH-initiierte Addition von u-HFKW-1234yf. Es entsteht ausschließlich Trifluoracetylfluorid (TFF, CF_3CFO). 104

Abbildung 5: Abbauschema für die OH-initiierte Addition von u-HFKW-1234ze(E). Es entsteht unter anderem Trifluoracetaldehyd (CF_3CHO), jedoch kein Trifluoracetylfluorid (TFF, CF_3CFO). 105

Abbildung 6: Abbauschema für die OH-initiierte Addition von u-HFCKW-1233zd(E). Es entsteht unter anderem Trifluoracetaldehyd (CF_3CHO), jedoch kein Trifluoracetylfluorid (TFF, CF_3CFO). 105

Abbildung 7: Atmosphärischer Abbau von HFKW-134a (links) und u-HFKW-1234yf (rechts) über die fluorierten Zwischenprodukte Trifluoracetylfluorid (TFF, CF_3CFO), CF_3-Radikale und HCFO zu den terminalen fluorierten Abbauprodukten Trifluoressigsäure (TFA) und Fluorwasserstoff (HF). Die Abbauwege sind hier nur für die halogenierten Stoffe vollständig dargestellt. 107

Abbildung 8: Atmosphärischer Abbaupfad des Trifluoracetaldehyd (CF_3CHO) über eine OH-initiierte Abstraktionsreaktion ($OH^{\bullet}$), Hydrolyse (H_2O) und Photolyse (*hν*). 109

Abbildung 9: Zusammenhänge für verschiedene u-HFKW und u-HFCKW mit einem Wasserstoff- oder einem Fluoratom am zentralen C-Atom: Je nach Besetzung des zentralen C-Atoms mit Fluor oder Wasserstoff entsteht beim atmosphärischen Abbau der u-HFKW und u-HFCKW mit C_3-Körper vornehmlich Trifluoracetylfluorid (TFF) oder Trifluoracetaldehyd, was die weitere Umsetzungsrate zu Trifluoressigsäure (TFA) beeinflusst. X steht für F, Cl oder H. 114

Abbildung 10: Stark vereinfachte Darstellung der grundsätzlichen Struktur des AnaFgas-Modells zur Berechnung von Bedarf und Emissionen von halogenierten HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in Europa (EU-28) pro Sektor und Gas in metrischen Tonnen. Die tatsächlichen Berechnungen sind hochgradig sektorspezifisch und berücksichtigen weitere Faktoren wie z.B. die Bevölkerungsentwicklung in den verschiedenen EU-Mitgliedsstaaten und technologische Entwicklungen. Die Erstbefüllung bezieht sich nur auf in Europa (EU-28) befüllte Geräte. 138

Abbildung 11: Anwendungsbereiche von HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW im für dieses Vorhaben angepassten AnaFgas-Modell; PU steht für Polyurethan, XPS für extrudiertes Polystyrol. 139

Abbildung 12: Bedarf und Emissionen von HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in der EU-28 in metrischen Kilotonnen für den Zeitraum der Jahre 2000 bis 2050 unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“.... 149

Abbildung 13: Menge an projiziertem Bedarf und Emissionen von HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in Europa (EU-28) in metrischen Kilotonnen (kt) in den Jahren von 2000 bis 2050 in 10-Jahres-Schritten nach Sektor unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“. Der Sektor „Weitere“ wird nicht angezeigt, da die Mengen an Bedarf und Emissionen über den Zeitraum von 2000 bis 2050 im Mittel 0,03 kt und 0,45 kt betragen. TM = Treibmittel, LM = Lösemittel, FLM = Feuerlöschmittel. 152

Abbildung 14: Bedarf und Emissionen von HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in Europa (EU-28) in metrischen Kilotonnen in den Jahren von 2000 bis 2050 in 10-Jahres-Schritten unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“. Dargestellt sind nur Substanzen, die zwischen 2000 und 2050 eine jährliche Bedarfsmenge von 10.000 Tonnen bzw. eine jährliche Emissionsmenge von 5.000 Tonnen überschritten haben. 154

Abbildung 15: Vergleich des Bedarfs in Megatonnen CO_2-äq (oben) und metrischen Kilotonnen (unten) von HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in Europa (EU-28) von 2007 bis 2018 nach dem angepassten AnaFgas-Modell unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“ und dem EU F-Gas-Bericht (EEA 2019). Die berichteten Daten wurden korrigiert um die Vergleichbarkeit mit den projizierten Daten sicherzustellen. 155

Abbildung 16: Vergleich der Emissionen in Megatonnen (Mt) CO_2-äq von HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in Europa (EU-28) von 2000 bis 2017 nach dem angepassten AnaFgas-Modell unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“ und dem „National Inventory Report“ (NIR) der EU-28. 156

Abbildung 17: Abgleich des projizierten Bedarfs in Megatonnen (Mt) CO_2-äq von HFKW u-HFKW und u-HFCKW in Europa (EU-28) von 2015 bis 2050 nach dem angepassten AnaFgas-Modell unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“ mit der erlaubten Höchstmengen für das Inverkehrbringen (engl. „placing on the market“, POM) von HFKW in der EU-28 nach der EU F-Gas-Verordnung (F-Gas-VO) und dem maximal erlaubten Verbrauch (engl. „consumption“) von HFKW gemäß dem Beschluss von Kigali. 157

Abbildung 18: Entwicklung der europäischen (EU-28) Emissionen und daraus resultierenden Mengen an Trifluoressigsäure (TFA) von wichtigen, TFA-bildenden HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-haltigen Kälte- und Treibmitteln über alle Sektoren in metrischen Kilotonnen für die Jahre 2000 bis 2050 in 10-Jahres-Schritten unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“. Alle weiteren projizierten TFA-bildenden Substanzen sind unter der Bezeichnung „Andere“ subsummiert. 160

Abbildung 19: Mengen an europäischen (EU-28) Emissionen und gebildeter Trifluoressigsäure (TFA) von wichtigen, TFA-bildenden HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-haltigen Kälte- und Treibmitteln in metrischen Kilotonnen nach Sektor für die Jahre 2000 bis 2050 in 10-Jahres-Schritten unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“. Alle weiteren projizierten TFA-bildenden Substanzen sind unter der Bezeichnung „Andere“ subsummiert. Der Sektor „Weitere“ wird nicht gezeigt, da die TFA-Mengen hier im Maximum bei ca. 0,03 kt liegen. TM = Treibmittel, LM = Lösemittel, FLM = Feuerlöschmittel. 161

Abbildung 20: Entwicklung der deutschen Emissionen und daraus resultierenden Menge an Trifluoressigsäure (TFA) von wichtigen, TFA-bildenden HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-haltigen Kälte- und Treibmitteln über alle Sektoren in metrischen Kilotonnen für die Jahre 2000 bis 2050 in 10-Jahres-Schritten unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“. Alle weiteren projizierten TFA-bildenden Substanzen sind unter der Bezeichnung „Andere“ subsummiert. ... 163

Abbildung 21: Entwicklung der deutschen Emissionen und daraus resultierenden Menge and Trifluoressigsäure (TFA) von wichtigen, TFA-bildenden HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-haltigen Kälte- und Treibmitteln in metrischen Kilotonnen nach Sektoren für die Jahre 2000 bis 2050 in 10-Jahres-Schritten unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“. Alle weiteren projizierten TFA-bildenden Substanzen sind unter der Bezeichnung „Andere“ subsummiert. Der Sektor „Weitere“ wird nicht gezeigt, da die TFA-Mengen hier im Maximum bei ca. 0,006 kt liegen. TM = Treibmittel, LM = Lösemittel, FLM = Feuerlöschmittel. 164

Abbildung 22: Emissionen aller projizierten HFCKW-, HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-haltigen Kälte- und Treibmittel in Europa (EU-28) und daraus gebildete Mengen an Fluorwasserstoff (HF) in metrischen Kilotonnen für die Jahre 2000 bis 2050 unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“. 165

Abbildung 23: Emissionen von TFA-bildenden HFCKW-, HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-haltigen Kälte- und Treibmitteln in Europa (EU-28) und daraus gebildete Mengen an Trifluoressigsäure (TFA) und Fluorwasserstoff (HF) in metrischen Kilotonnen für den Zeitraum der Jahre 2000 bis 2050 unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“. 167

Abbildung 24: Sankey-Mengenflussdiagramm der europäischen (EU-28) Gesamtemissionen der modellierten halogenierten Stoffe aus der Verwendung und Entsorgung in den verschiedenen Sektoren und die atmosphärischen Abbauprodukte TFA und HF für das Jahr 2030 unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“. Die Sektoren Schäume, Treib-, Lösungs- und Feuerlöschmittel sowie Halbleiterindustrie und Emissionen aus der HFKW Produktion sind unter „Weitere“ subsumiert. 168

Abbildung 25: Standorte der Niederschlagsprobenahme; im weiteren Verlauf verwendete Kürzel der Stationen in Klammern. 172

Abbildung 26: Bodenprofil im Bohrstock (exemplarisch). 175

Abbildung 27: Boxplots der niederschlagsgewichteten Trifluoracetat-Konzentrationen der volumenäquivalenten Monatsmischproben des Niederschlags von Februar 2018 (02/18) bis Februar 2020 von sieben der acht Messstationen. Daten für die Station Brocken sind nicht dargestellt, da diese im Gegensatz zu den Ergebnissen der anderen Stationen die Summen aus nasser und trockener Deposition beinhalten. Gezeigt ist das Best-case-Szenario. Gruppierung der Daten anhand der Zeit (Monat und Jahr). Station Stuttgart nicht in 02/18 enthalten. Für Februar 2020 gibt es nur einen Monatsmischwert für die Station Stuttgart. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. Die Zeiträume Februar bis Januar sind farblich hervorgehoben. Für Februar 2020 gibt es nur einen Monatsmischwert für die Station Stuttgart. 178

Abbildung 28: Boxplots der Trifluoracetat-Konzentrationen der volumenäquivalenten Monatsmischproben des Niederschlags von Februar 2018 bis Januar 2020 (für Station Stuttgart von März 2018 bis Februar 2020). Gezeigt ist das Best-case-Szenario. Gruppierung der Daten anhand des Ortes (Messstation). Reihenfolge der Messstationen nach absteigender Median-Konzentration. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. An der Station Brocken (BR) wurde nasse und trockene Deposition gemeinsam erfasst, an allen anderen Stationen nur nasse Deposition. 180

Abbildung 29: Boxplots der Trifluoracetat-Einträge über den Niederschlag von Februar 2018 (02/18) bis Februar 2020 (Analyse der volumenäquivalenten Monatsmischproben) aller 7, ausschließlich die nasse Deposition erfassenden, Messstationen. Gezeigt ist das Best-case-Szenario. Gruppierung der Daten anhand der Zeit (Monat und Jahr), Station Stuttgart nicht in 02/18 enthalten. Für Februar 2020 gibt es nur einen Monatsmischwert für die Station Stuttgart. Daten für die Station Brocken sind nicht dargestellt, da die Summe aus nasser und trockener Deposition beinhalten. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. Die Zeiträume Februar bis Januar sind farblich hervorgehoben. 182

Abbildung 30: Boxplots der Trifluoracetat-Einträge über den Niederschlag (Analyse der volumenäquivalenten Monatsmischproben) von Februar 2018 bis Januar 2020 (für Station Stuttgart: von März 2018 bis Februar 2020). Gezeigt ist das Best-case-Szenario. Gruppierung der Daten anhand des Ortes (Messstation); Reihenfolge der Messstationen nach absteigendem Medianeintrag. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. An der Station Brocken (BR) wurden nasse und trockene Deposition gemeinsam erfasst, an allen anderen Stationen nur nasse Deposition. 184

Abbildung 31: Median der Trifluoracetat-Konzentration (in µg/L) und des Trifluoracetat-Eintrags (in µg/m²) der volumenäquivalenten Monatsmischproben, sowie die Niederschlagssumme (in mm bzw. L/m²) an den acht untersuchten Stationen in den Zeiträumen Februar 2018 bis Januar 2019 (2028/19) und Februar 2019 bis Januar 2020 (2019/20). Für die Station Stuttgart (SU) umfassen die Zeiträume jeweils März bis Februar des Folgejahres. Die Station Brocken (BR) ist nicht in der Rubrik „Alle“ vertreten, da hier neben nasser Deposition, wie an allen anderen Stationen, auch trockene Deposition gemessen wurde. Gezeigt ist das Best-case-Szenario. 186

Abbildung 32: Zensierte Boxplots der Trifluoracetat-Konzentrationen in µg/L der Einzelproben der untersuchten Standorte. Bestimmungsgrenze = 0,025 µg/L. Untersuchungszeitraum: Februar 2018 bis Januar 2019 (für Station Stuttgart: März 2018 bis Februar 2019). Gezeigt ist das Best-case-Szenario. Reihenfolge der Messstationen nach absteigender Median-Konzentration. Die y-Achse ist dekadisch logarithmisch skaliert. 189

Abbildung 33: Boxplots der Trifluoracetat-Einträge in µg/m² pro Tag an den untersuchten Standorten (berechnet aus den Ergebnissen der Einzelproben). Gezeigt ist das Best-case-Szenario. Untersuchungszeitraum: Februar 2018 bis Januar 2019 (für Station Stuttgart: März 2018 bis Februar 2019). Reihenfolge der Messstationen nach absteigendem Median-Eintrag. Die y-Achse ist dekadisch logarithmisch skaliert. 190

Abbildung 34: Häufigkeitsverteilung der atmosphärischen Konzentration von u-HFKW-1234yf (in ppt) an den Standorten Jungfraujoch (JFJ), Mace Head (MHD), Taunus (TNS) und Dübendorf (DUE): Beobachtungen und Simulationen basierend auf Henne et al. (2012) (bereits skaliert mit Faktor 0,068). Die x-Achse ist logarithmisch skaliert, um eine bessere Vergleichbarkeit zu realisieren. Beobachtungen für das Jahr 2018, Simulationen basierend auf Meteorologie für 2010. 197

Abbildung 35: Monatsmittel und Standardabweichung der u-HFKW-1234yf Konzentrationen (in ppt) an den Standorten Jungfraujoch (JFJ), Mace Head (MHD), Taunus (TNS) und Dübendorf (DUE): Beobachtungen und Simulationen basierend auf Henne et al. (2012) (bereits skaliert mit Faktor 0,068). Beobachtungen für das Jahr 2018, Simulationen basierend auf Meteorologie für 2010. 198

Abbildung 36: Häufigkeitsverteilung der Tagesmittelwerte der beobachteten TFA-Regenwasserkonzentration (TFA aq. in µg/L) für die DWD-Messstationen und der simulierten. Die simulierte TFA-Regenwasserkonzentration beinhaltet nur auf TFA aus dem Abbau von u-HFKW-1234yf. Gestrichelte Linien geben die jeweiligen Medianwerte an. Die x-Achse ist logarithmisch skaliert. 201

Abbildung 37: Häufigkeitsverteilung der Tagesmittelwerte der beobachteten nassen TFA-Deposition (Eintrag in kg/km² pro Jahr) für die DWD Messstationen und der simulierten. Der simulierte TFA-Eintrag beinhaltet nur TFA aus dem atmosphärischen u-HFKW-1234yf-Abbau. Gestrichelte Linien geben die jeweiligen Medianwerte an. Die x-Achse ist logarithmisch skaliert. 202

Abbildung 38: Räumliche Verteilung der simulierten mittleren TFA-Regenwasserkonzentration (TFA aq. in µg/L) aus dem atmosphärischen u-HFKW-1234yf Abbau. Die Einfärbung der Punkte entspricht den gemessenen Jahresmedianen an den DWD Stationen (SW, Schleswig, GW, Greifswald, PD, Potsdam, BR, Brocken, ES, Essen, WK, Wasserkuppe, SU, Stuttgart, MO, München-Oberschleißheim). 203

Abbildung 39: Räumliche Verteilung der simulierten jährlichen Summe der nassen TFA-Deposition (Eintrag in kg/km² pro Jahr) aus dem atmosphärischen u-HFKW-1234yf Abbau. Die Einfärbung der Punkte entspricht den gemessenen Jahresmedianen an den DWD-Stationen (SW, Schleswig, GW, Greifswald, PD, Potsdam, BR, Brocken, ES, Essen, WK, Wasserkuppe, SU, Stuttgart, MO, München-Oberschleißheim). 204

Abbildung 40: Regressionsanalyse zwischen den beobachteten und simulierten Medianen der Jahreswerte (links) der TFA-Regenwasserkonzentration (TFA aq. in µg/L) und (rechts) der nassen TFA-Deposition (Eintrag in kg/km² pro Jahr) an den DWD-Stationen. Die Station BR (offener Kreis) wurde für die Regressionsanalyse nicht herangezogen. a, Achsenabschnitt. b, Steigung der linearen Regression. N, Anzahl Punkte. Y-X, Mittlere Differenz. BRMS, Bias-korrigierte mittlere quadratische Abweichung. r, Korrelationskoeffizient mit 95 % Vertrauensintervall. 205

Abbildung 41: Geschätzte Beiträge zur beobachteten nassen TFA-Deposition an den DWD-Messstationen (Kapitel 4) aus dem atmosphärischen HFKW-Abbau (Summe aus nasser und trockener Deposition), u-HFKW-1234yf-Abbau (nasse und trockene Deposition) und nicht erklärter Anteil (unbekannt). An der Station Brocken sind die Beiträge an der beobachteten nassen und trockenen TFA-Deposition gezeigt.....207

Abbildung 42: Abgeschätzte zukünftige TFA-Deposition (Eintrag in Kilotonnen pro Jahr) (oben) bzw. TFA-Depositionsraten (Eintrag in kg/km² pro Jahr) (unten) aus dem atmosphärischen Abbau von u-HFKW-1234yf für Europa (EU-28 + Norwegen, Schweiz und Türkei) mit umliegenden Meeren (Europa Landfläche + Meere), die Landfläche Europas (Europa Landfläche) und von Deutschland (Deutschland Landfläche), basierend auf den Projektionen unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“ (Kapitel 3).....209

Abbildung 43: Konzentration von u-HFKW-1234yf (links) und u-HFKW-1234ze (rechts) an vier verschiedenen Standorten in Europa (Mace Head in Irland, Jungfraujoch und Dübendorf in der Schweiz und Taunus Observatorium in Deutschland) von Januar 2018 (01/18) bis Mai 2019 (05/19). Gezeigt sind Messpunkte und LOESS- (engl. „locally estimated scatterplot smoothing“) Regressionskurven der gemessenen Konzentrationen. 211

Abbildung 44: Einteilung der Luftmassensektoren für die Trajektorienklassifizierung an der Station Taunus Observatorium am Kleinen Feldberg der Universität Frankfurt. Die Trajektorienklassen (Sektoren) sind mit schwarzen Linien abgetrennt. Die roten Linien zeigen die Rückwärtstrajektorien von u-HFKW-1234yf, u-HFKW-1234ze und u-HFCKW-1233zd für die letzten fünf Tage seit der Messung am Kleinen Feldberg. sector east, Sektor Ost. sector southwest, Sektor Südwest. sector west, Sektor West. sector northwest, Sektor Nordwest. 212

Abbildung 45: Konzentrationsverteilung der am Taunusobservatorium gemessenen u-HFKW und u-HFCKW aus Luftmassen mit verschiedenem Ursprung in der Zeit von Mai 2018 bis Mai 2019. O, Ost. SW, Südwest. W, West. NW, Nordwest. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. 213

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht zu früher und heute verwendeten Gruppen halogenierter Treibhausgase und Kennzahlen zur Wirkung in der Atmosphäre. ODP, die Ozonschicht schädigendes Potential. GWP, Treibhauspotential..71

Tabelle 2: Auflistung von (potentiell) relevanten und derzeit in der EU kommerziell verfügbaren ungesättigten halogenierten Kälte- und Treibmitteln mit kleinem GWP. 79

Tabelle 3: Übersicht über die in der EU in 2018 produzierten HFKW mit der jeweiligen Hauptverwendung und der jährlichen Produktionskapazität in metrischen Tonnen, sowie den Produktionsstandorten in der EU laut Experteninformationen. 80

Tabelle 4: Potentiell bei der Herstellung von HFKW gebildete Neben- und Zwischenprodukte, sowie Ausgangsstoffe und Nebenbestandteile. .82

Tabelle 5: Bei der Herstellung von u-HFKW und u-HFCKW potentiell gebildete Neben- und Zwischenprodukte sowie potentielle Nebenbestandteile. Toxische Stoffe sind mit einem † gekennzeichnet. Wenn nicht näher angegeben, sind alle Isomere potentiell miteingeschlossen. Diese Liste ist nicht erschöpfend. 83

Tabelle 6: Verwendungsmengen von berichtspflichtigen HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in Deutschland[a] in 2016 (Statistisches Bundesamt 2018) und 2018 (Statistisches Bundesamt 2019) und der EU für 2016 (EEA 2017) und 2018 (EEA 2019). Unter der Rubrik „Sonstige“ sind alle Stoffe subsumiert, die einen Anteil von unter 1 % an der Gesamtverwendungsmenge (nur HFKW, u-HFKW und u-HFCKW) hatten, bzw. nicht öffentlich berichtet wurden. 88

Tabelle 7: Verwendungsmengen der berichtspflichtigen fluorierten Treibhausgase (inklusive Gemischen) in den verschiedenen Anwendungen und deren Anteil an der Gesamtverwendungsmenge in Deutschland 2016 (Statistisches Bundesamt 2018) und 2018 (Statistisches Bundesamt 2019) und der EU-28 2016 (EEA 2017) und 2018 (EEA 2019).[a] 89

Tabelle 8: Auflistung der HFKW und u-HFKW die aktuell in relevanten Mengen als Einzelstoff und in älteren und neueren Gemischen eingesetzt werden (Stand: März 2020). 91

Tabelle 9: Bestand von u-HFKW-1234yf und u-HFKW-1234ze(E) als Einzelstoff und in Gemischen in verschiedenen Anwendungen seit dem Jahr 2012 in Deutschland in Tonnen (nur u-HFKW, ohne HFKW in Gemischen). Erhebung durch Öko-Recherche für das Umweltbundesamt. Abweichungen zu berichteten Daten möglich. Quellen: unveröffentlichte Daten aus Inventarerhebung & Warncke et al. (2017, 2020). 93

Tabelle 10: Anteile der Emissionen aus den drei Phasen des „Lebenswegs“ an den Gesamtemissionen nach Anwendungen in der Berichterstattung für das UBA in Prozent für das Jahr 2015. Quelle: Warncke et al. (2016). 94

Tabelle 11: Gesamtemissionen von HFKW-1234yf und u-HFKW-1234ze(E) in stationären und mobilen Anwendungen in Deutschland in Tonnen für die Jahre 2012 bis 2018. -, keine Daten verfügbar. Quellen: Warncke et al. (2017, 2020).....95

Tabelle 12: Emissionen von u-HFKW aus der Herstellung von u-HFKW-befüllten Geräten in den Jahren 2013 bis 2018 in Deutschland in Tonnen. Für das Jahr 2012 gab es keine Herstellungsemissionen für u-HFKW-1234yf, da Pkw mit u-HFKW-1234yf vor dem Jahr 2013 nach Deutschland importiert wurden aber noch keine inländische Produktion stattfand. -, keine Daten verfügbar. Quelle: Warncke et al. (2017, 2020).....96

Tabelle 13: Anwendungsbeispiele für Nischenanwendungen von u-HFKW und u-HFCKW als Treibgase oder technische Gase.....97

Tabelle 14: Übersicht ausgewählter halogenierter Stoffe, die beim atmosphärischen Abbau Trifluoressigsäure (TFA) bilden können. Vollständige Tabelle ist im Anhang A.7. 115

Tabelle 15: Umweltrelevante Daten weiterer Gruppen halogenierter Stoffe, die nicht als Kälte- oder Treibmittel Verwendung finden aber beim atmosphärischen Abbau TFA bilden können. PFA, teilfluorierte Alkohole. HFE, Hydrofluorether. HCFE, Hydrochlorfluorether.....116

Tabelle 16: Einige Kenndaten zu Trifluoressigsäure (TFA) und Trifluoracetat (hier beispielhaft das Natriumsalz der Trifluoressigsäure, Na-Trifluoracetat).....120

Tabelle 17: Konzentrationen von Trifluoracetat basierend auf Messungen in der Hydrosphäre für verschiedene Standorte in Deutschland und modellierte Trifluoressigsäure- (TFA-) Konzentrationen weltweit...121

Tabelle 18: Toxizität für verschiedener halogenierter Kälte- und Treibmittel mit kleinem GWP laut REACH Registrierungsdossier. LC_{50}, mittlere letale Konzentration (Tod von 50 % der untersuchten Population). EC_{50}, mittlere effektive Konzentration (Effekt bei 50 % der untersuchten Population). LOEC, „lowest observed effect concentration“ (geringste Konzentration bei der ein Effekt auf den Organismus eintritt). NOEC, „no observed effect concentration“ (höchste Dosis bei der keine Wirkung auf den Organismus eintritt). -, keine Daten verfügbar. (Stand: März 2020) 128

Tabelle 19: Ökotoxikologische Informationen für u-HFKW-1234yf, u-HFKW-1234ze(E) und u-HFCKW-1233zd(E) aus den REACH Dossiers. Angegeben ist die Konzentration, bei der keine negative Umweltwirkung zu erwarten ist (engl. PNEC, “Predicted No-Effect Concentration”). -, keine Daten verfügbar. (Stand: März 2020) 129

Tabelle 20: Ökotoxikologische Wirkung von Trifluoressigsäure (TFA) auf verschiedene Algen und Landpflanzen (REACH Registrierungsdossier für TFA[a]). EC_{10}, mittlere effektive Konzentration (Effekt bei 10 % der untersuchten Population). EC_{50}, mittlere effektive Konzentration (Effekt bei 50 % der untersuchten Population). LC_{50}, mittlere letale Konzentration (Tod von 50 % der untersuchten Population). LOEC, „Lowest observed effect concentration“ (geringste Konzentration bei der ein Effekt auf den Organismus eintritt). NOEC, „No observed effect concentration“ (höchste Dosis bei der keine Wirkung auf den Organismus eintritt). -, keine Daten verfügbar. (Stand: März 2020) 133

Tabelle 21: Ökotoxikologische Information für Trifluoressigsäure (TFA) aus den REACH Dossiers. Angegeben ist, falls verfügbar, die Konzentration, bei der keine negative Umweltwirkung zu erwarten ist („Predicted No-Effect Concentration“, PNEC). (Stand: März 2020) 135

Tabelle 22: Liste der Stoffe und Gemische im AnaFgas-Modell für die Berechnungen in diesem Projekt. Die dem Modell aus dem Jahr 2011 neu hinzugefügten Stoffe und Gemische sind kursiv geschrieben. Die doppelt bezeichneten Mischungen R448A/R449A, R450A/R513A, R454C/R455A sind keine existierenden Kältemittel, sondern wurden für die Projektionen zusammengeführt. 140

Tabelle 23: Bedarf und Emissionen von HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in Europa (EU-28) in metrischen Tonnen in den Jahren von 2000 bis 2050 in 10-Jahres-Schritten über alle Sektoren unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“. 151

Tabelle 24: Übersicht der Bedarf- und Emissionsmengen der einzelnen HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in Europa (EU-28) in metrischen Tonnen in den Jahren 2018, 2020, 2030 und 2050 unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“. B, Bedarf. E, Emissionen. 153

Tabelle 25: Emissionsmengen von Kälte- und Treibmitteln aus den Gruppen HFKW, u-HFKW und u-HFCKW, die beim atmosphärischen Abbau Trifluoressigsäure (TFA) bilden, für Europa (EU-28) in metrischen Tonnen in den Jahren von 2000 bis 2050 unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“. 158

Tabelle 26: Zusammenfassung der aus den europäischen (EU-28) Emissionen berechneten Mengen an Trifluoressigsäure (TFA) aller TFA-bildenden HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-haltigen Kälte- und Treibmittel in metrischen Tonnen in den Jahren von 2000 bis 2050 unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“. 159

Tabelle 27: Zusammenfassung der aus den deutschen Emissionen berechneten Menge an Trifluoressigsäure (TFA) aller TFA-bildenden HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-haltigen Kälte- und Treibmittel in metrischen Tonnen in den Jahren von 2000 bis 2050 unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“. Der Anteil an der deutschen- (DE-), sowie der europäischen (EU-28) Gesamtsumme bezieht sich jeweils auf die entsprechende Substanz. 162

Tabelle 28: Zusammenfassung der aus den europäischen (EU-28) Emissionen berechneten Menge an Fluorwasserstoff (HF) aller projizierten HFCKW-, HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-haltigen Kälte- und Treibmittel in metrischen Tonnen in den Jahren von 2000 bis 2050 unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“. 166

Tabelle 29: Geografische Koordinaten und jeweilige Höhenlage (in m über Normalhöhennull, NHN) der Regenwasser-Messstationen in den verschiedenen Bundesländern. 172

Tabelle 30: Niederschlagsmengen an den involvierten Messstationen in den Beobachtungszeiträumen 2018/19 (Februar 2018 bis Januar 2019) und 2019/20 (Februar 2019 bis Januar 2020), für die Station Stuttgart von März 2018 bis Februar 2019 (2018/19) und März 2018 bis Februar 2020 (2019/20).....174

Tabelle 31: Statistische Parameter der Trifluoracetat-Konzentration der volumenäquivalenten Monatsmischproben (vMMP) über sieben der acht Stationen (nur nasse Deposition) pro Monat. Gezeigt ist das Best-case-Szenario. Daten für die Station Brocken sind nicht dargestellt, da diese die Summe aus nasser und trockener Deposition beinhalten. SD, Standardabweichung. 179

Tabelle 32: Statistische Parameter der Trifluoracetat-Konzentration der volumenäquivalenten Monatsmischproben (vMMP) über den gesamten Messzeitraum (Februar 2018 bis Januar 2020). Für die Station Stuttgart sind Parameter für den Zeitraum März 2018 bis Februar 2020 dargestellt. Gezeigt ist das Best-case-Szenario. An der Station Brocken wurde nasse und trockene Deposition bestimmt, an allen anderen Stationen nur nasse Deposition. SD, Standardabweichung. 181

Tabelle 33: Statistische Parameter der Trifluoracetat-Einträge pro Monat berechnet aus den Trifluoracetat-Konzentrationen der volumenäquivalenten Monatsmischproben (vMMP) und den entsprechenden Niederschlagssummen über alle Stationen, die ausschließlich die nasse Deposition erfassten. Gezeigt ist das Best-case-Szenario. Daten für die Station Brocken sind nicht dargestellt, da diese die Summe aus nasser und trockener Deposition beinhalten. SD, Standardabweichung. 183

Tabelle 34: Statistische Parameter der Trifluoracetat-Einträge berechnet aus den Trifluoracetat-Konzentrationen der volumenäquivalenten Monatsmischproben (vMMP) und den entsprechenden Niederschlagssummen über den gesamten Messzeitraum (Februar 2018 bis Januar 2020). Gezeigt ist das Best-case-Szenario. Für die Station Stuttgart sind Parameter für den Zeitraum März 2018 bis Februar 2020 dargestellt. An der Station Brocken wurden nasse und trockene Deposition gemeinsam erfasst, an allen anderen Stationen nur nasse Deposition. SD, Standardabweichung. 185

Tabelle 35: Übersicht von Probenumfang, Jahresniederschlag sowie Zusammenfassung der Trifluoracetat-Konzentrationen der Einzelmessungen an den betrachteten Standorten. Bestimmungsgrenze (BG): 0,025 µg/L. Gezeigt ist das Best-case-Szenario. Untersuchungszeitraum: Februar 2018 bis Januar 2019 (für Station Stuttgart: März 2018 bis Februar 2019). ROS, regression on order statistics. Angabe der Trifluoracetat-Einträge mit jeweils drei signifikanten Stellen. 188

Tabelle 36: Zusammenfassung der Trifluoracetat-Einträge an den untersuchten Standorten (berechnet aus den Ergebnissen der Einzelproben). Gezeigt ist das Best-case-Szenario. Untersuchungszeitraum: Februar 2018 bis Januar 2019 (für Station Stuttgart: März 2018 bis Februar 2019). Angabe der Trifluoracetat-Einträge mit jeweils drei signifikanten Stellen. 190

Tabelle 37: Ergebnisse der Trifluoracetat-Messung in Bodenproben an den Regenwasser-Messstationen. TOC, organischer Kohlenstoff (engl. „total organic carbon“) der jeweiligen Bodenprobe. TG, Trockengewicht. FG, Frischgewicht. BG, Bestimmungsgrenze..... 192

Tabelle 38: Trifluoracetat-Konzentration in Oberböden an verschiedenen Standorten zu verschieden Messzeitpunkten. TG, Trockengewicht. FG, Frischgewicht. -, keine Information verfügbar. 193

Tabelle 39: Ergebnisse der Pflanzenanalytik (Probenahmestandort Nähe DWD-Station München-Oberschleißheim). TG, Trockengewicht. FG, Frischgewicht. n, Anzahl der Wiederholungsmessungen. 193

Tabelle 40: Statistik der beobachteten (B) und simulierten (S) TFA-Regenwasserkonzentrationen (in µg/L). MW, Mittelwert. SD, Standardabweichung. MAD, Mittlere absolute Abweichung vom Median („Median Absolute Deviation“). 201

Tabelle 41: Statistik der beobachteten (B) und simulierten (S) nassen und trockenen TFA-Depositionsraten (in kg/km^2 pro Jahr). MW, Mittelwert. SD, Standardabweichung. Die Angaben in Klammern für den unbekannten Anteil geben die Unsicherheit aufgrund der simulierten u-HFKW-1234yf-Deposition. u-HFKW ist u-HFKW-1234yf, HFKW ist HFCKW/HFKW. 207

Tabelle 42: Prozentuale Wahrscheinlichkeit, u-HFKW und u-HFCKW am Taunus Observatorium zu beobachten als Funktion des Luftmassensektors. 213

Tabelle 43: Mittlere Trifluoressigsäure- (TFA-) bzw. Trifluoracetat-Konzentration in µg/L und mittlerer TFA- bzw. Trifluoracetat-Eintrag in g/km² und metrischen Tonnen (t) in verschiedenen Regionen über diverse Zeiträume. mm, mittlere Niederschlagssumme in mm. NG, niederschlagsgewichtet. EP, Einzelproben für alle Messstationen außer Brocken. MP, Mischproben für alle Messstationen außer Brocken. -, Daten nicht verfügbar. 216

Tabelle 44: Projizierte Menge an Trifluoressigsäure (TFA) aus dem atmosphärischen Abbau halogenierter Stoffe die in Europa (EU-28) emittiert sind in Tonnen für verschiedene Jahre von 2018 bis 2050 (basierend auf den Emissionsdaten aus der Modellierung in Kapitel 3). Gezeigt werden die TFA-Gesamtmengen und der prozentuale Anteil der unterschiedlichen Kälte- und Treibmittel an der Gesamtmenge. Zudem ist die prozentuale Zunahme der TFA-Gesamtmenge, sowie der einzelnen Stoffe bzw. Stoffgruppen im Verhältnis zu 2018 dargestellt. „Andere“ umfasst alle in Kapitel 3 projizierten Stoffe außer HFKW-134a und u-HFKW-1234yf. 219

Abbildungsverzeichnis Anhang

Abbildung A 1: Produktionsmengen von Pkw in 17 wichtigen EU-Mitgliedsstaaten für die Jahre 1999 bis 2017. 255

Abbildung A 2: Boxplots der niederschlagsgewichteten Trifluoracetat-Konzentrationen der volumenäquivalenten Monatsmischproben des Niederschlags von Februar 2018 (02/18) bis Januar 2020 von sieben der acht Messstationen. Daten für die Station Brocken sind nicht dargestellt, da diese im Gegensatz zu den Ergebnissen der anderen Stationen die Summen aus nasser und trockener Deposition beinhalten. Gezeigt ist das Worst-case-Szenario. Gruppierung der Daten anhand der Zeit (Monat und Jahr). Die Station Stuttgart ist nicht in 02/18 enthalten. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. Die Zeiträume Februar bis Januar sind farblich hervorgehoben. 257

Abbildung A 3: Boxplots der Trifluoracetat-Konzentrationen der volumenäquivalenten Monatsmischproben des Niederschlags von Februar 2018 bis Januar 2020 (für Station Stuttgart von März 2018 bis Januar 2020). Gezeigt ist das Worst-case-Szenario. Gruppierung der Daten anhand des Ortes (Messstation). Reihenfolge der Messstationen nach absteigender Median-Konzentration. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. An der Station Brocken (BR) wurde nasse und trockene Deposition gemeinsam erfasst, an allen anderen Stationen nur nasse Deposition. 258

Abbildung A 4: Boxplots der Trifluoracetat-Einträge über den Niederschlag von Februar 2018 (02/18) bis Januar 2020 (Analyse der volumenäquivalenten Monatsmischproben) aller 7, ausschließlich die nasse Deposition erfassenden, Messstationen. Gezeigt ist das Worst-case-Szenario. Gruppierung der Daten anhand der Zeit (Monat und Jahr). Station Stuttgart nicht in 02/18 enthalten. Daten für die Station Brocken sind nicht dargestellt, da die Summe aus nasser und trockener Deposition beinhalten. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. Die Zeiträume Februar bis Januar sind farblich hervorgehoben. 259

Abbildung A 5: Boxplots der Trifluoracetat-Einträge über den Niederschlag (Analyse der volumenäquivalenten Monatsmischproben) von Februar 2018 bis Januar 2020 (für Station Stuttgart: von März 2018 bis Januar 2020). Gezeigt ist das Worst-case-Szenario. Gruppierung der Daten anhand des Ortes (Messstation); Reihenfolge der Messstationen nach absteigendem Medianeintrag. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. An der Station Brocken (BR) wurden nasse und trockene Deposition gemeinsam erfasst, an allen anderen Stationen nur nasse Deposition. 260

Abbildung A 6: Monatsmittelwerte der Trifluoracetat-Konzentration in Regenwasser über alle Messstationen im Jahresverlauf, gemessen anhand zweier Analysen, volumenäquivalente Monatsmischwerte im Zeitraum Februar 2018 (02/18) bis Januar 2019 (01/19) und anhand der Einzelproben (Best-case-Szenario) für den gleichen Zeitraum. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. 261

Abbildung A 7: Monatsmittelwerte der Trifluoracetat-Konzentration in Regenwasser über alle Messstationen im Jahresverlauf, gemessen anhand zweier Analysen, volumenäquivalente Monatsmischwerte im Zeitraum Februar 2018 (02/18) bis Januar 2019 (01/19) und anhand der Einzelproben (Best-case-Szenario) für den gleichen Zeitraum. Die x- und y-Achse sind binär logarithmisch skaliert. Punkte auf der Linie sind identisch. 262

Abbildung A 8: Monatsmittelwerte des Trifluoracetat-Eintrags aus dem Regenwasser über alle Messstationen im Jahresverlauf, gemessen anhand zweier Analysen, volumenäquivalente Monatsmischproben im Zeitraum Februar 2018 (02/18) bis Januar 2019 (19/01) und anhand der Einzelproben (Best-case-Szenario) für den gleichen Zeitraum. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. 263

Abbildung A 9: Monatsmittelwerte des Trifluoracetat-Eintrags aus dem Regenwasser über alle Messstationen im Jahresverlauf, gemessen anhand zweier Analysen, volumenäquivalente Monatsmischproben im Zeitraum Februar 2018 (02/18) bis Januar 2019 (19/01) und anhand der Einzelproben (Best-case-Szenario) für den gleichen Zeitraum. Die x- und y-Achse sind binär logarithmisch skaliert. Punkte auf der Linie sind identisch. 264

Abbildung A 10: Boxplots der Trifluoracetat-Einträge (Einzelprobenanalyse) an den untersuchten Standorten. Gezeigt ist das Worst-case-Szenario. Untersuchungszeitraum: Februar 2018 bis Januar 2019 (für Station Stuttgart: März 2018 bis Februar 2019). Reihenfolge der Messstationen nach absteigender Median-Konzentration. 266

Abbildung A 11: Konzentration von HFKW-134a in der Atmosphäre in ppt im Zeitraum von Oktober 1994 (10/94) bis März 2018 (03/18). Stationen auf der Nordhalbkugel sind mit durchgezogenen Linien dargestellt, Stationen auf der Südhalbkugel mit gepunkteten Linien. 267

Tabellenverzeichnis Anhang

Tabelle A 1: Suchwörter für die Recherche zu Nischenanwendungen. 234

Tabelle A 2: Liste der im Rahmen des Projektes besuchten Veranstaltungen.....237

Tabelle A 3: Treffer der Recherche zu Nischenanwendungen von u-HFKW und u-HFCKW. 239

Tabelle A 4: Übersicht über alle uns derzeit bekannten halogenierten Stoffe, die TFA beim atmosphärischen Abbau bilden können. Dies schließt auch kommerziell unbedeutende Stoffe ein. Das TFA-Bildungspotential wird maßgeblich durch die halogenierten Endprodukte bestimmt, wobei CF_3CFO (TFF) und CF_3CClO (TFAC) praktisch zu 100 % zu TFA umgesetzt werden, CF_3CHO (Trifluoracetaldehyd) bis zu 10 %.....241

Tabelle A 5: Bestandsanteile verschiedener Kältemittel und ihrer Alternativen in unterschiedlichen Sektoren in Deutschland in den Jahren 2010 bis 2016 in Prozent. Quelle: Warncke et al. (2017). -, keine Daten verfügbar. 250

Tabelle A 6: Annahmen zur Marktdurchdringung von Kälte- und Treibmitteln in den verschiedenen Anwendungsbereichen bis zum Jahr 2050 in der EU-28 in Prozent im AnaFgas-Modell. Für vereinheitlichte Gemische (z.B. R450A/R513A) ist der mittlere GWP über beide Gemische angegeben. 251

Tabelle A 7: Material, welches jeder in das Messprogram involvierten Station des DWD zur Verfügung gestellt wurde. 256

Tabelle A 8: Übersicht Probenumfang, Jahresniederschlag, sowie Zusammenfassung der Trifluoracetat-Konzentrationen der Einzelmessungen an den betrachteten Standorten. Bestimmungsgrenze (BG): 0,025 µg/L. Gezeigt ist das Worst-case-Szenario. Untersuchungszeitraum: Februar 2018 bis Januar 2019 (für Station Stuttgart: März 2018 bis Februar 2019). Angabe der-Konzentrationen mit jeweils drei signifikanten Stellen. 265

Tabelle A 9: Zusammenfassung der Trifluoracetat-Einträge (Einzelprobenanalyse) an den untersuchten Standorten. Gezeigt ist das Worst-case-Szenario. Untersuchungszeitraum: Februar 2018 bis Januar 2019 (für Station Stuttgart: März 2018 bis Februar 2019). Angabe der Einträge mit jeweils drei signifikanten Stellen. 265

Abkürzungsverzeichnis

AGAGE	Advanced Global Atmospheric Gases Experiment
AHRI	Air Conditioning, Heating and Refrigeration Institute
AnaFgas	Analysis of Fluorinated greenhouse gases (Emissionsmodell für die EU)
ASHRAE	American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers
BG	Bestimmungsgrenze
BR	Abkürzung der Regenwasser-Messstation Brocken
CAS	Chemical Abstracts Service
CoRAP	Community Rolling Action Plan
CRI-STOCHEM	Chemisches Transportmodell
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DKV	Deutscher Kälte- und Klimatechnischer Verein
DNEL	Derived No-Effect Level
DUE	Abkürzung der atmosphärischen Messstation Dübendorf (Schweiz)
ECHA	European Chemicals Agency (Europäische Chemikalienagentur)
EC_x	Konzentration, die zu einer Veränderung der Reaktion von x % während einer festgelegten Zeitspanne führt (z.B. EC_{10} oder EC_{50})
EC_{50}	Mittlere effektive Konzentration (Effekt bei 50 % der untersuchten Population)
ECETOC	European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals
EEA	European Environment Agency (Europäische Umweltagentur)
Empa	Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt
EPA	United States Environmental Protection Agency (Umweltschutzbehörde der Vereinigten Staaten von Amerika)
ES	Abkürzung der Regenwasser-Messstation Essen
EU	Europäische Union
EU-28	Europäische Union mit 28 Mitgliedsstaaten (inklusive Vereinigtes Königreich)
EU-28+	Europäische Union mit 28 Mitgliedsstaaten (inklusive Vereinigtes Königreich) einschließlich Norwegen, Schweiz und Türkei
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoff (vollhalogeniert)
FELS-Test	Fish Early Life Stage Test
FG	Frischgewicht
FLEXPART	FLEXible PARTicle dispersion model (chemisches Transportmodell)
FKW	Perfluorierter Fluorkohlenwasserstoff (d.h. vollhalogeniert)
F-Gas	Fluoriertes (Treibhaus-) Gas
HFCKW	Hydrofluorchlorkohlenwasserstoff (teilhalogeniert)
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie

GHG	Greenhouse Gas (Treibhausgas)
GOW	Gesundheitlicher Orientierungswert
GW	Abkürzung der Regenwasser-Messstation Greifswald
GWP	Global Warming Potential (Treibhauspotential)
HCFE	Hydrochlorfluorether, hydrofluorchlorierter Ether, teilhalogenierter Fluorchlorether
HCKW	Teilchlorierter Kohlenwasserstoff
HF	Fluorwasserstoff
HFE	Hydrofluorether, hydrofluorierter Ether, teilfluorierter Ether
HFKW	Teilfluorierter Kohlenwasserstoff
HFO	Hydrofluorolefin (ältere angelsächsische Bezeichnung für u-HFKW; siehe u-HFKW)
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change (Zwischenstaatlicher Ausschuss für Klimaänderungen)
ISO	Internationale Organisation für Normung
JFJ	Abkürzung der atmosphärischen Messstation Jungfraujoch (Schweiz)
LC_{50}	Mittlere letale Konzentration
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration (geringste Konzentration bei der ein Effekt auf den Organismus eintritt)
LOESS	Locally Estimated Scatterplot Smoothing
MAC	Mobile Air Conditioning (Mobile Klimaanlage)
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
MCS	Monthly Composite precipitation Samples
MHD	Abkürzung der atmosphärischen Messstation Mace Head (Irland)
MDI	Metered Dose Inhaler (Dosieraerosole für medizinische Anwendungen)
MIN-Szenario	Szenario des minimalen HFKW-Verbrauchs bzw. der minimalen HFKW-Emissionen
MO	Abkürzung der Regenwasser-Messstation München-Oberschleißheim
MP	Montrealer Protokoll zum Schutz der Ozonschicht
ND	Nasse Deposition
NHN	Normalhöhennull
NIR	National Inventory Report (Nationaler Inventarbericht)
NLKWN	Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz
NOEC	No Observed Effect Concentration (Konzentration bei der kein Effekt feststellbar ist)
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
ODP	Ozone Depletion Potential (Ozonabbaupotential)
ODS	Ozone Depleting Substance (die Ozonschicht abbauende Substanz)
OH-Radikal	Hydroxyl-Radikal

OICA	Organisation Internationale des Constructeurs d'Automobiles (Internationale Automobilherstellervereinigung)
PD	Abkürzung der Regenwasser-Messstation Potsdam
PFA	Teilfluorierter Alkohol
PFMP	Perfluor(2-methyl-3-pentanon) (Novec 1230)
PFOA	Perfluorooctanoic acid (Perfluoroctansäure)
PFOS	Perfluorooctanesulfonic acid (Perfluoroctansulfonsäure)
Pkw	Personenkraftwagen
PNEC	Predicted No Effect Concentration (Konzentration bis zu der keine umweltgefährdende Wirkung eintreten sollte)
PU	Polyurethan
QSAR	Quantitative Structure-Activity Relationship (Quantitative Struktur-Wirkungs-Beziehung)
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (Verordnung (EG) Nr. 1907/2006)
ROS	Regression on Order Statistics
SCAS-Test	Semi-Continuous Activated Sludge test (semikontinuierlicher Belebtschlamm-Test)
SD	Standardabweichung
SU	Abkürzung der Regenwasser-Messstation Stuttgart
SW	Abkürzung der Regenwasser-Messstation Schleswig
TCA	Trichloressigsäure
TEAP	Technology and Economic Assessment Panel (Ausschuss zur technischen und wirtschaftlichen Bewertung)
TFA	Trifluoressigsäure (engl.: trifluoroacetic acid)
TFAC	Trifluoracetylchlorid
TG	Trockengewicht
TFF	Trifluoracetylfluorid
TNS	Abkürzung der atmosphärischen Messstation Taunus (Deutschland)
TOC	Total Organic Carbon (Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff)
TZW	Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe
u-HFCKW	ungesättigter HFCKW
u-HFKW	ungesättigter HFKW
UBA	Umweltbundesamt
UNEP	United Nations Environment Programme (Umweltprogramm der Vereinten Nationen)
UNFCCC	United Nations Framework Convention on Climate Change (Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen)
UStatG	Umweltstatistikgesetz
vMMP	volumenäquivalente Monatsmischprobe

VRF	Variable Refrigerant Flow (Klimaanlagen mit einem variablen Kältemittelstrom)
WAM-Szenario	With-Additional-Measures-scenario (Szenario mit weiteren Maßnahmen)
WK	Abkürzung der Regenwasser-Messstation Wasserkuppe
WMO	World Meteorological Organization (Weltorganisation für Meteorologie)
XPS	Extrudiertes Polystyrol

Zusammenfassung

Halogenierte Kohlenwasserstoffe werden bevorzugt als Kältemittel und als Treibmittel in Schäumen eingesetzt. Weitere Anwendungsgebiete umfassen die Nutzung als Treibmittel für Aerosole sowie als Löse- und Feuerlöschmittel. Der vorliegende Bericht gibt einen Überblick über den Stand der Verwendung halogenierter Kälte- und Treibmittel und die zukünftige Entwicklung. Die Studie beinhaltet insbesondere stoffliche Aspekte im Lebenszyklus und legt den Schwerpunkt auf den Eintrag persistenter Abbauprodukte halogenierter Kälte- und Treibmittel in die Umwelt in Deutschland und Europa (EU-28)[1]. Besonders werden dabei neue halogenierte Stoffe mit kleinem Treibhauspotenzial (GWP) betrachtet.

Motivation

Vollhalogenierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), die maßgeblich für den Abbau der Ozonschicht verantwortlich sind und ein hohes Treibhauspotential haben, wurden in Folge des Montrealer Protokolls durch teilhalogenierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKW) mit kleinerem ozonschichtschädigendem Potential ersetzt. Durch eine Verschärfung des Montrealer Protokolls mussten auch HFCKW seit den 1990er Jahren durch teilfluorierte Kohlenwasserstoffe (HFKW) ersetzt werden.

Aufgrund ihres hohen Treibhauspotentials werden nun auch die HFKW schrittweise vom Markt genommen. In der Europäischen Union (EU) wurden HFKW bereits seit dem Jahr 2006 einschränkenden Regelungen[2] unterworfen. Zusätzlich wird mit der überarbeiteten F-Gas-Verordnung seit dem Jahr 2015[3] die HFKW-Menge progressiv verknappt, wobei die Berechnung der Mengen auf dem Treibhauspotential der geregelten Stoffe basiert. Im Jahr 2016 wurden die HFKW mit dem Kigali-Abkommen in das Montrealer Protokoll aufgenommen. Zukünftig werden daher in Europa und auch weltweit nur noch kleine HKFW-Mengen zur Verfügung stehen und tendenziell dem Einsatz in essentiellen Nischenanwendungen vorbehalten sein.

Als Ersatz für halogenierte Stoffe haben sich für viele Anwendungen bereits halogenfreie Kältemittel wie Kohlenwasserstoffe, Kohlendioxid (CO_2) und Ammoniak (NH_3) durchgesetzt. Diese schon vor den halogenierten Stoffen als Kältemittel bekannten Stoffe werden heute oft als natürliche Kältemittel bezeichnet. Bestes Beispiel ist die nahezu ausschließliche Verwendung von Isobutan (R600a) als Kältemittel in Haushaltskühlschränken in Europa, das seit Mitte der 1990er Jahre eingesetzt wird und mittlerweile weltweit akzeptiert ist. Auch große Industriekälteanlagen verwenden oftmals natürliche Kältemittel wie Ammoniak. In der Gewerbekälte nimmt der Anteil an Anlagen mit CO_2 und Kohlenwasserstoffen stetig zu.

Als Ersatzstoffe für HFKW mit hohem Treibhauspotential werden aber auch zunehmend halogenierte Stoffe aus der Gruppe der ungesättigten HFKW (u-HFKW, oft als HFO[4] bezeichnet) mit kurzen atmosphärischen Lebensdauern und niedrigen Treibhauspotentialen angeboten. Zusätzlich werden chlorierte Stoffe in Form von ungesättigten HFCKW (u-HFCKW, auch als HCFO[5] bezeichnet) entwickelt, die (wieder) ein ozonschichtschädigendes Potential aufweisen. Ungesättigte HFKW und HFCKW haben zwar ein niedriges Treibhauspotential aber der Einfluss der großskaligen Verwendung dieser Stoffe

---

1 Wenn nicht anders erwähnt, wird in diesem Bericht „Europa“ synonym mit „EU-28“ verwendet. Die EU-28 umfasst alle 28 Mitgliedsstaaten der Europäischen Union, wie diese bis zum 1. Februar 2020 bestand (inklusive Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland).

2 EU F-Gas-Verordnung Nr. 842/2006 und MAC-Richtlinie Nr. 2006/40/EG

3 EU F-Gas Verordnung Nr. 517/2014

4 Kurz für Hydrofluorolefin, eine Bezeichnung, die im angelsächsischen Raum von der Industrie verwendet wird

5 Kurz für Hydrochlorfluorolefin, eine Bezeichnung, die im angelsächsischen Raum von der Industrie verwendet wird

und insbesondere ihrer persistenten Abbauprodukte auf die Umwelt ist bisher nicht weitreichend untersucht worden. Hierzu soll dieser Bericht einen Beitrag liefern.

Ermittlung des Ist-Zustandes

In einem ersten Schritt wurde der Ist-Zustand analysiert (Kapitel 2). Dazu wurde der gesamte Lebenszyklus der untersuchten halogenierten Kälte- und Treibmittel einschließlich des atmosphärischen Abbaus abgebildet. Dargestellt sind sowohl Anwendungen, Mengen und Zusammensetzungen halogenierter Treibhausgase in Deutschland und Europa sowie deren Emissionen bei der Produktion, Verwendung und Entsorgung. Weiterhin wurden Informationen zu Nebenprodukten aus der Herstellung und Nebenbestandteilen der untersuchten Stoffe zusammengestellt. Ausführlich wurden die Abbauwege und -produkte halogenierter Treibhausgase identifiziert und deren Eintragspfade in die Umwelt quantifiziert. Abschließend wurde die Wirkung dieser Abbauprodukte auf die Umwelt evaluiert.

Relevante halogenierte Stoffe mit niedrigem GWP, die derzeit bereits in großer Menge als Kälte- und Treibmittel Verwendung finden, sind in Tabelle S 1 aufgelistet. Dabei handelt es sich um u-HFKW-1234yf, als Ersatz für HFKW-134a in Pkw-Klimaanlagen seit 2011, u-HFKW-1234ze(E), als Ersatz für HFKW mit hohem GWP als Treibmittel für Aerosole und Schäume sowie u-HFKW-1336mzz(Z) und u-HFCKW-1233zd(E) als Ersatz von HFKW als Schaumtreibmittel. Der u-HFKW-1234yf und der u-HFKW-1234ze(E) sind zudem Bestandteile vieler neuer Kältemittelgemische, die in der Kälteerzeugung und Klimatisierung zum Einsatz kommen.

Tabelle S 1: Auflistung von derzeit in Europa (EU-28) kommerziell verfügbaren ungesättigten halogenierten Kälte- und Treibmitteln mit kleinem Treibhauspotential.

Stoffbezeichnung	Chemische Bezeichnung	Summenformel	Hauptverwendung
u-HFKW-1234yf	2,3,3,3-Tetrafluorpropen	$CF_3CF=CH_2$	Kältemittel
u-HFKW-1234ze(E)	(1E)-1,3,3,3-Tetrafluorpropen	trans-$CF_3CH=CHF$	Kältemittel, Schaumtreibmittel, Aerosoltreibmittel
u-HFCKW-1233zd(E)	(E)-1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen	trans-$CF_3CH=CHCl$	Kältemittel, Schaumtreibmittel
u-HFKW-1336mzz(Z)	(2Z)-1,1,1,4,4,4-Hexafluorbuten	cis-$CF_3CH=CHCF_3$	Schaumtreibmittel
u-HFKW-1336mzz(E)	(2E)-1,1,1,4,4,4-Hexafluorbuten	trans-$CF_3CH=CHCF_3$	Kältemittel
u-HFCKW-1224yd(Z)	Cis-1-Chlor-2,3,3,3-tetrafluorpropen	cis-$CF_3CF=CHCl$	Kältemittel, Schaumtreibmittel

Emissionen bei Herstellung, Verwendung und Entsorgung von HFKW, u-HFKW und u-HFCKW

Die Herstellung halogenierter Treibhausgase in Europa beschränkt sich auf wenige HFCKW und HFKW. In relevanten Mengen produziert werden insbesondere HFKW-134a, HFKW-365mfc, HFKW-227ea, HFKW-143a und HFCKW-22. Halogenierte Ersatzstoffe mit kleinem GWP werden hauptsächlich in den USA und China produziert sowie in Japan und Indien. Das quantitativ relevanteste Nebenprodukt in Europa ist das fluorierte F-Gas HFKW-23, das insbesondere bei der Produktion von HFCKW-22 anfällt. Die Emissionen aus der Produktion sind wenig untersucht und werden in der Regel weder identifiziert noch quantifiziert. In Tabelle 4 in Kapitel 2.4.1 und Tabelle 5 in Kapitel 2.4.2 sind einige vorwiegend aus der Literatur und Patenten ermittelte Neben- und Zwischenprodukte sowie Ausgangsstoffe und potentielle Nebenbestandteile aufgelistet.

Zur Verwendung halogenierter Treibhausgase in Europa und Deutschland sind aufgrund der Berichtspflicht gemäß EU F-Gas-Verordnung[6] jährlich erscheinende und frei verfügbare Berichte der europäischen Umweltagentur („European Environment Agency", EEA) und die jährlichen Erhebungen des Statistischen Bundesamtes[7] eine solide Datengrundlage. Hieraus geht hervor, dass HFKW-134a in Europa und insbesondere in Deutschland den mit Abstand größten Anteil der verwendeten halogenierten Treibhausgase ausmacht. Im Jahr 2018 belief sich dieser Anteil auf 38 % für Europa und 46 % für Deutschland. Der Anteil von u-HFKW-1234yf war 13 % in Europa bzw. 24 % in Deutschland (Tabelle 6 in Kapitel 2.5.1). In den Jahren von 2016 bis 2018 nahm der Anteil von u-HFKW-1234yf in Europa um fast das Dreifache zu, in Deutschland sogar um das Vierfache, was hauptsächlich auf die Umstellung von HFKW-134a auf u-HFKW-1234yf in der mobilen Klimatisierung (Pkw) zurückzuführen ist. Der größte Einsatzbereich fluorierter Treibhausgase war im Jahr 2018 sowohl in Europa mit 74 % als auch in Deutschland mit 77 % der Kältemittelsektor. Schaumtreibmittel fanden mit Anteilen von 12 % in Europa und bzw. 15 % in Deutschland Verwendung, Treibmittel für Aerosole hatten einen Anteil von 10 % bzw. 7 % (Tabelle 7 in Kapitel 2.5.1). In allen Sektoren liefert die Nutzungsphase den größten Beitrag zu den Gesamtemissionen (Tabelle 10 in Kapitel 2.5.2).

Die Entsorgung bzw. gezielte Zerstörung halogenierter Treibhausgase wurde ebenfalls anhand der EU F-Gase-Berichterstattung quantifiziert. 85 % der zerstörten Menge an halogenierten Treibhausgasen sind HFKW, davon ist etwa die Hälfte HFKW-23. In Folge von Betriebs- und Fahrzeugunfällen kann es zur unbeabsichtigten Zerstörung halogenierter Treibhausgase kommen. Die Produkte einer unkontrollierten Verbrennung sind dabei von vielen Faktoren abhängig, insbesondere der Temperatur und den verfügbaren Reaktionspartnern. Bei vollständiger thermischer Zersetzung entsteht vor allem Fluorwasserstoff (HF), der in Kontakt mit Feuchtigkeit zur hochgiftigen Flusssäure reagiert. Die neuen halogenierten Ersatzstoffe mit kleinem GWP weisen in der Regel eine höhere Brennbarkeit als ihre Vorgänger mit hohem GWP auf, womit auch die Wahrscheinlichkeit der Bildung toxischer Flusssäure bei unbeabsichtigter Freisetzung gestiegen ist.

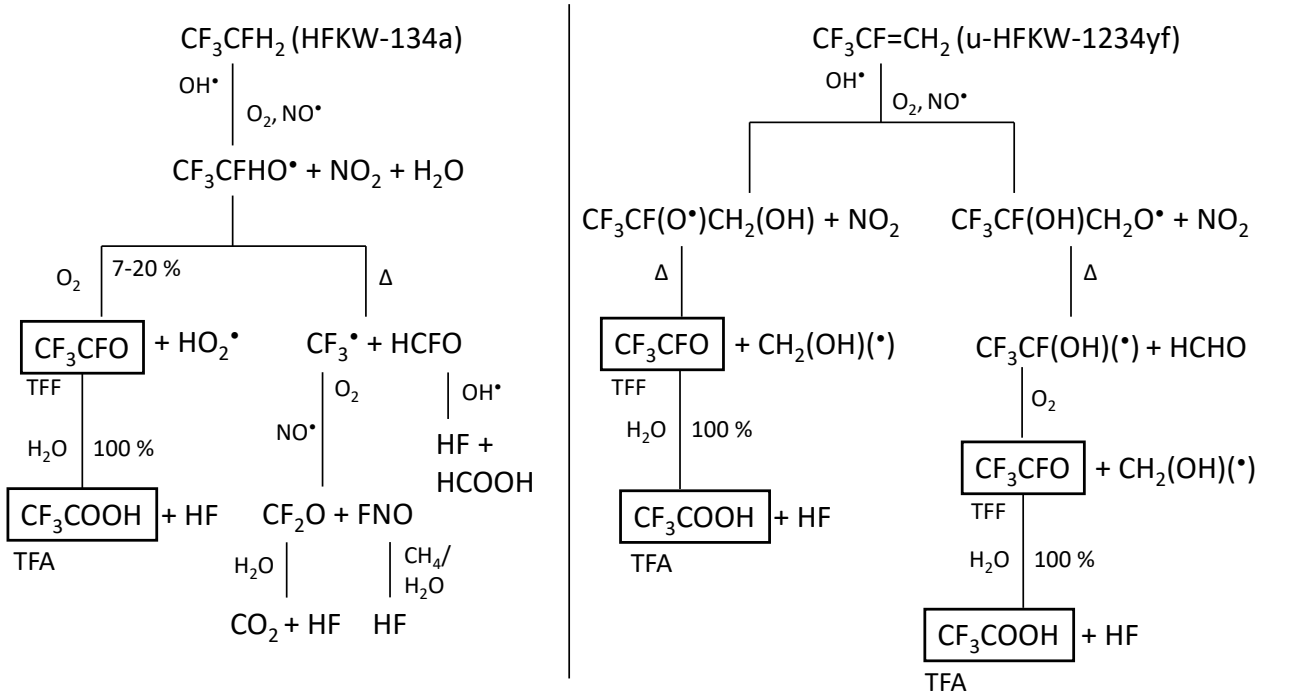
Atmosphärischer Abbau

Sind diese Gase in die Atmosphäre gelangt, beginnt der atmosphärische Abbau über eine initiale Reaktion vorrangig mit OH-Radikalen. Als Zwischenprodukte entstehen halogenierte Carbonylverbindungen. Die Art des Zwischenproduktes entscheidet über den weiteren Abbau in der Atmosphäre. Bei HFKW, u-HFKW und u-HFCKW werden die meisten der entstandenen halogenierten Carbonylverbindungen weiter zu Fluorwasserstoff (HF) und Kohlendioxid (CO_2) abgebaut, ausgenommen sind die beiden Verbindungen Trifluoracetylfluorid (TFF, CF_3CFO) und Trifluoracetaldehyd (CF_3CHO). Trifluoracetylfluorid (TFF) reagiert mit Wasser vollständig zur hochgradig persistenten und hochmobilen Trifluoressigsäure (TFA, CF_3COOH), für Trifluoracetaldehyd kann von einer TFA-Bildungsrate von bis zu 10 % ausgegangen werden. In großen Mengen werden heute und in Zukunft insbesondere zwei stark TFA-bildende Stoffe eingesetzt, das sind der HFKW-134a, der zu 7-20 % und der u-HFKW-1234yf, der zu 100 % zu TFA abgebaut wird (Abbildung S 1). Daneben gibt es noch weitere halogenierte Gase, die beim atmosphärischen Abbau TFA bilden (Tabelle 14 in Kapitel 2.7.4 und Tabelle 15 in Kapitel 2.8).

6 Artikel 19 der Verordnung (EU) Nr. 517/2014

7 Bericht zur Erhebung bestimmter klimawirksamer Stoffe des Statistischen Bundesamtes.

Abbildung S 1: Atmosphärischer Abbau von HFKW-134a (links) und u-HFKW-1234yf (rechts) über die fluorierten Zwischenprodukte Trifluoracetylfluorid (TFF, CF_3CFO), CF_3-Radikale und HCFO zu den terminalen fluorierten Abbauprodukten Trifluoressigsäure (TFA) und Fluorwasserstoff (HF).



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche

Bedarf und Emissionen halogenierter Kälte- und Treibmittel bis zum Jahr 2050

Für eine umfassende Einschätzung der Verwendung und Emission halogenierter Kälte- und Treibmittel bis zum Jahr 2050 und der daraus gebildeten TFA-Menge in Europa (EU-28)[8], wurde ein Modell zur Projektion halogenierter Treibhausgase verwendet (Kapitel 3). Dieses Modell umfasst alle relevanten Sektoren, in denen fluorierte Treibhausgase in Europa Verwendung finden und projiziert den Bedarf und die Emission für jeden einzelnen Stoff in jedem Sektor bis ins Jahr 2050. Im Modell wurden neue Ersatzstoffe mit kleinem GWP und alle verfügbaren Daten aus der Berichterstattung an das Klimasekretariat, anderen Modellierungen, Marktinformationen und Expertenbefragungen berücksichtigt.

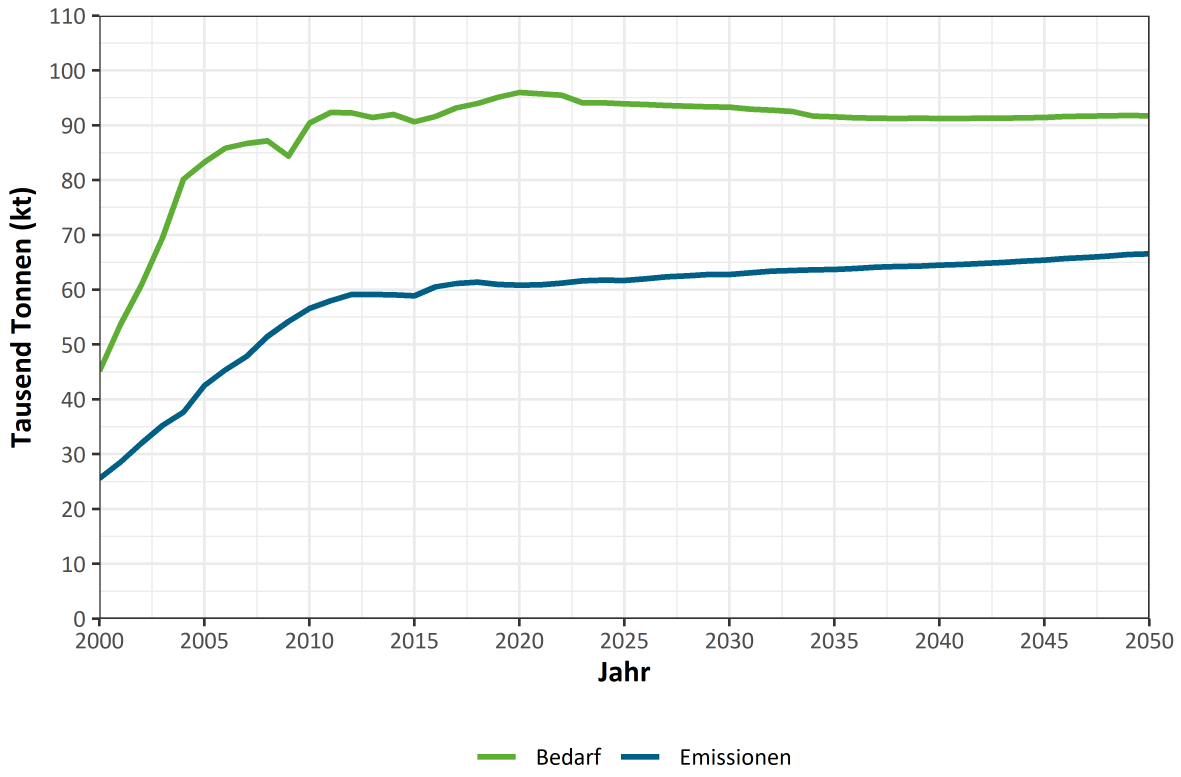
Das Ziel der Projektionen war die Entwicklung eines Szenarios, bei dem in jeder Anwendung im Kälte-, Klima- und Treibmittelbereich eine maximale Marktdurchdringung halogenierter Ersatzstoffe im Verhältnis zu natürlichen Stoffen angenommen wird, außer wenn eine Alternative mit halogenfreien Kältemitteln bereits etabliert oder aus heutiger Sicht sehr wahrscheinlich ist. Die vom Modell berechneten jährlichen Emissionsmengen wurden schließlich mit den stoffspezifischen TFA-Bildungsraten verrechnet, um die jährlich maximal zu erwartenden TFA-Mengen aus dem atmosphärischen Abbau halogenierter Stoffe in Europa zu ermitteln.

Die Projektionen ergeben nur einen sehr geringen Rückgang des Gesamtbedarfs an HFKW, u-HFKW und u-HFCKW von ca. 96.000 metrischen Tonnen im Jahr 2020 auf ca. 92.000 Tonnen im Jahr 2050. Während der Bedarf an HFKW stark zurückgeht, der Kältemittelbedarf insgesamt aber hoch bleibt,

8 Die Modellierung umfasst für den gesamten Zeitraum von 2000 bis 2050 alle 28 Staaten, die im Januar 2020 Mitglied der EU waren.

werden die HFKW-Mengen durch einen vermehrten Einsatz von u-HFKW und u-HFCKW ersetzt. Die Gesamtemissionen steigen noch weiter an von ca. 61.000 Tonnen im Jahr 2020 auf ca. 67.000 Tonnen im Jahr 2050 (Abbildung S 2, Tabelle 23 in Kapitel 3.4.1). In der Kältetechnik setzt sich der Bedarf aus der Menge für die Erstbefüllung von Geräten innerhalb Europas die im Laufe der Lebenszeit der Geräte entweicht und den Nachfüllmengen im Rahmen der Gerätewartung zusammen. Die Emissionen erfolgen in aller Regel zeitversetzt zum Bedarf und umfassen die Freisetzung der Gase während der Nutzungsphase und der Entsorgung von Altgeräten.

Abbildung S 2: Bedarf und Emissionen von HFCKW (bis 2015)[9], HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in Europa (EU-28) in Kilotonnen für den Zeitraum der Jahre 2000 bis 2050.



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche

Die mobile Klimatisierung hat im Jahr 2020 mit etwa 31.600 Tonnen sowohl den höchsten Kältemittelbedarf als auch mit etwa 29.500 Tonnen die höchsten Emissionen. Heute tragen dazu noch hauptsächlich Bestandsfahrzeuge mit HFKW-134a bei, während ab dem Jahr 2030 der höchste Bedarf beim u-HFKW-1234yf bestehen wird, wobei Pkw-Klimaanlagen jeweils den größten Anteil haben.

Die stationäre Klimatisierung, dazu gehören Raumklimageräte, Wärmepumpen und Flüssigkeitskühlsätze, zeigt in den Projektionen ab dem Jahr 2020 keine Zunahme des Bedarfs von ca. 25.000 Tonnen, die Emissionen steigen von ca. 9.000 Tonnen im Jahr 2020 auf ca. 16.000 Tonnen im Jahr 2050 an. Der Kältesektor hat einen errechneten Bedarf von ca. 17.000 Tonnen im Jahr 2020, gefolgt von den

[9] Seit dem 1. Januar 2010 ist die Befüllung und Nachfüllung von Kälte- und Klimaanlagen mit HFCKW-Frischware nach Verordnung (EG) Nr. 1005/2009 in der EU verboten. Seit 1. Januar 2015 ist die Verwendung aller HFCKW in Kälte- und Klimaanlagen in der EU verboten.

Schaumtreibmitteln mit ca. 13.000 Tonnen. Während der Bedarf im Kältesektor bis zum Jahr 2050 auf ca. 13.000 Tonnen sinkt, bleibt er bei Schaumtreibmitteln konstant bei ca. 13.000 Tonnen.

Hinsichtlich der Emissionen unterscheiden sich die Sektoren: Während im Bereich der Kälte die Emissionen in den Jahren 2020 bis 2050 um fast die Hälfte von ca. 9.000 Tonnen auf ca. 5.000 Tonnen abfallen, steigen die projizierten Emissionen im Schaumsektor in der gleichen Zeit von ca. 5.000 Tonnen auf ca. 6.000 Tonnen. In den restlichen Sektoren zeigen Bedarf und Emissionen in den Jahren 2020 bis 2050 nur geringes Wachstum, von ca. 9.000 Tonnen auf ca. 10.000 Tonnen im Bedarf und von ca. 5.000 Tonnen auf ca. 6.000 Tonnen bei den Emissionen.

Betrachtet man die Bedarfs- und Emissionsmengen nach Substanz, wird ersichtlich, dass insbesondere HFKW-125, HFKW-134a, HFKW-32, u-HFKW-1234yf und u-HFKW-1234ze im Zeitraum von 2000 bis 2050 eine größere Rolle spielen. Die Einsatzmengen der Stoffe mit höherem GWP wie HFKW-125 und HFKW-134a nehmen bis 2050 stark ab.

TFA-Mengen aus halogenierten Stoffen

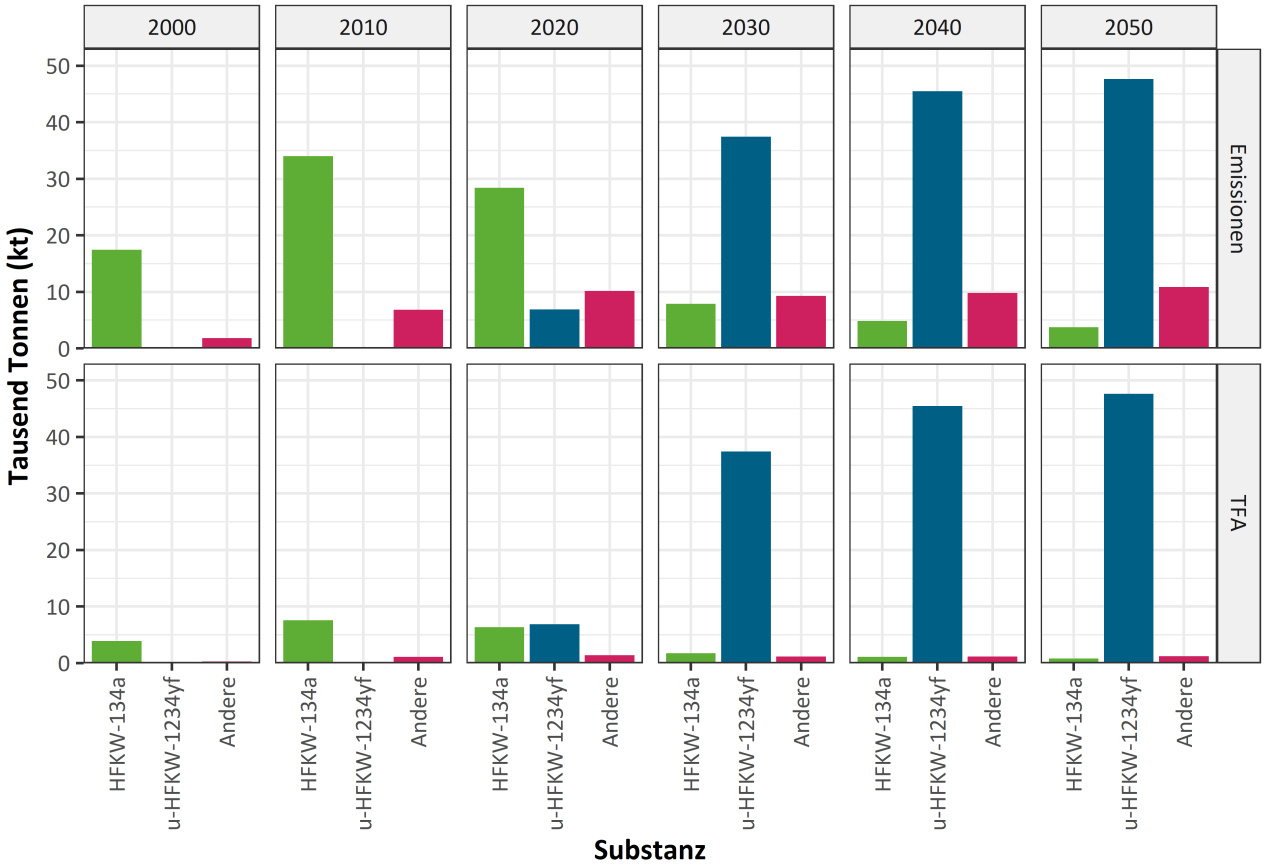
Auf der Basis der projizierten Emissionen wurde die aus den einzelnen Stoffen in den unterschiedlichen Einsatzbereichen entstehende TFA-Menge berechnet. Für das Jahr 2020 ergab dies in Europa eine TFA-Gesamtmenge von etwas unter 15.000 Tonnen, die bis zum Jahr 2050 kontinuierlich steigt und dann bei ca. 50.000 Tonnen pro Jahr liegt (Tabelle 26 in Kapitel 3.4.3.1). Für Deutschland ergeben sich etwas über 2.000 Tonnen im Jahr 2020 und ca. 6.500 Tonnen im Jahr 2050.

Hinsichtlich der Bildung von TFA beim atmosphärischen Abbau sind insbesondere HFKW-134a und u-HFKW-1234yf relevant (Abbildung S 3, Tabelle 27 in Kapitel 3.4.3.2). Während HFKW-134a bis ins Jahr 2020 knapp die Hälfte der Emissionen aller projizierter Stoffe in Europa ausmacht, geht dieser Anteil bis zum Jahr 2030 auf ca. 10 % und bis zum Jahr 2050 auf ca. 5 % zurück. Die Emissionen von u-HFKW-1234yf betragen im Jahr 2020 erst ca. 10 % der Gesamtemissionen. Dieser Anteil steigt bis 2030 auf ca. 60 % und bis 2050 auf ca. 70 %.

Bereits ab dem Jahr 2020 ergeben sich in Europa ca. 7.000 Tonnen TFA aus dem Abbau von u-HFKW-1234yf-Emissionen. Dies entspricht 47 % der in diesem Jahr gebildeten TFA-Gesamtmenge aus allen im Modell projizierten Stoffen. Die Emissionen von HFKW-134a tragen mit ca. 6.000 Tonnen 43 % zur TFA-Gesamtmenge bei.

Bis ins Jahr 2030 steigt die TFA-Menge aus dem Abbau von u-HFKW-1234yf auf ca. 37.000 Tonnen deutlich an, während die des HFKW-134a auf ca. 2.000 Tonnen zurückgeht.

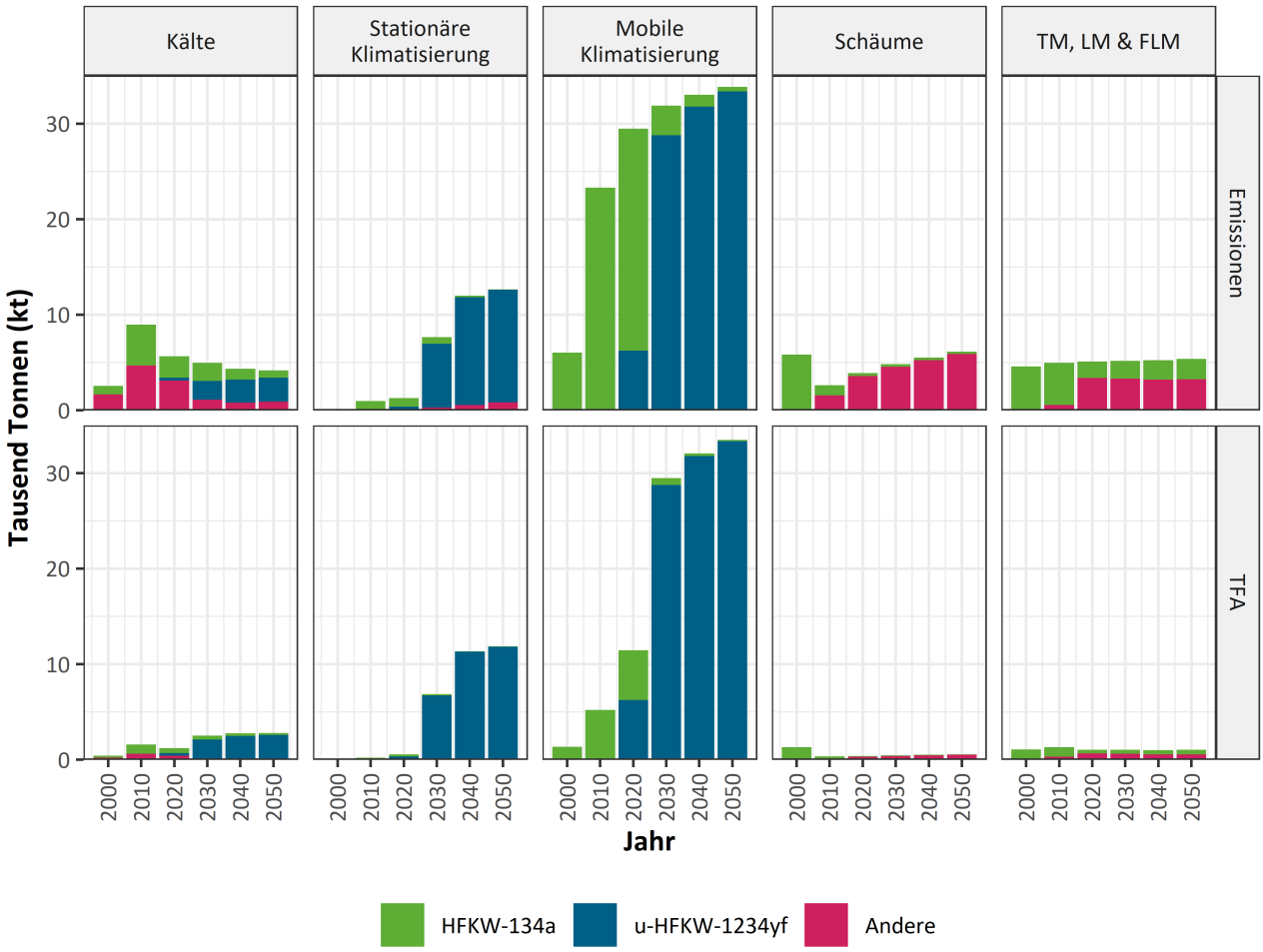
Abbildung S 3: Entwicklung der europäischen (EU-28) Emissionen und daraus resultierenden Mengen an Trifluoressigsäure (TFA) von wichtigen TFA-bildenden HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-haltigen Kälte- und Treibmitteln über alle Sektoren in Kilotonnen für die Jahre 2000 bis 2050 in 10-Jahres-Schritten. Alle weiteren projizierten TFA-bildenden Substanzen sind unter der Bezeichnung „Andere“ subsummiert.



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche

Im Jahr 2050 liegt der Beitrag von HFKW-134a an der gesamten TFA-Menge aus den projizierten Stoffen nur noch bei 2 %, während u-HFKW-1234yf für fast 96 % verantwortlich ist. Daher tragen Sektoren, in denen HFKW-134a und u-HFKW-1234yf in großen Mengen verwendet werden, stark zur TFA-Bildung bei. Die höchste Menge an TFA entsteht aus Kältemitteln, die aus mobilen Anlagen in die Atmosphäre emittiert wurden. In der stationären Klimatisierung wurde ab dem Jahr 2020 das größte Wachstum der Emissionen und der daraus gebildeten TFA-Menge ermittelt (Abbildung S 4). Für Deutschland ergibt sich für die Stoffe und Sektoren ein analoges Bild zu Europa.

Abbildung S 4: Europäische (EU-28) Emissionen von wichtigen HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-in Kälte- und Treibmitteln und daraus gebildete Menge an Trifluoressigsäure (TFA) in Kilotonnen nach Sektor für die Jahre 2000 bis 2050 in 10-Jahres-Schritten. Alle weiteren projizierten TFA-bildenden Substanzen sind unter der Bezeichnung „Andere“ subsummiert. Der Sektor „Weitere“ wird nicht gezeigt, da die TFA-Mengen hier im Maximum bei ca. 0,03 Kilotonnen (30 Tonnen) liegen. TM = Treibmittel, LM = Lösemittel, FLM = Feuerlöschmittel.

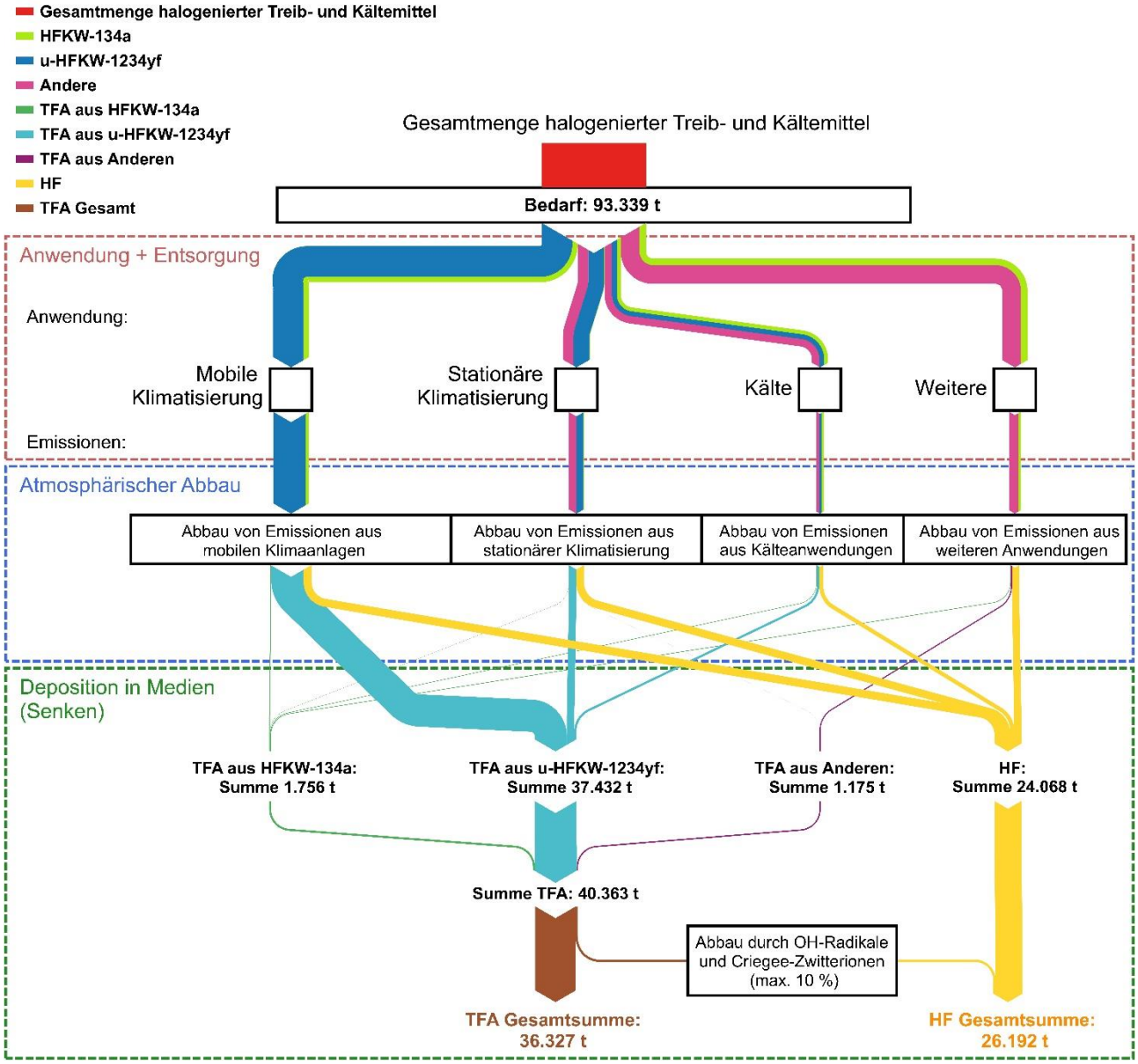


Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche

Visualisierung der Stoffströme für das Jahr 2030

Um den Beitrag der halogenierten Kälte- und Treibmittel in den unterschiedlichen Anwendungssektoren mengenproportional einschätzen zu können, zeigt Abbildung S 5 bespielhaft für das Jahr 2030 eine Visualisierung des Mengenflusses der europäischen Gesamtemissionen aus den unterschiedlichen Sektoren für die verschiedenen Stoffe und die sich daraus ergebenden TFA-Mengen, die regional und global deponiert werden. Der weiter ansteigende Trend der TFA-Einträge aus Stoffen, die in großen Mengen verwendet und emittiert werden und hohe TFA-Bildungsraten haben - wie heute HFKW-134a und zukünftig u-HFKW-1234yf - ist klar ersichtlich. Mit zunehmender Verwendung von halogenierten Ersatzstoffen mit kleinem Treibhauspotential wird der Eintrag von TFA in die Umwelt stark zunehmen.

Abbildung S 5: Sankey-Mengenflussdiagramm der europäischen (EU-28) Gesamtemissionen der modellierten halogenierten Stoffe aus der Verwendung und Entsorgung in den verschiedenen Sektoren und die atmosphärischen Abbauprodukte Trifluoressigsäure (TFA) und Fluorwasserstoff (HF) für das Jahr 2030. Die Sektoren Schäume, Treib-, Lösungs- und Feuerlöschmittel sowie Halbleiterindustrie und Emissionen aus der HFKW Produktion sind unter „Weitere“ subsumiert.



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Institut und Öko-Recherche

Vorkommen und Eintrag von TFA bzw. Trifluoracetat in die Umwelt

Man geht bisher davon aus, dass TFA, in Form des Salzes Trifluoracetat (CF_3COO^-), nur in den Ozeanen natürlich vorkommt, wobei die genauen Quellen unbekannt sind. Die Konzentration in den Ozeanen lag in den 1990er und frühen 2000er Jahren bei 10 ng/L bis 250 ng/L. Auf dem Festland und in Oberflächengewässern stammt TFA bzw. Trifluoracetat dagegen mit hoher Sicherheit maßgeblich aus anthropogenen Quellen. Trifluoracetat wird mittels nasser Deposition (über den Niederschlag, Schnee oder Nebel) oder mittels trockener Deposition unter Salzbildung (z.B. Natriumtrifluoracetat) in die Böden und das Grundwasser eingetragen. Von dort gelangt es durch seine hohe Mobilität schließlich bis ins Trinkwasser und reichert sich dort aufgrund seiner hohen Persistenz an.

Vereinzelte Messungen in Deutschland aus den 1990er Jahren zeigen eine ubiquitäre Verteilung von Trifluoracetat in Regenwasser, Nebelwasser, Oberflächengewässern und anthropogen beeinflussten Quellwassern. Die Konzentrationen beliefen sich auf 10 ng/L bis 410 ng/L in Regenwasser. Nur in Nebelwasser wurden höhere Konzentrationen von 20 ng/L bis 930 ng/L gemessen, wobei zu beachten ist, dass Nebelwasser im Verhältnis zu am gleichen Standort zeitnah gemessenem Regenwasser generell eine höhere Konzentration an Halogenessigsäuren wie TFA und anorganischen Ionen aufweist. Neuere Messungen in Deutschland aus dem Jahr 2017 ergaben in der Regel höhere Konzentrationen von Trifluoracetat mit bis zu 2.400 ng/L in Regenwasser.

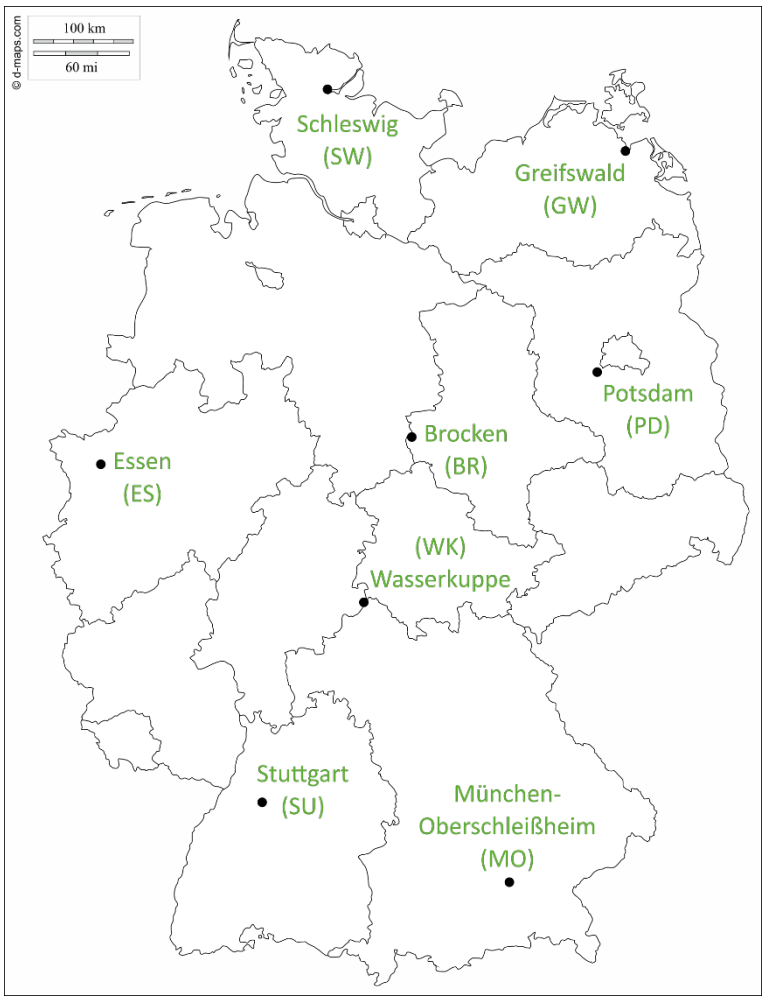
Da Kälte- und Treibmittel vorwiegend in die Atmosphäre emittieren, werden deren Abbauprodukte wie Trifluoracetat hauptsächlich über den Niederschlagspfad eingetragen. Aufgrund der vollständigen Umwandlung von u-HFKW-1234yf zu TFA und dessen großflächiger Verwendung als Ersatz für HFKW-134a in Pkw-Klimaanlagen und in neueren Kältemittel-Gemischen ist mit einem starken Eintrag von TFA durch den Niederschlag bis ins Grund- und Trinkwasser zu rechnen. Zu diesem Ergebnis kam auch eine Simulationsstudie aus dem Jahr 2012 von Henne et al. (2012). Bei einer angenommenen vollständigen Kältemittelumstellung von HFKW-134a auf u-HFKW-1234yf in Pkw-Klimaanlagen in Europa im Jahre 2020 wurden in der Studie Konzentrationen von TFA im Niederschlag von durchschnittlich 600 ng/L bis 800 ng/L mit Maxima in Süddeutschland von 2.000 ng/L berechnet. Als Quelle für TFA wurde in dieser Studie jedoch ausschließlich u-HFKW-1234yf aus der Emission von Pkw-Klimaanlagen berücksichtigt.

Trifluoracetat-Messungen im Niederschlag

Der Eintrag von Trifluoracetat als Abbauprodukt freigesetzter halogenierter Kälte- und Treibmittel erfolgt hauptsächlich über den Niederschlagspfad. Eine intensive Literaturrecherche zeigte, dass es bisher keine Studien zum Eintrag von Trifluoracetat über den Niederschlagspfad für Deutschland oder Europa gibt. Um diesen Eintrag zu quantifizieren, wurde erstmals eine deutschlandweites Messprogramm durchgeführt (Kapitel 4). An acht bestehenden Stationen des Deutschen Wetterdienstes (DWD, Abbildung S 6) wurden über den Zeitraum von zwei Jahren Regenwasserproben entnommen und vom Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe auf ihren Trifluoracetat-Gehalt analysiert.

An allen acht Messstationen wurden in der Zeit von Februar 2018 bis Januar 2020 (März 2018 bis Februar 2020 an der Station Stuttgart) bei jedem Niederschlagsereignis Proben des vor Ort aufgefangenen Niederschlags genommen. Anhand der jeweiligen Niederschlagsmenge wurden volumenäquivalente Monatsmischproben für jeden Standort erstellt. Die Trifluoracetat-Konzentrationen der Monatsmischproben wurden im Labor analysiert. Zur Validierung der Ergebnisse wurden für den Zeitraum Februar 2018 bis Januar 2019 (März 2018 bis Februar 2019 an der Station Stuttgart) die Trifluoracetat-Konzentration von jeder der 1.187 Einzelniederschlagsproben bestimmt. Aus der Trifluoracetat-Konzentration und der zugehörigen Niederschlagsmenge wurde der Trifluoracetat-Eintrag pro Fläche berechnet.

Abbildung S 6: Standorte der Niederschlagsprobenahme; im weiteren Verlauf verwendete Kürzel der Stationen in Klammern.



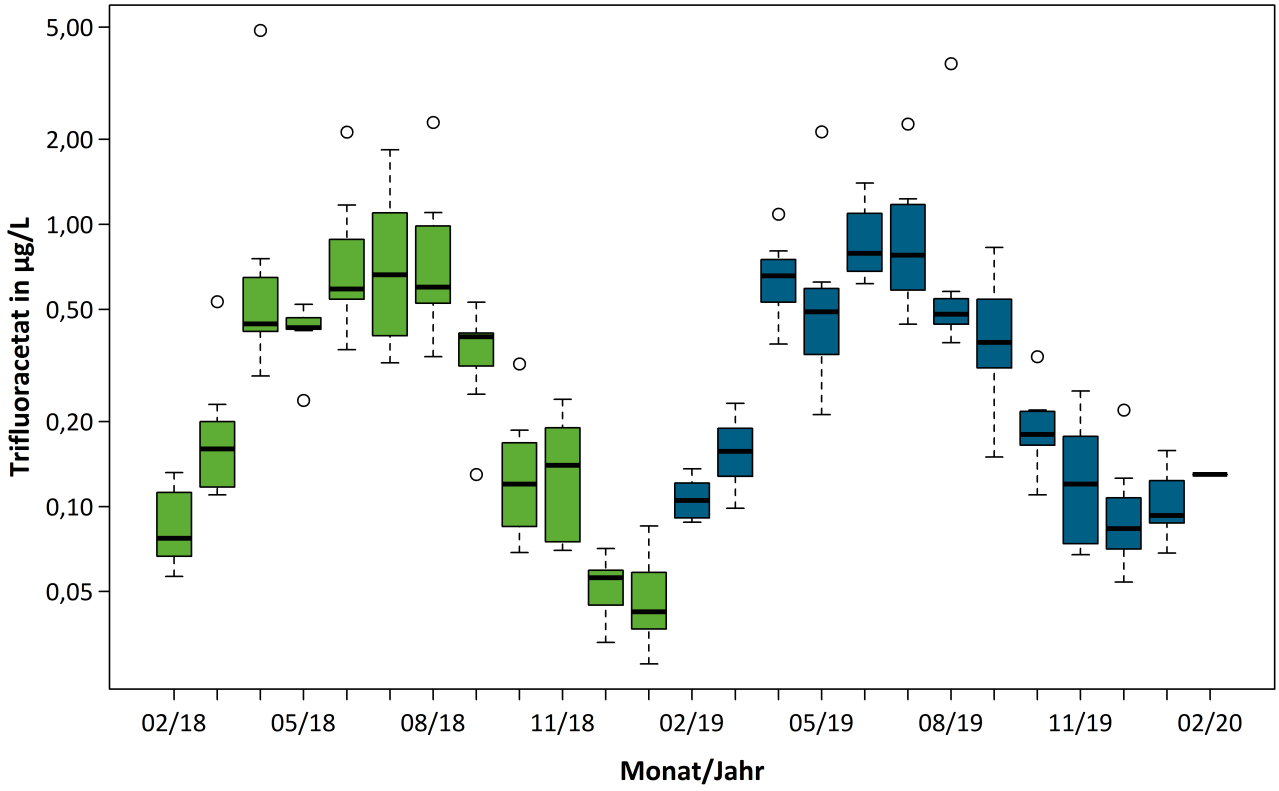
Quelle: copyright d-maps.com, verändert von TZW Karlsruhe

Auswertung der Trifluoracetat-Gehalte der Monatsmischproben

Die Monatsmischproben der Niederschläge weisen hinsichtlich der Trifluoracetat-Konzentration einen ausgeprägten Jahresgang auf, wobei die Proben der Sommermonate deutlich höhere Konzentrationen im Niederschlag enthielten als die der Wintermonate (Abbildung S 7). Im Mittel lag die Trifluoracetat-Konzentration im Zeitraum 2018/2019 bei 0,429 µg/L (Spanne von 0,028 µg/L bis 4,780 µg/L), im Zeitraum 2019/2020 im Mittel bei 0,453 µg/L (Spanne 0,054 µg/L bis 3,710 µg/L). Im Median konnten für beide Zeiträume praktisch die gleichen Konzentrationen (0,245 µg/L und 0,244 µg/L) bestimmt werden.

Die Daten für die Station Brocken sind in Abbildung S 7 und Abbildung S 8 nicht dargestellt, da diese im Gegensatz zu den Ergebnissen der anderen Stationen nicht nur die nasse, sondern die Summe aus nasser und trockener Deposition beinhalten.

Abbildung S 7: Boxplots der niederschlagsgewichteten Trifluoracetat-Konzentrationen der volumenäquivalenten Monatsmischproben des Niederschlags von Februar 2018 (02/18) bis Februar 2020 (02/2020) von sieben Messstationen, die ausschließlich die nasse Deposition erfassen haben. Gruppierung der Daten anhand der Zeit (Monat und Jahr). Die Zeiträume Februar bis Januar sind farblich getrennt. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. Station Stuttgart ist nicht in 02/18 enthalten. Für Februar 2020 gibt es nur einen Monatsmischwert für die Station Stuttgart.



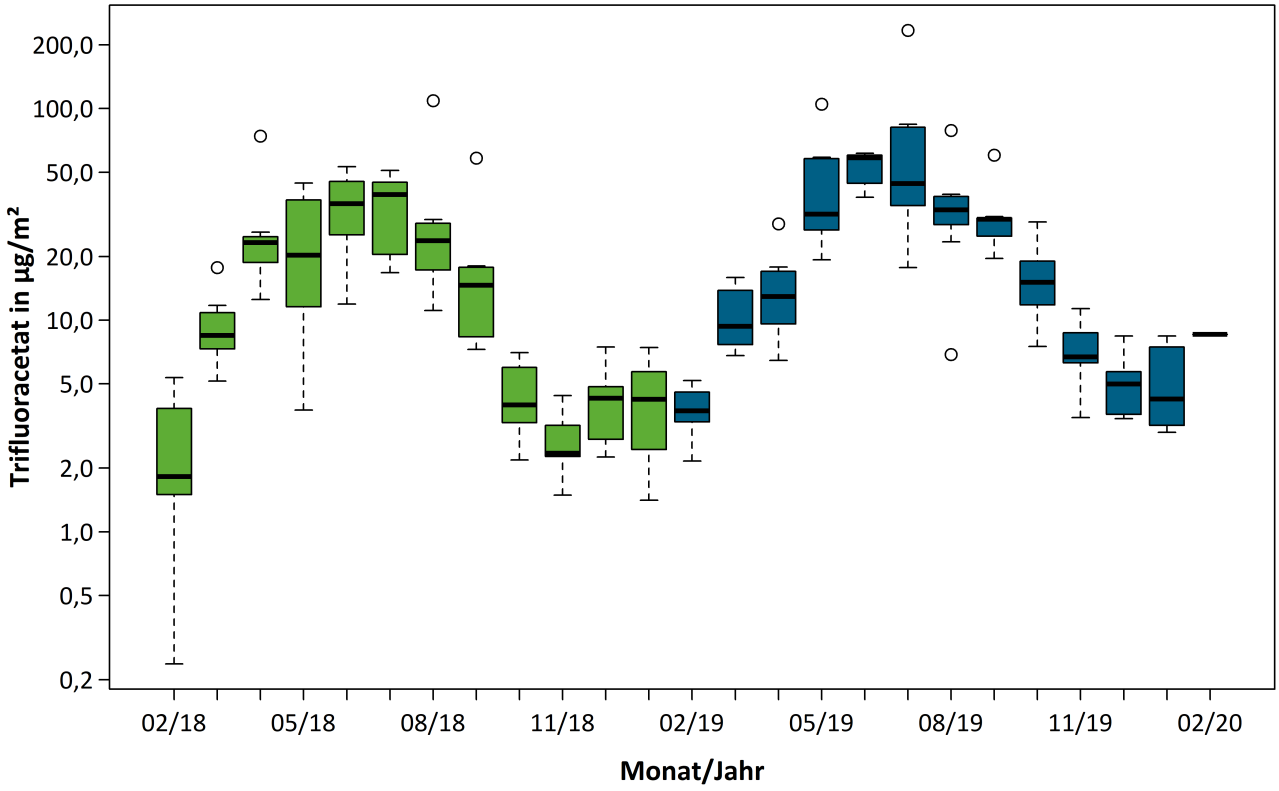
Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche und TZW Karlsruhe

Flächenbezogener Trifluoracetat-Eintrag

Der Trifluoracetat-Eintrag zeigte ebenfalls Maxima in den Sommermonaten und deutlich geringere Werte in den Wintermonaten (Abbildung S 8). Im Mittel lag der Trifluoracetat-Eintrag im Zeitraum 2018/2019 bei 16,719 µg/m² (0,238 µg/m² bis 108,790 µg/m²) und im Zeitraum 2019/2020 bei 25,463 µg/m² (2,158 µg/m² bis 234,037 µg/m²). Auch wenn man die Mediane heranzieht (8,292 µg/m² und 14,863 µg/m²), ist der Eintrag im Zeitraum 2018/2019 kleiner als 2019/2020. Da die Trifluoracetat-Konzentrationen in den Niederschlägen im Median in beiden Zeiträumen gleich waren, ist die Erhöhung des Trifluoracetat-Eintrags im Jahr 2019 auf höhere Niederschlagsmengen als im sehr trockenen Jahr 2018 zurückzuführen. Dies verdeutlicht, dass es für Vergleiche notwendig ist, nicht allein nur die Konzentrationen im Niederschlag zu erheben, sondern wie in diesem Projekt durchgeführt, auch den Eintrag über die Niederschlagsmenge verschiedener Orte und über längere Zeiträume heranzuziehen.

Zwischen den einzelnen Messstationen wurden deutlich geringere Unterschiede in Trifluoracetat-Konzentration und -Eintrag beobachtet als zwischen den einzelnen Monaten. Urbane Zentren (München, Essen und Stuttgart) wiesen die höchsten Werte auf. An den küstennahen Messtationen Greifswald und Schleswig wurden keine erhöhten TFA-Konzentrationen bzw. Einträge beobachtet.

Abbildung S 8: Boxplots der Trifluoracetat-Einträge über den Niederschlag von Februar 2018 (02/18) bis Februar 2020 (Analyse der volumenäquivalenten Monatsmischproben) aller sieben Messstationen, die ausschließlich die nasse Deposition erfasst haben. Gruppierung der Daten anhand der Zeit (Monat und Jahr). Die Zeiträume Februar bis Januar sind farblich getrennt. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. Station Stuttgart ist nicht in 02/18 enthalten. Für Februar 2020 gibt es nur einen Monatsmischwert für die Station Stuttgart.



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche und TZW Karlsruhe

Analyse der Niederschlags-Einzelproben

Die Analyse der Niederschlags-Einzelproben für den Zeitraum 2018/2019 ergab - ohne Berücksichtigung der zugehörigen Niederschlagsmenge - eine mittlere Konzentration von 0,703 µg/L. Die mittlere niederschlagsgewichtete Trifluoracetat-Konzentration über alle Messstationen für den Zeitraum 2018/2019 betrug 0,335 µg/L. Dies bestätigten die Ergebnisse der Monatsmischproben. Auffallend waren hohe maximale Konzentrationen, insbesondere am Standort München-Oberschleißheim, von bis zu 38 µg/L. Im Mittel aller Stationen konnte für den Zeitraum 2018/2019 ein täglicher Trifluoracetat-Eintrag von 1,28 µg/m² abgeleitet werden.

Jährlicher Trifluoracetat-Eintrag in Deutschland

Aus dem niederschlagsgewichteten Mittelwert aller untersuchten Einzelproben (0,335 µg/L, Tabelle 36 in Kapitel 4.5.1.2) multipliziert mit der durchschnittlichen Niederschlagssumme für Deutschland desselben Zeitraums von 566 mm (DWD 2020) ergibt sich eine durchschnittliche nasse Trifluoracetat-Deposition von 190 µg/m² bzw. ca. 68 Tonnen für Deutschland für den Zeitraum Februar 2018 bis Januar 2019. Im Jahr 2018 gab es allerdings ungewöhnlich geringe Niederschläge in Deutschland. Bezieht man sich auf den mehrjährigen Mittelwert von 819 mm Niederschlag in Deutschland (Referenzperiode 1981-2010) (DWD 2020), beträgt die jährliche nasse Deposition von Trifluoracetat 274 µg/m² bzw. für die Gesamtfläche der Bundesrepublik Deutschland insgesamt ca. 98 Tonnen.

Trifluoracetat-Konzentrationen in Bodenproben und Pflanzen

Neben der Beprobung des Regenwassers wurden im Juli und Oktober 2019 Bodenproben in der Nähe der acht Messstationen genommen und deren Trifluoracetat-Konzentration bestimmt. Die Bodenproben wiesen Trifluoracetat-Konzentrationen von <0,2 µg/kg bis 0,97 µg/kg Trockengewicht (<0,2 µg/kg bis 0,77 µg/kg Frischgewicht) auf, wobei die Maximalkonzentrationen an der Station Brocken gemessen wurden. Zusätzlich wurden im Juli 2019 an der Station München-Oberschleißheim sechs typische krautige Pflanzenarten beprobt. Bei den Pflanzenproben lag die Trifluoracetat-Konzentration bei 35 µg/kg bis 120 µg/kg Trockengewicht (7,3 µg/kg bis 39 µg/kg Frischgewicht). Dies entspricht einem Anreicherungsfaktor in Bezug auf die Trifluoracetat-Konzentration im Niederschlag von 16-87. Insgesamt lagen die gemessenen Werte der Boden- und Pflanzenproben innerhalb der Spannbreite der in anderen Studien gemessenen Konzentrationen.

Modell zur Quantifizierung von TFA-Konzentrationen im Niederschlag und TFA-Eintrag

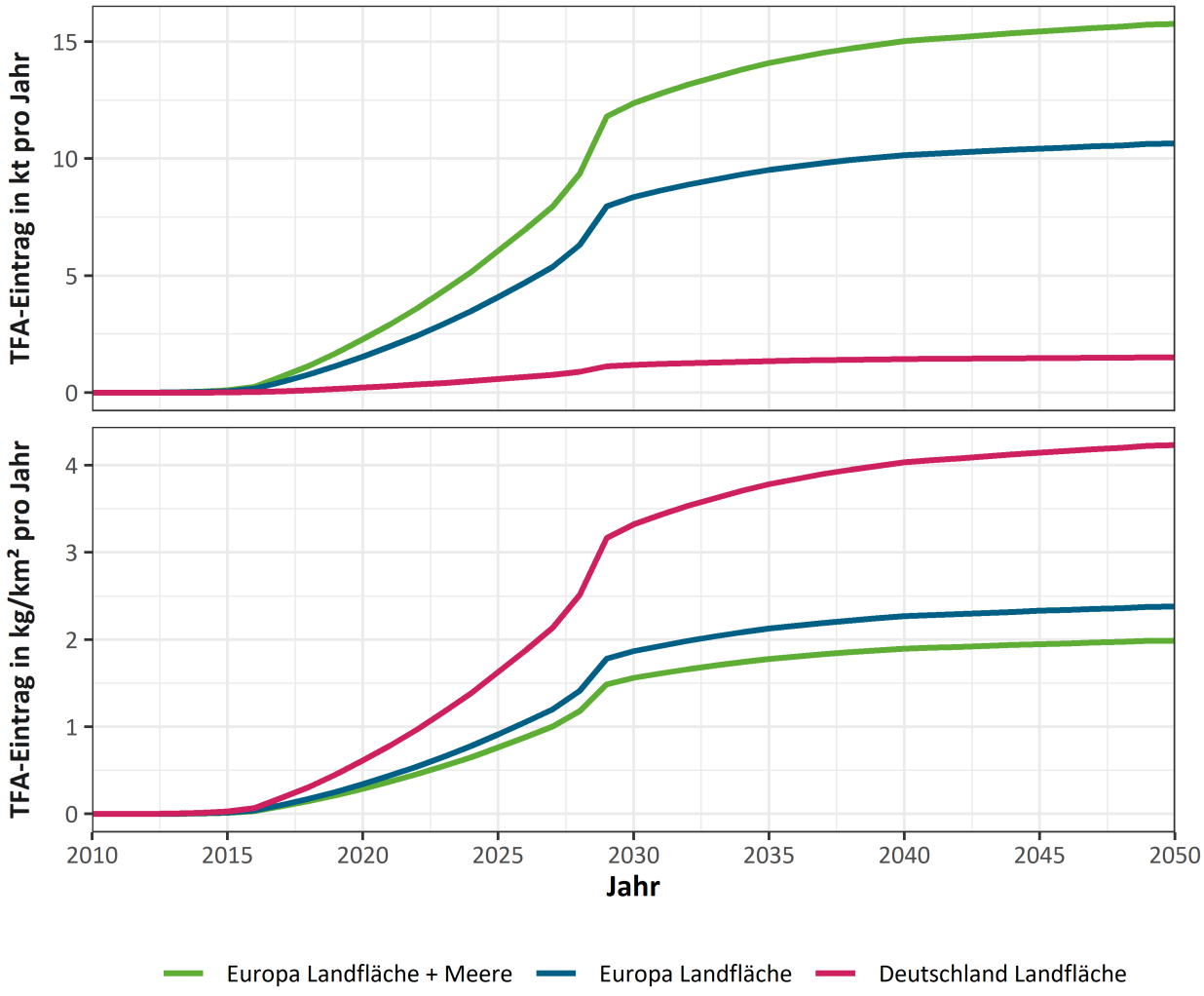
Die vorliegende Studie quantifiziert erstmals die Konzentration von Trifluoracetat im Regenwasser in Deutschland in räumlicher und zeitlicher Auflösung. Die hier durchgeführten Messungen zeigen einen deutlich erhöhten Eintrag von TFA bzw. Trifluoracetat über den Niederschlagspfad in die Umwelt im Vergleich zu früheren Messungen.

Zur weiteren Auswertung wurden die Ergebnisse der Projektionen und des Messprogramms von der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (Empa) verwendet, um ein bestehendes Modell zur Quantifizierung von TFA-Konzentration im Niederschlag und TFA-Eintrag für Europa[10] zu aktualisieren. Hierzu wurden auch neue Daten zur atmosphärischen Konzentration von u-HFKW und u-HFCKW aus der Nähe von Frankfurt am Main mit einbezogen. Anhand dieser Modellierung konnte der Beitrag von u-HFKW-1234yf sowie wichtiger HFCKW und HFKW (HFCKW-123, HFCKW-124, HFKW-134a, HFKW-245fa, HFKW-143a, HFKW-365mfc und HFKW-227ea) an den gemessenen Trifluoracetat-Konzentrationen im Niederschlag ermittelt werden. Dieser betrug unter 50 %. Die übrigen Anteile konnten nicht durch den Abbau der einbezogenen halogenierten Kälte- und Treibmittel erklärt werden. Da das Modell aufgrund vereinfachter Annahmen große Unsicherheiten aufweist, könnte es noch verbessert werden, was den Rahmen dieses Projektes überstieg.

Für u-HFKW-1234yf wurde anhand dieses Modells auch der zukünftige Eintrag von TFA aus dem atmosphärischen Abbau berechnet (Abbildung S 9). Demnach wird in Deutschland und Europa bis ins Jahr 2030 der absolute jährliche TFA-Eintrag in Tonnen sehr stark ansteigen und danach bis zum Jahr 2050 langsamer aber weiter kontinuierlich zunehmen. In Deutschland liegt der TFA-Eintrag pro Fläche (kg/km^2) deutlich über dem europäischen Durchschnitt, es muss hier mit mittleren TFA-Depositionsraten von ca. 4 kg/km^2 pro Jahr bis 2050 gerechnet werden. Im Vergleich zu den in dieser Studie gemessenen mittleren Depositionsraten wäre dies ein Zuwachs um einen Faktor 10. Im europäischen Durchschnitt kann eine mittlere TFA-Depositionsrate von 2,5 kg/km^2 pro Jahr bis 2050 erwartet werden.

[10] Die Modellierungen der Empa schließen neben der EU-28 auch die Schweiz und die Türkei mit ein.

Abbildung S 9: Abgeschätzte zukünftige TFA-Deposition (Eintrag in Kilotonnen pro Jahr) (oben) bzw. TFA-Depositionsraten (Eintrag in kg/km² pro Jahr) (unten) aus dem atmosphärischen Abbau von u-HFKW-1234yf für Europa (EU-28, Norwegen, Schweiz und Türkei) mit umliegenden Meeren (Europa Landfläche + Meere), die Landfläche Europas (Europa Landfläche) und von Deutschland (Deutschland Landfläche).



Quelle: Eigene Darstellung, Empa Zürich und Öko-Recherche

Vergleich der Trifluoracetat-Einträge mit denen in anderen Studien

Zum Vergleich der Messergebnisse dieser Studie mit der Fachliteratur wurden die Trifluoracetat-Einträge der gesamten beiden 12 Monats-Zeiträume in Zeitraum von Februar 2018 bis Januar 2019 (2018/2019) und Februar 2019 bis Januar 2020 (2019/2020) für ganz Deutschland berechnet. Diese beliefen sich, basierend auf den Konzentrationen der Monatsmischproben, auf 187 g/km² bzw. 67 Tonnen Trifluoracetat im Zeitraum 2018/2019 und 276 g/km² bzw. 99 Tonnen im Zeitraum 2019/2020. Anhand der Einzelproben konnten Einträge von 190 g/km² bzw. 68 Tonnen (niederschlagsgewichtet) und 398 g/km² bzw. 142 Tonnen (nicht niederschlagsgewichtet) ermittelt werden.

In der Literatur finden sich nur wenige Studien, die TFA bzw. Trifluoracetat im Niederschlag über längere Zeiträume gemessen haben. Aufgrund der starken Saisonalität und Streuung innerhalb eines Standortes wäre dies aber zwingend für eine valide Aussage erforderlich. Die wenigen Studien, die kontinuierliche Messungen durchgeführt haben, wiesen stets Lücken in der Datenerfassung auf oder

die berechneten Mittelwerte beruhen nur auf einer sehr kleinen Anzahl von Stichproben. Im Vergleich zu zwei Studien von Klein (1997) und Jordan und Frank (1999), die Trifluoracetat im Niederschlag in Bayreuth im Zeitraum 1995 bis 1996 gemessen haben, lag in der Zeit von 2018 bis 2020 die Konzentration und der Eintrag von Trifluoracetat in Deutschland, die in dieser Studie ermittelt wurden, drei- bis viermal höher.

Ausblick

Im Rahmen dieser Studie wurden einige Wissenslücken identifiziert. Nur wenig ist bekannt zur Bildung und Emission halogenierter Stoffe bei der Herstellung von Kälte- und Treibmitteln. Da beim Herstellungsprozess verschiedene umwelt- und gesundheitsrelevante Substanzen entstehen können, ist deren Identifikation und die Quantifikation dieser Emissionen von Relevanz. Ebenso verhält es sich mit den Nebenbestandteilen in halogenierten Kälte- und Treibmitteln.

Es bedarf auch der Abklärung des Bildungspotentials von TFA aus dem atmosphärischen Abbau von Trifluoracetaldehyd, das als Zwischenprodukt einiger relevanter halogenierter Kälte- und Treibmitteln entsteht. Bisher nicht bekannte Emissionsquellen von gesättigten und ungesättigten HFKW und HFCKW sollten identifiziert werden, so beispielsweise die Quelle der erhöhten Emissionen von u-HFKW-1234ze im Winter in Europa. Von großem Interesse ist es zu klären, woher der Anteil der gemessenen Trifluoracetat-Menge im Niederschlag stammt, der durch die bekannten Kälte- und Treibmittelemissionen nicht unmittelbar erklärt werden kann. Neben der Überarbeitung des verwendeten Modells zum TFA-Eintrag wären mögliche weitere atmosphärische Quellen, die bereits in der Literatur diskutiert wurden, wie die Verbrennung von Fluorpolymeren bei niedrigen Temperaturen oder die Emission von fluorierten Inhalationsanästhetika und Lösemitteln, näher zu analysieren.

Aufgrund der extrem hohen Persistenz und Mobilität von TFA bzw. Trifluoracetat führt die steigende Verwendung von halogenierten Ersatzstoffen mit kleinem Treibhauspotential zu einer zunehmenden Belastung des Grund- und Trinkwassers. Da persistente Stoffe lange in der Umwelt verbleiben und weder wirksame natürliche Mechanismen noch vertretbare technische Verfahren zur Entfernung von TFA aus Trinkwasserressourcen existieren, kann ein potentieller Schaden für Umwelt und Mensch nur durch die Minimierung des Eintrags von TFA und seiner Vorläuferverbindungen verhindert werden. Selbst bei sofortiger Beendigung des Eintrags von TFA und dessen Vorläufern würde ein extrem langlebiger Stoff wie TFA bzw. Trifluoracetat noch mindestens mehrere Jahrzehnte in der Umwelt verbleiben.

Die Ergebnisse der Untersuchungen und Projektionen unterstreichen den Handlungsbedarf zur Vermeidung des weiteren Eintrages von TFA und TFA-bildenden Stoffen in die Umwelt. Auf den Einsatz von halogenierten Kälte- und Treibmitteln sollte daher verzichtet werden und Alternativen mit natürlichen Kältemitteln präferiert und gefördert werden.

Im Bericht werden die stofflichen Aspekte und Umweltauswirkungen kürzlich eingeführter halogenierter Kältemittel vertieft dargestellt und erweitert. Daher sind die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen auch von Belang für die Umsetzung und Weiterentwicklung der EU F-Gas-Verordnung. Herangezogen werden können die Ergebnisse dieses Berichtes auch für die Analyse der Auswirkungen von Regelungen oder Fördermaßnahmen, die den Einsatz von HFKW, u-HFKW und u-HFCKW beinhalten und die neben wirtschaftlichen und sozialen Effekten auch die Betrachtung der Umweltwirkungen erfordern.

Die TFA-Bildung und Anreicherung aus der Verwendung von halogenierten Kälte- und Treibmitteln sollte auch für Europa und weltweit untersucht und thematisiert werden, um in der Umsetzung des Kigali-Abkommens auf internationaler Ebene Berücksichtigung zu finden. Dies ist vor allem vor dem

Hintergrund des derzeit stattfindenden Ausstiegs aus Ozonschicht zerstörenden Substanzen in Entwicklungsländern und der damit verbundenen Einführung von Ersatzstoffen dringend erforderlich, da es für die meisten Anwendungen schon Lösungen mit halogenfreien Stoffen gibt.

Summary

Halogenated hydrocarbons are often used as refrigerants and blowing agents in foams. Further areas of application include the use as propellant for aerosols and metered dose inhalers as well as solvents and fire extinguishing agents. This report provides an overview of the status of the use of halogenated refrigerants and blowing agents and possible future developments. The study particularly includes substance aspects of the life cycle and focuses on the introduction of persistent degradation products of halogenated refrigerants and blowing agents into the environment in Germany and Europe (EU-28)[11]. Particular consideration is given to new halogenated substances with low global warming potential (GWP).

Motivation

Fully halogenated chlorofluorocarbons (CFCs), which are largely responsible for the depletion of the ozone layer and have a high global warming potential, were as a result of the Montreal Protocol replaced by hydrochlorofluorocarbons (HCFCs) with a smaller ozone-depleting potential. Due to a further tightening of the Montreal Protocol, HCFCs had to be replaced by hydrofluorocarbons (HFCs) since the 1990s as well.

On the grounds of their high global warming potential, HFCs are gradually being withdrawn from the market now. Since 2006, HFCs have been subject to restrictive regulations in the European Union (EU)[12]. The revised F-Gas Regulation[13] stipulates a progressive shortage of HFC-quantities since 2015, based on the global warming potential of the regulated substances. In 2016, HFCs were included in the Montreal Protocol with the Kigali Agreement. In the future, therefore, only small quantities of HFCs will be available in Europe and worldwide and will tend to be reserved for use in essential niche applications.

As of today, halogen-free refrigerants such as hydrocarbons, carbon dioxide (CO_2) and ammonia (NH_3) are established alternatives to halogenated substances in many applications. These substances were used as refrigerants prior to halocarbons and are often called 'natural refrigerants' today. The best example is the almost exclusive use of isobutane (R600a) as a refrigerant in household refrigerators (fridges) in Europe, which has been used since the mid-1990s and is now accepted worldwide. Large industrial refrigeration systems often use natural refrigerants such as ammonia. In commercial refrigeration, the proportion of systems with CO_2 and hydrocarbons is steadily increasing.

Halogenated substances from the group of unsaturated HFCs (u-HFCs, often referred to as HFOs[14]) with short atmospheric lifetimes and low global warming potentials are increasingly offered on the market. In addition, chlorinated substances are being developed in the form of unsaturated HCFCs (u-HCFCs, often referred to as HCFOs[15]) that (again) have an ozone-depleting potential. Unsaturated HFCs and HCFCs have low global warming potentials, albeit the impact of the large-scale use of these substances and in particular their persistent degradation products on the environment has not been extensively investigated. This report is intended to contribute to this question.

---

11 Unless otherwise stated, "Europe" is used synonymously with "EU-28" in this report. The EU-28 includes all 28 member states of the European Union as it existed until February 1, 2020 (including the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland).

12 F-gas Regulation (EC) No 842/2006 and Directive 2006/40/EC (MAC-Directive)

13 F-gas Regulation (EU) No 517/2014

14 Short for hydrofluoroolefin, a term used by industry in the Anglo-Saxon region

15 Short for hydrochlorofluoroolefin, a term used by industry in the Anglo-Saxon region

Assessment of the current status

In a first step, the current status was analysed (Chapter 2). The entire life cycle of of the investigated halogenated refrigerants, foam-blowing agents and aerosol propellants including the atmospheric degradation was mapped. Applications, quantities and compositions of halogenated greenhouse gases in Germany and Europe as well as their emissions during production, use and disposal are presented. Furthermore, information on by-products from the manufacture and secondary components of the investigated substances was compiled. The degradation routes and degradation products of halogenated greenhouse gases were identified in detail and their pathways into the environment quantified. Finally, the impact of these degradation products on the environment was evaluated.

Relevant substitutes with low GWP, which are already currently used in large quantities as refrigerants, foam blowing agents and aerosol propellants are listed in Table S 1. These are u-HFC-1234yf, as a replacement for HFC-134a in mobile air conditioning systems for cars since 2011, u-HFC-1234ze(E), as a replacement for HFCs with high GWP as a foam blowing agent and propellant for aerosols, as well as u-HFC-1336mzz(Z) and u-HCFC-1233zd(E) as replacements for HFCs as foam blowing agents. The u-HFC-1234yf and the u-HFC-1234ze(E) are also components of many new refrigerant mixtures (so called blends) that are used in refrigeration and air conditioning.

Table S 1: List of unsaturated halogenated refrigerants, foam blowing agents and aerosol propellants with low global warming potential currently commercially available in Europe (EU-28).

Substance name	Chemical name	Molecular formula	Main use
u-HFC-1234yf	2,3,3,3-tetrafluoropropene	$CF_3CF=CH_2$	refrigerant
u-HFC-1234ze(E)	(1E)-1,3,3,3-tetrafluoropropene	trans-$CF_3CH=CHF$	refrigerant, foam blowing agent, aerosol propellant
u-HCFC-1233zd(E)	(E)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene	trans-$CF_3CH=CHCl$	refrigerant, foam blowing agent
u-HFC-1336mzz(Z)	(2Z)-1,1,1,4,4,4-hexafluorobutene	cis-$CF_3CH=CHCF_3$	foam blowing agent
u-HFC-1336mzz(E)	(2E)-1,1,1,4,4,4-hexafluorobutene	trans-$CF_3CH=CHCF_3$	refrigerant
u-HCFC-1224yd(Z)	cis-1-chloro-2,3,3,3-tetrafluoropropene	cis-$CF_3CF=CHCl$	refrigerant, foam blowing agent

Emissions from the manufacture, use and disposal of HFCs, u-HFCs and u-HCFCs

The production of halogenated greenhouse gases in Europe is limited to a few HCFCs and HFCs. HFC-134a, HFC-365mfc, HFC-227ea, HFC-143a, and HCFC-22 are produced in relevant quantities. Halogenated substitutes with low GWP are mainly produced in the US and in China as well as in Japan and in India. Quantitatively, the most relevant by-product in Europe is HFC-23, which is formed especially during the production of HCFC-22. The emissions from production have rarely been investigated and are usually neither identified nor quantified. The tables in Chapter 2.4.1 and 2.4.2 (Tabelle 4 and Tabelle 5) list some of the by-products and intermediates, as well as chemical precursors and potential secondary components, based predominantly on analysis of literature and patents.

A solid data basis on the use of halogenated greenhouse gases in Europe and Germany are annual and freely available reports from the European Environment Agency (EEA) based on the reporting obligations set out by the EU F-Gas Regulation[16] as well as annual surveys of the German Federal Statistical Office[17]. The data show that HFC-134a contributes by far the largest share of the halogenated greenhouse gases used in the EU and especially in Germany. In 2018, this share was 38 % for the EU and 46 % for Germany. The share of u-HFC-1234yf was 13 % in the EU and 24 % in Germany (Tabelle 6 in Chapter 2.5.1). From 2016 to 2018, the share of u-HFC-1234yf in the EU increased almost three times, in Germany even four times, mainly due to the substitution of HFC-134a with u-HFC-1234yf in mobile air conditioning (for passenger cars). The largest area of application for fluorinated greenhouse gases in 2018 was the refrigeration sector with 74 % in the EU and 77 % in Germany. Foam blowing agents were used with a share of 12 % in the EU and 15 % in Germany, propellants for aerosols had a share of 10 % and 7 %, respectively (Tabelle 7 in Chapter 2.5.1). In all sectors, the use phase is responsible for the largest contribution to total emissions (Tabelle 10 in Chapter 2.5.2).

The disposal or intended destruction of halogenated greenhouse gases was also quantified based on the EU F-gas reporting. HFCs account for 85 % of the destroyed amount of halogenated greenhouse gases, about half of which is HFC-23. As a result of operational and vehicle accidents, halogenated greenhouse gases can be inadvertently destroyed. The products of an uncontrolled combustion depend on many factors, in particular the temperature and the available reaction partners. Complete thermal decomposition primarily produces hydrogen fluoride (HF), which forms in contact with moisture highly toxic hydrofluoric acid. The new halogenated substitutes with low GWP generally have a higher flammability than their predecessors with high GWP, which also increases the probability of the formation of toxic hydrofluoric acid in the event of accidental release.

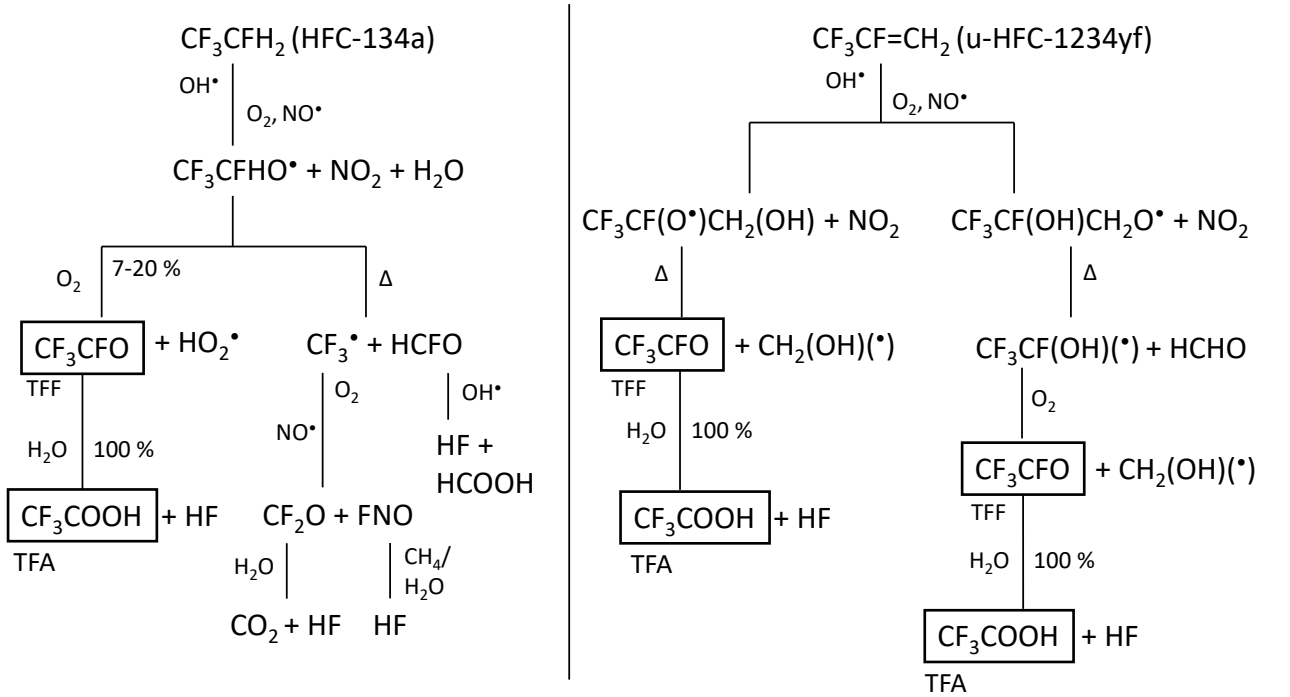
Atmospheric Degradation

Once these gases have been released into the atmosphere, atmospheric degradation starts with an initial reaction, primarily with OH radicals. Halogenated carbonyl compounds are formed as intermediate products. The type of intermediate product determines the further degradation pathway in the atmosphere. For HFCs, u-HFCs and u-HCFCs, most of the halogenated carbonyl compounds formed are further broken down to hydrogen fluoride (HF) and carbon dioxide (CO_2), except for the two compounds trifluoroacetyl fluoride (TFF, CF_3CFO) and trifluoroacetaldehyde (CF_3CHO). With water, TFF reacts completely to the highly persistent and highly mobile trifluoroacetic acid (TFA, CF_3COOH). For trifluoroacetaldehyde, a TFA formation rate of up to 10 % can be assumed. Today and in the future, large quantities of two substances that strongly form TFA will be used, namely HFC-134a, of which 7-20 % is degraded to TFA on a molar basis and u-HFC-1234yf, which completely degrades to TFA (Figure S 1). Additionally, there are further halogenated gases that form TFA during atmospheric degradation (see Tabelle 14 in Chapter 2.7.4 and Tabelle 15 in Chapter 2.8).

[16] Article 19 of Regulation (EU) Nr. 517/2014

[17] Report on the collection of certain climate-relevant substances by the German Federal Statistical Office.

Figure S 1: Atmospheric degradation of HFC-134a (left) and u-HFC-1234yf (right) via the fluorinated intermediates trifluoroacetyl fluoride (TFF, CF_3CFO), CF_3 radicals and HCFO to the terminal fluorinated degradation products trifluoroacetic acid (TFA) and hydrogen fluoride (HF).



Source: own research, Öko-Recherche

Demand for and emissions of halogenated refrigerants and blowing agents up to the year 2050

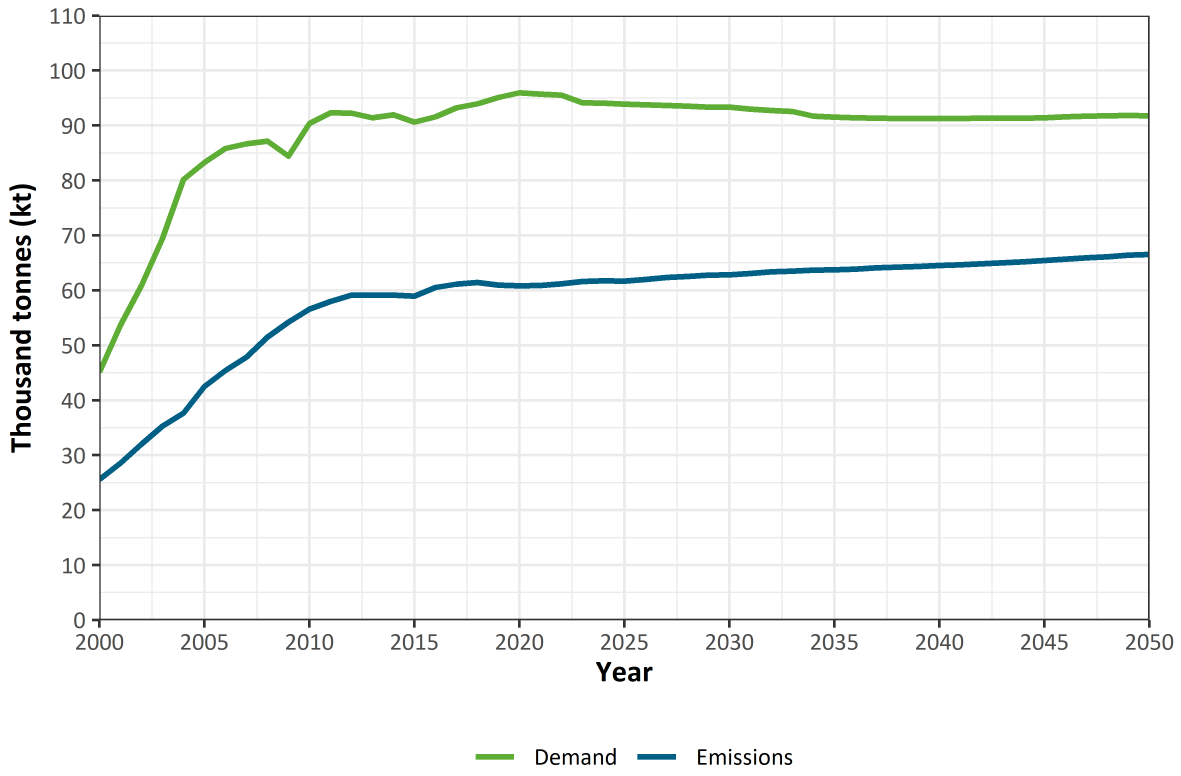
For a comprehensive assessment of the use and emissions of halogenated refrigerants and blowing agents up to the year 2050 and the resulting TFA amount in the 28 EU member states (EU-28), a model for the projection of halogenated greenhouse gases was used (Chapter 3). This model comprises all relevant sectors in which fluorinated greenhouse gases are used in Europe and projects the demand and emissions for each substance in each sector up to the year 2050. The model includes new halogenated substitutes with low GWP and all available data from the reporting to the UN Climate Secretariat, as well as other models, market information and expert surveys.

The aim of the projections was to develop a scenario in which a maximum market penetration of halogenated substitutes in relation to natural substances is assumed in every application in the refrigeration, air conditioning, foam blowing and aerosol propellant sector, unless an alternative with halogen-free substitutes is already established or very likely to be established from today's perspective. The annual emissions calculated by the model were then offset against the substance-specific TFA formation rates in order to determine the maximum annual TFA quantities to be expected from the atmospheric degradation of halogenated substances in Europe (EU-28).

The projections show only a very small decrease in the total demand for HFCs, u-HFCs and u-HCFCs from about 96,000 tonnes in 2020 to approximately 92,000 tonnes in 2050. The total emissions continue to rise from about 61,000 tonnes in the year 2020 to around 67,000 tonnes in 2050 (Figure S 2, Tabelle 23). In the air-conditioning and refrigeration sector, the demand consists of the initial refrigerant charge if units are manufactured in the EU-28, part of which emits in the course of the equipment's lifetime, and the refilling quantities added during servicing. Emissions typically occur with a time lag

to the initial charging and include the release of gases during the use phase and the disposal of end-of life equipment.

Figure S 2: Demand and emissions of HCFCs (up to 2015)[18], HFCs, u-HFCs und u-HCFCs in Europe (EU-28) in kilotonnes for the period from 2000 until 2050.



Source: own research, Öko-Recherche

In 2020, the mobile air conditioning sector accounted for both the highest refrigerant demand of around 31,600 tonnes and the highest emissions of about 29,500 tonnes. At present, existing vehicles using HFC-134a are the main emission source, while from 2030, u-HFC-1234yf will be the refrigerant with the highest demand and emissions. Mobile air conditioning systems in passenger cars have the largest share in every case.

Stationary air conditioning, which includes room air conditioners, heat pumps and chillers, does not show an increase in demand of around 25,000 tonnes in the projections from 2020 onwards, while emissions will rise from around 9,000 tonnes in 2020 to around 16,000 tonnes in 2050. For the refrigeration sector, a demand of around 17,000 tonnes in 2020 is calculated, followed by a demand of around 13,000 tonnes for foam blowing. While the demand in the refrigeration sector will drop to around 13,000 tonnes by 2050, it will remain constant at around 13,000 tonnes for foam blowing agents.

In terms of emissions, the sectors differ largely: While emissions from the refrigeration sector will decrease by almost half from around 9,000 tonnes to around 5,000 tonnes in the period from 2020 to

[18] Since 1 January 2010 the refill of refrigeration and air conditioning units with virgin HCFCs is banned in the EU according to EU Regulation No 1005/2009. Since 1 January 2015 also the use of recycled HCFCs for the servicing of refrigeration and air conditioning units is prohibited.

2050, projected emissions from the foam sector will increase from approximately 5,000 tonnes to around 6,000 tonnes. In the remaining sectors, demand and emissions will grow just slightly in the years from 2020 to 2050: Demand will rise from about 9,000 tonnes to around 10,000 tonnes and emissions are projected to increase from ca. 5,000 tonnes to around 6,000 tonnes.

When looking at demand and emissions by substance, it becomes apparent that especially HFC-125, HFC-134a, HFC-32, u-HFC-1234yf and u-HFC-1234ze will play a greater role in the period from 2000 to 2050. The quantities of substances with a higher GWP such as HFC-125 and HFC-134a will decrease sharply by 2050.

TFA quantities arising from halogenated substances

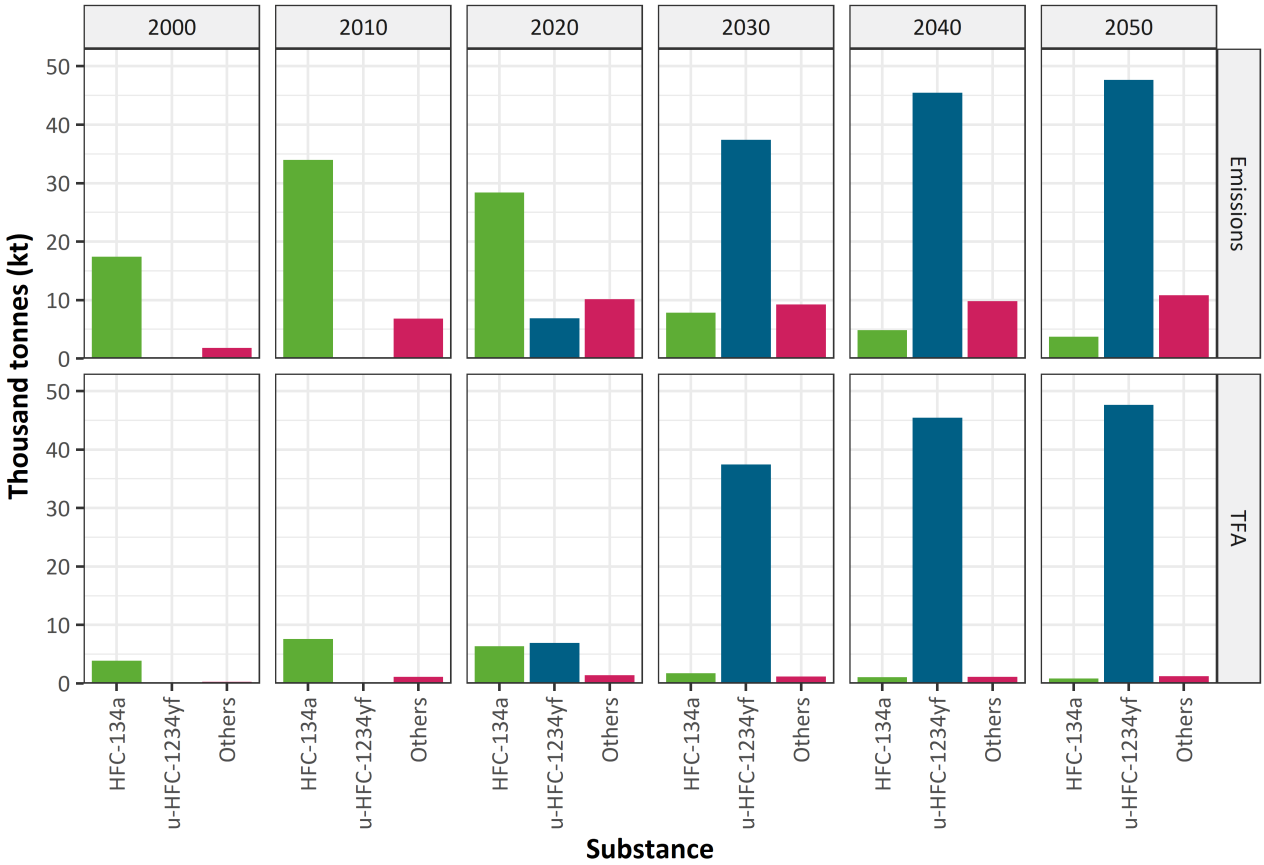
On the basis of the projected emissions, the amount of TFA arising from each substance in the various application areas was calculated. For 2020, this resulted in a total TFA quantity of slightly less than 15,000 tonnes in the EU-28, which will rise continuously until 2050 and then amount to around 50,000 tonnes per year (Tabelle 26 in Chapter 3.4.3.1). For Germany, the respective TFA quantity ranges just over 2,000 tonnes in 2020 and around 6,500 tonnes in 2050.

With regard to the formation of TFA during atmospheric degradation, HFC-134a and u-HFC-1234yf are particularly relevant (Figure S 3, Tabelle 27 in Chapter 3.4.3.2). While HFC-134a accounts for almost half of the emissions of all projected substances in Europe up to 2020, this proportion will decrease to around 10 % by 2030 and to around 5 % by 2050. The emissions of u-HFC-1234yf only amount to around 10 % of the total emissions in 2020. This share will increase to around 60 % by 2030 and to approximately 70 % by 2050.

In 2020 around 7,000 tonnes of TFA result from the degradation of u-HFC-1234yf emissions in Europe alone. This corresponds to 47 % of the total TFA formed in that year from all substances projected in the model. The emissions of HFC-134a account for around 6,000 tonnes, 43 % of the total amount of TFA.

By 2030, the amount of TFA from the degradation of u-HFC-1234yf will increase significantly to approximately 37,000 tonnes, while TFA resulting from the degradation of HFC-134a will decrease to about 2,000 tonnes.

Figure S 3: Trends of European emissions (EU-28) and resulting TFA quantities formed by relevant HFCs, u-HFCs and u-HCFCs used as refrigerants and blowing agents in various applications in kilotonnes in the period from 2000 to 2050. All other projected substances that form TFA are summarized as „others“.



Source: own research, Öko-Recherche

In 2050, the contribution of HFC-134a accounts for only 2 %, while u-HFC-1234yf is responsible for almost 96 % of the total amount of TFA from the projected substances. Therefore, sectors in which HFC-134a and u-HFC-1234yf are used in large quantities contribute greatly to TFA formation. The highest amount of TFA relates to mobile air conditioning. In stationary air conditioning, the greatest growth in emissions and resulting TFA formation is expected from 2020 onwards (Figure S 4). For Germany, the picture for substances and sectors is similar to that of Europe.

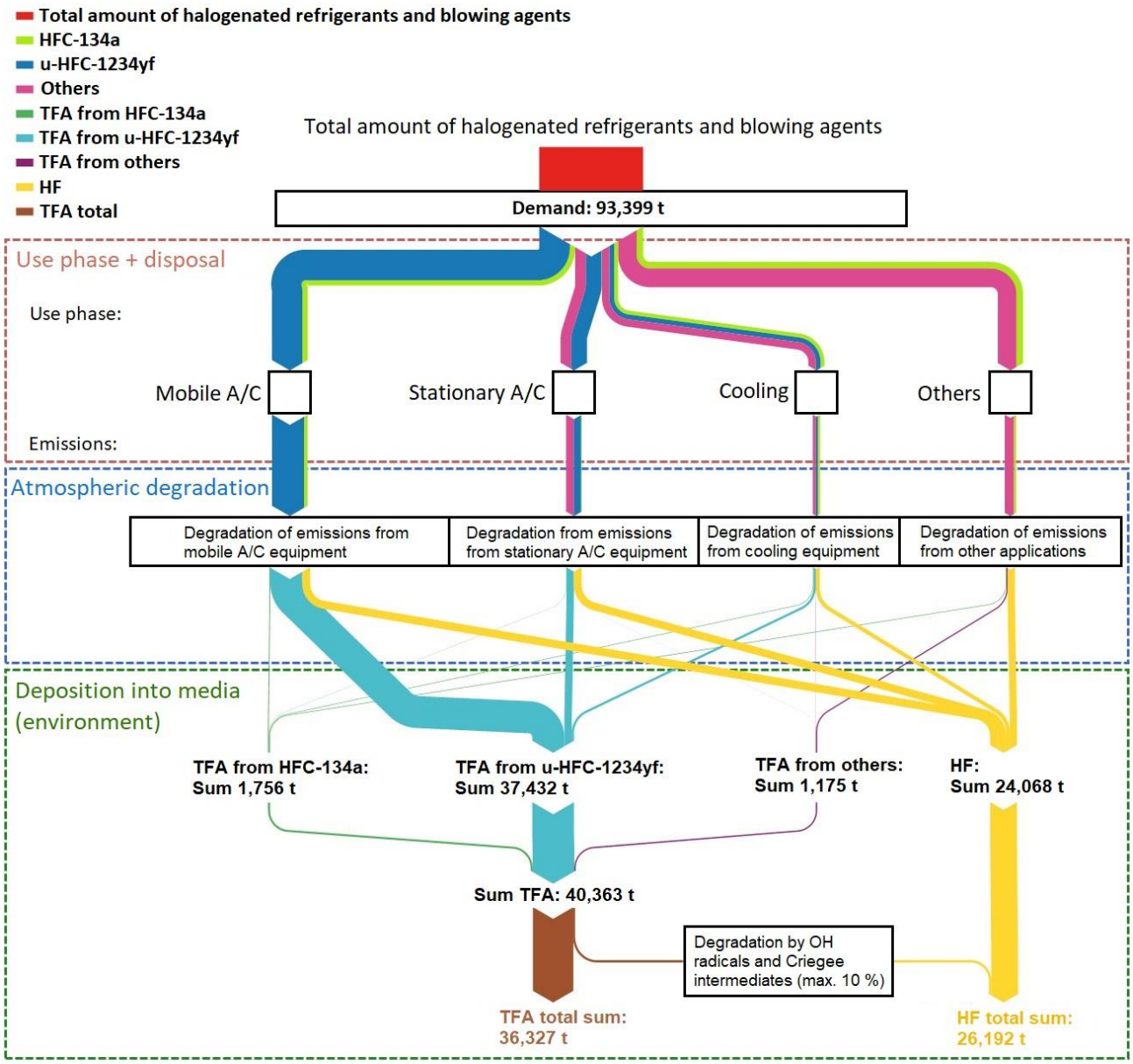
Figure S 4: European (EU-28) emissions of important HFCs, u-HFCs and u-HCFCs in refrigerants and blowing agents, and resulting trifluoroacetic acid (TFA) quantities in kilotonnes by sector for the years 2000 to 2050 in 10-year steps. All other projected TFA-forming substances are summarized as "Other". The sector "Other" is not shown, as the TFA quantities here are at a maximum of about 0.03 kilotonnes (30 tonnes).

Source: own research, Öko-Recherche

Visualization of the mass flows for the year 2030

In order to estimate the contribution of halogenated refrigerants and blowing agents in the different application sectors, Figure S 5 shows a visualization of the mass flow of total European emissions from the various sectors for the year 2030 for different substances and the resulting TFA quantities that are deposited regionally and globally. The increasing trend in TFA emissions from substances with high TFA formation rates that are used and emitted in large quantities - such as HFC-134a today and u-HFC-1234yf in the future - is clearly evident. With the increasing use of halogenated substitutes with low global warming potentials, the deposition of TFA into the environment will grow sharply.

Figure S 5: Sankey mass flow diagram of the total European (EU-28) emissions of the modelled halogenated substances from use and disposal in the various sectors and the atmospheric degradation products trifluoroacetic acid (TFA) and hydrogen fluoride (HF) for the year 2030. The sectors foam blowing agents, aerosol propellants, solvents and fire extinguishing agents as well as the semiconductor industry and emissions from HFC production are summarized as "Others".



Source: own research, Öko-Institut and Öko-Recherche

Occurrence of TFA or trifluoroacetate and input into the environment

It has so far been assumed that TFA, in the form of its salt trifluoroacetate (CF_3COO^-), occurs naturally only in the oceans, although the exact sources are unknown. The concentration in the oceans was 10 ng/L to 250 ng/L in the 1990s and early 2000s. However, with a high degree of certainty TFA or trifluoroacetate found on the mainland and in surface waters, originates mainly from anthropogenic sources. Trifluoroacetate gets into the soil and groundwater by means of wet deposition (via precipitation, snow or fog) or by means of dry deposition with salt formation (e.g. sodium trifluoroacetate). Due to its high mobility, trifluoroacetate finally enters drinking water and subsequently accumulates there due to its high persistence.

Singular measurements in Germany in the 1990s showed a ubiquitous distribution of trifluoroacetate in rainwater, fog water, surface waters and anthropogenically influenced spring waters. The concentrations ranged from 10 ng/L to 410 ng/L in rainwater. Only in fog water, higher concentrations of 20 ng/L to 930 ng/L were measured, whereby it should be noted that fog water generally contains higher concentrations of haloacetic acids such as TFA and of inorganic ions as compared to rainwater measured at the same location. More recent measurements in Germany from 2017 usually showed higher concentrations of trifluoroacetate of up to 2,400 ng/L in rainwater.

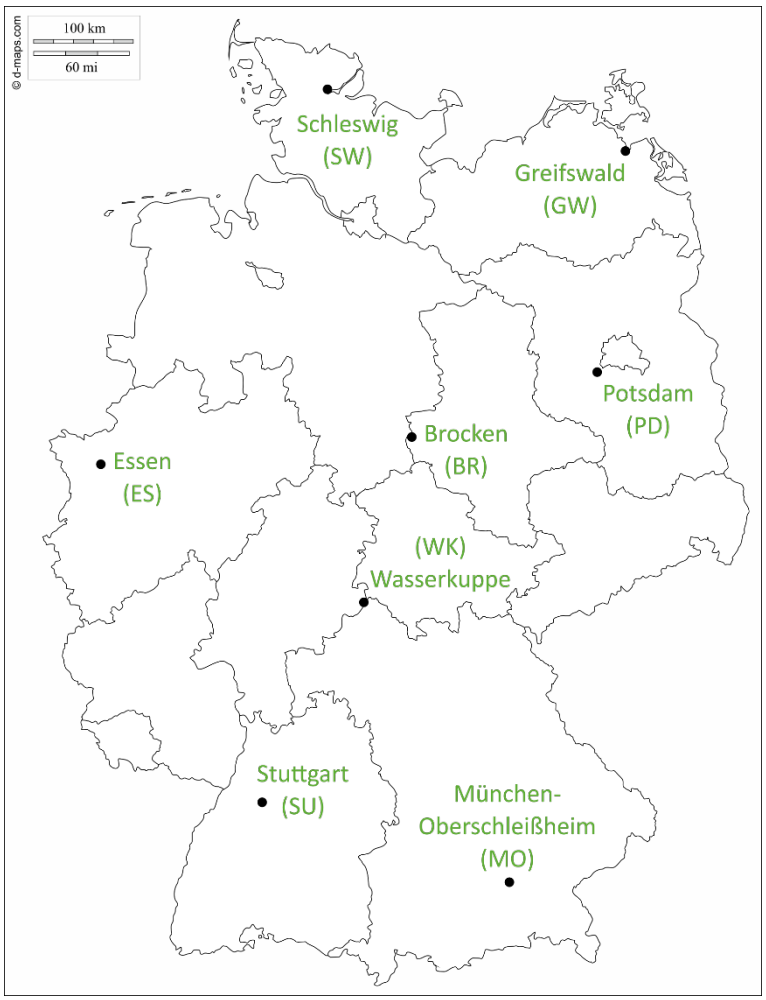
Since refrigerants, foam blowing agents and aerosol propellants are mainly emitted into the atmosphere, their degradation products such as trifluoroacetate are predominantly introduced via the precipitation path. Due to the complete conversion of u-HFC-1234yf to TFA and its widespread use as a replacement for HFC-134a in mobile air conditioning systems in cars and in new refrigerant mixtures, a high input of TFA through precipitation into the groundwater and drinking water is to be expected. This conclusion was also made in a simulation study from 2012 by Henne et al. (2012). The study assumed a complete refrigerant conversion from HFC-134a to u-HFC-1234yf in mobile air conditioning systems in cars in Europe by 2020 and calculated concentrations of TFA in precipitation averaging 600 ng/L to 800 ng/L with peaks of 2,000 ng/L in Southern Germany. In this study, however, only u-HFC-1234yf from emissions from mobile air conditioning systems in cars was considered as the source for TFA.

Trifluoroacetate measurements in rainwater

The entry of trifluoroacetate as a degradation product of emitted halogenated refrigerants, foam blowing agents and aerosol propellants occurs mainly via precipitation. An extensive literature analysis showed that to date no studies on the overall input of trifluoroacetate via the precipitation path for Germany or Europe have been published. In order to quantify this input, a Germany-wide measurement program was carried out for the first time (Chapter 4). Rainwater samples were taken at eight active measurement sites of the German Weather Service (DWD, Figure S 6) over a period of two years and analysed for their trifluoroacetate content by the Technology Centre for Water (TZW) in Karlsruhe.

In the period from February 2018 to January 2020 (March 2018 to February 2020 at the Stuttgart station), at each of the eight measuring stations samples of the precipitation collected on site were taken for every precipitation event. Based on the respective amount of precipitation collected, volume-equivalent monthly composite samples could be created for each site. The trifluoroacetate concentrations of the monthly composite samples were analysed in the laboratory. To validate the results, the trifluoroacetate concentration of each of the 1,187 individual precipitation samples was determined for the period February 2018 to January 2019 (March 2018 to February 2019 at the Stuttgart station). The respective area-related trifluoroacetate input was calculated from the trifluoroacetate concentration and the associated amount of precipitation.

Figure S 6: Locations of the rainwater sampling; the abbreviations used for each of the stations is indicated in brackets.

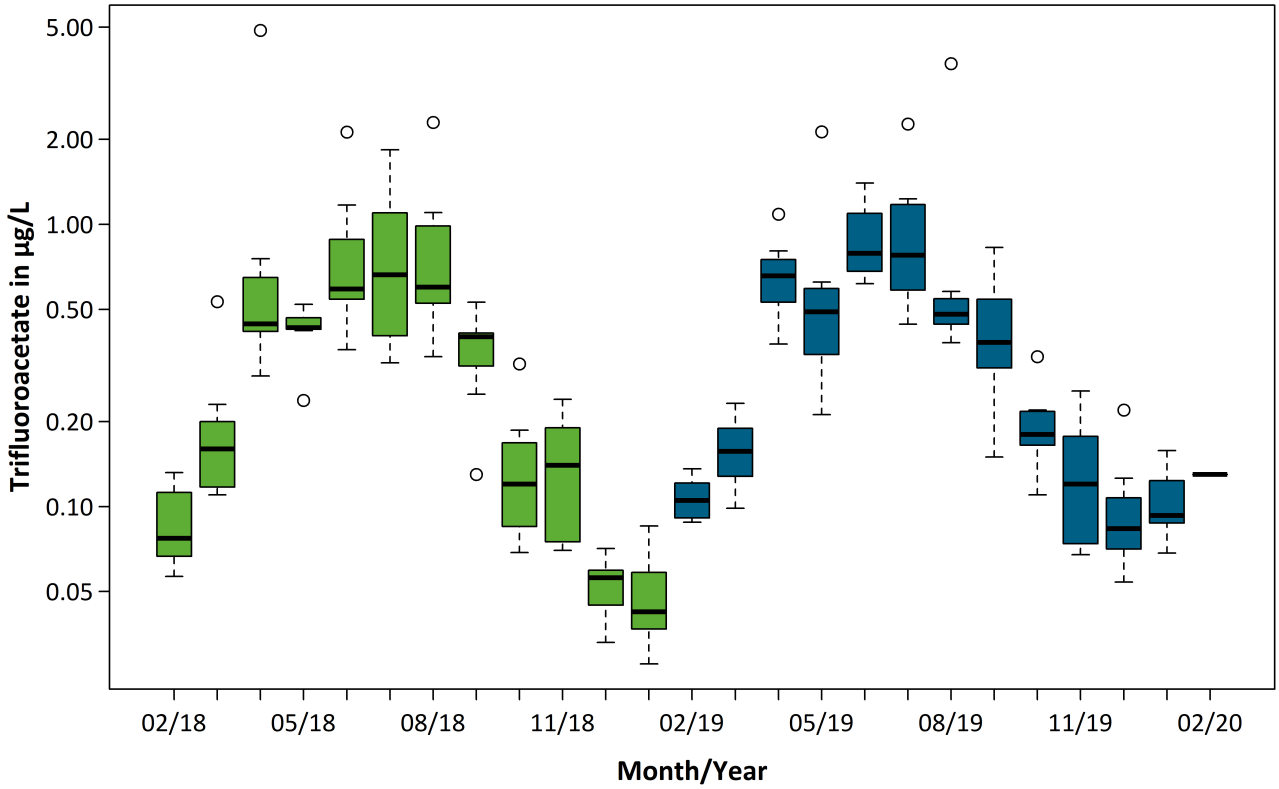


Source: copyright d-maps.com, edited by TZW Karlsruhe

Assessment of the trifluoroacetate concentrations of the monthly composite samples

The monthly composite samples of the precipitation show a pronounced annual variation with regard to the trifluoroacetate concentration, with the samples from the summer months containing significantly higher concentrations than those from the winter months (Figure S 7). The mean trifluoroacetate concentration in the period 2018/2019 was 0.429 µg/L (range from 0.028 µg/L to 4.780 µg/L), in the period 2019/2020 it was 0.453 µg/L (range 0.054 µg/L to 3.710 µg/L). The median concentrations were almost identical (0.245 µg/L and 0.244 µg/L).

Figure S 7: Box plots of the precipitation-weighted trifluoroacetate concentrations of the volume-equivalent monthly composite samples of precipitation from February 2018 (02/18) to February 2020 (02/2020) from seven measuring stations that only collected wet deposition samples. Grouping of data is based on time (month and year). The periods from February to January are separated by colour. The y-axis is shown on a binary logarithmic scale. Station Stuttgart is not included in 02/18. For February 2020 there is only one monthly composite value for the Stuttgart station.



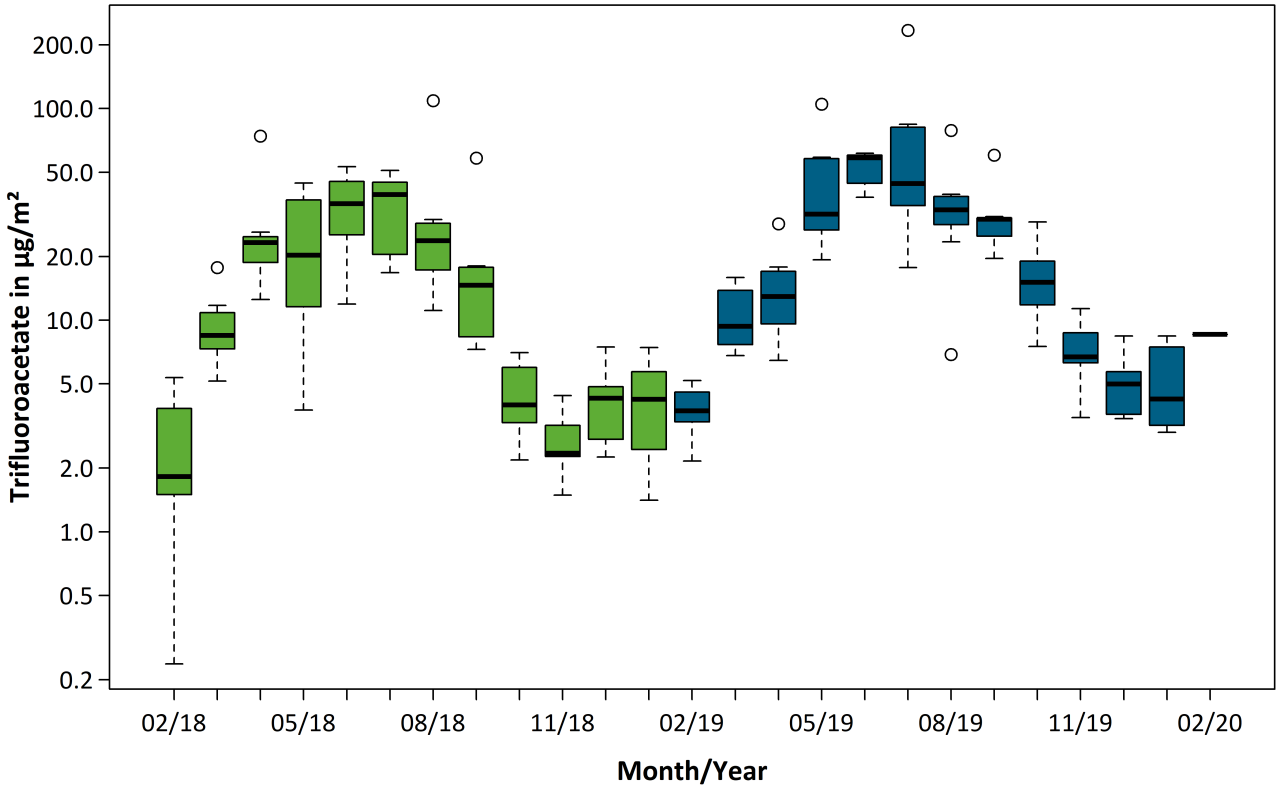
Source: own research, Öko-Recherche and TZW Karlsruhe

The data for the Brocken station are not shown in Figure S 7 and Figure S 8. In contrast to the results of the other stations, they contain not only the wet, but the sum of wet and dry deposition.

Area-related trifluoroacetate deposition

The trifluoroacetate deposition also showed maxima in the summer months and significantly lower values in the winter months (Figure S 8). On average, the trifluoroacetate deposition was 16.719 µg/m² (0.238 µg/m² to 108.790 µg/m²) in the period 2018/2019 and 25.463 µg/m² (2.158 µg/m² to 234.037 µg/m²) in the period 2019/2020. Even if the medians are used (8.292 µg/m² and 14.863 µg/m²), the deposition in the period 2018/2019 was lower than in 2019/2020. Since the median trifluoroacetate concentrations in the precipitation were the same in both periods, the increase in the trifluoroacetate deposition in 2019 relates to higher amounts of precipitation compared to the very dry year 2018. These findings underline that it is necessary for comparisons to not only determine the concentrations in the precipitation, but to also to refer to the amount of precipitation at different sites and over longer periods of time, as was done in this project.

Figure S 8: Box plots of the trifluoroacetate deposition over the precipitation from February 2018 (02/18) to February 2020 (analysis of the volume-equivalent monthly composite samples) of all seven measuring stations that only recorded the wet deposition. Grouping of data based on time (month and year). The periods from February to January are separated by colour. The y-axis is shown on a binary logarithmic scale. Station Stuttgart is not included in 02/18. For February 2020 there is only one monthly composite value for the Stuttgart station.



Source: own research, Öko-Recherche and TZW Karlsruhe

Significantly smaller variations in trifluoroacetate concentration and deposition were observed between the individual measuring stations than between months. Urban centres (Munich, Essen and Stuttgart) showed the highest values. No increased TFA concentrations or depositions were found at the coastal monitoring stations in Greifswald and Schleswig.

Analysis of individual precipitation samples

The analysis of the individual precipitation samples for the period 2018/2019, without considering the related amount of precipitation, resulted in a mean concentration of 0.703 µg/L. The mean precipitation-weighted trifluoroacetate concentration over all measuring stations for the period 2018/2019 was 0.335 µg/L. This confirmed the results of the monthly composite samples. The high maximum concentrations of up to 38 µg/L were particularly striking at the Munich-Oberschleißheim site. On average, for all stations, a daily trifluoroacetate deposition of 1.28 µg/m^2 was derived for the period 2018/2019.

Annual trifluoroacetate deposition in Germany

The precipitation-weighted average concentration of all analysed individual samples (0.335 µg/L, Tabelle 35 in Chapter 4.5.1.2) multiplied by the average total precipitation in Germany of 566 mm during the same period (DWD 2020) results in an average wet trifluoroacetate deposition of 190 µg/m^2 or approximately 68 tonnes in Germany in the period February 2018 to January 2019. In 2018, however, there was unusually low rainfall in Germany. If one refers to the multi-year average of 819 mm precipitation in Germany (reference period 1981-2010; DWD 2020), the annual wet deposition of trifluoroacetate amounts to 274 µg/m^2 or for the whole area of the Federal Republic of Germany a total of about 98 tonnes.

Trifluoroacetate concentrations in soil samples and plants

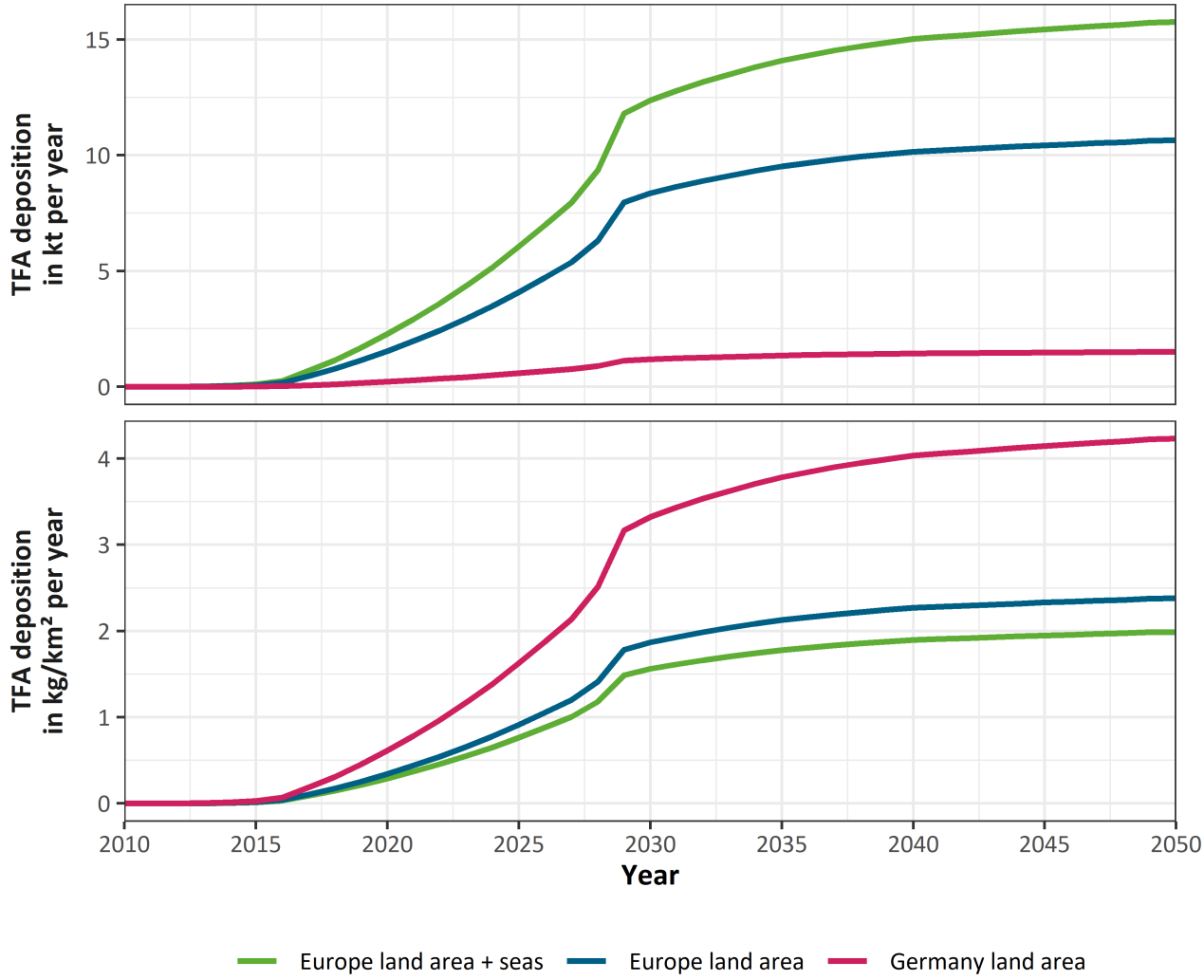
In addition to sampling the rainwater, soil samples were taken near the eight measuring stations in July and October 2019 and their trifluoroacetate concentration was determined. The soil samples showed trifluoroacetate concentrations of <0.2 µg/kg to 0.97 µg/kg dry weight (<0.2 µg/kg to 0.77 µg/kg fresh weight) and the maximum concentrations were found at the Brocken station. Furthermore, six typical herbaceous plant species were sampled at the Munich-Oberschleißheim station in July 2019. In the plant samples, the trifluoroacetate concentration was 35 µg/kg to 120 µg/kg dry weight (7.3 µg/kg to 39 µg/kg fresh weight). This corresponds to an enrichment factor in relation to the trifluoroacetate concentration of the rainwater of 16-87. Overall, the measured values for the soil and plant samples were within the range of the concentrations measured in other studies.

Model for the quantification of the TFA rainfall-concentration and TFA deposition

For further evaluation, the results of the projections and the measurement program were used by the Swiss Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (Empa) to update an existing model for the quantification of TFA concentration in precipitation and TFA deposition. For this purpose, new data on the atmospheric concentration of u-HFCs and u-HCFCs from the vicinity of Frankfurt am Main were considered. The model included u-HFC-1234yf and important HCFCs and HFCs (HCFC-123, HCFC-124, HFC-134a, HFC-245fa, HFC-143a, HFC-365mfc and HFC-227ea). The modelled trifluoroacetate concentrations arising from these halogenated substances comprised less than 50 % of the precipitation measurements concentration. The remaining share could not be explained by degradation of the halogenated refrigerants and blowing agents involved. Since the model shows large uncertainty ranges due to simplified assumptions, it could still be improved, however this was beyond the scope of this project.

For u-HFC-1234yf, the future deposition of TFA from atmospheric degradation was also calculated using this model (Figure S 9). According to this, the absolute annual TFA deposition in tonnes in Germany and Europe (EU-27, Great Britain, Switzerland and Turkey) will increase very sharply until 2030 and thereafter increase more slowly but continuously until 2050. In Germany, the average TFA deposition per area (kg/km^2) is well above the European average. Up to 2050, an increase in TFA deposition of approximately 4 kg/km^2 is to be expected. Compared to the mean deposition rates measured in this study, this would be an increase by a factor of 10. For Europe, an average annual TFA deposition rate of 2.5 kg/km^2 can be expected by 2050.

Figure S 9: Estimated future TFA deposition (input in kilotonnes per year) (top) and TFA deposition rates (input in kg/km² per year) (bottom) from the atmospheric degradation of u-HFC-1234yf for Europe (EU-27, Great Britain, Switzerland and Turkey) with surrounding seas (Europe land area + seas), the land area of Europe (Europe land area) and Germany (Germany land area).



Source: own research, Empa and Öko-Recherche

Comparison of fluoroacetate deposition with other studies

For comparison of the measurement results of this study with the existing scientific publications, the trifluoroacetate deposition for the two 12-month periods from February 2018 to January 2019 (2018/2019) and February 2019 to January 2020 (2019/2020) were calculated for the entire area of Germany. Based on the concentrations of the monthly composite samples, these amounted to a deposition of 187 g/km² or 67 tonnes of trifluoroacetate in the period 2018/2019 and 276 g/km² or 99 tonnes in the period 2019/2020. Based on the individual samples' depositions of 190 g/km² or 68 tonnes (precipitation-weighted) and 398 g/km² or 142 tonnes (not precipitation-weighted) were determined.

Only a few studies measured TFA or trifluoroacetate in precipitation over long periods of time. However, due to the strong seasonality and variation within a site, this is essential to make valid statements. The few studies that carried out continuous measurements showed gaps in the data collection

or the calculated average values were only based on a small number of samples. Compared to two studies by Klein (1997) and Jordan and Frank (1999) on trifluoroacetate measurements in precipitation in Bayreuth in the period of 1995 to 1996, the concentration and deposition of trifluoroacetate in Germany in the period from 2018 to 2020 found in this study was three to four times higher.

Outlook

Within this study, some knowledge gaps were identified. Little is known about the formation and emission of halogenated substances in the production of HFCs, u-HFCs and u-HCFCs. Since a large number of different environmentally and health relevant substances can occur in the production process, their identification and the quantification of emissions are relevant. The same applies to the secondary components in HFCs, u-HFCs and u-HCFCs.

The formation potential of TFA from the atmospheric degradation of trifluoroacetaldehyde, which is an intermediate product of some relevant halogenated refrigerants and blowing agents, must also be clarified. So far unknown sources of emissions of saturated and unsaturated HFCs and HCFCs should be identified, for example the source of the increased emissions of u-HFC-1234ze in winter in Europe. It is of great interest to clarify the origin of the proportion of the measured amount of trifluoroacetate in the precipitation, which cannot be directly explained by the common emissions of refrigerants and blowing agents. In addition to the revision of the model used for TFA deposition, further possible atmospheric sources that have already been discussed in the literature, such as the combustion of fluoropolymers at low temperatures or the emission of fluorinated inhalation anaesthetics and solvents, should be analysed in more detail.

Due to the extremely high persistence and mobility of TFA and trifluoroacetate, the increasing use of halogenated substitutes with low global warming potentials leads to growing pollution of the groundwater and drinking water resources. Since persistent substances remain in the environment for a long time and neither effective natural mechanisms nor acceptable technical processes for removing TFA from drinking water resources are known, potential damage to the environment and humans can only be prevented by minimizing the input of TFA and its precursors. Even if the deposition of TFA and its precursors were to cease immediately, an extremely long-lived substance such as TFA or trifluoroacetate would remain in the environment for at least several decades.

The results of the analyses and projections underline the need for action to avoid further deposition of TFA and TFA-forming substances into the environment. The use of halogenated refrigerants, foam blowing agents, aerosol propellants and further TFA precursors should therefore be avoided. Alternatives with natural refrigerants should be preferred and promoted.

This report presents and describes the substance aspects and environmental effects of recently introduced halogenated refrigerants and blowing agents in greater detail. Therefore, the results of this report are also relevant for the implementation and further development of the EU F-Gas Regulation. The results of this report can also be used to analyse the effects of regulations or funding measures that refer to the use of HFCs, u-HFCs and u-HCFCs and which, in addition to economic and social impacts, also require assessment of environmental effects.

The TFA formation and accumulation from the use of halogenated refrigerants and blowing agents should also be examined and discussed for Europe and worldwide in order to be considered internationally in the implementation of the Kigali Amendment to the Montreal Protocol. This is needed urgently in view of the ongoing phase-out of ozone-depleting substances in developing countries and related introduction of alternatives to ozone-depleting substances because alternatives with non-halogenated substances already exist for most applications.

1 Einleitung

1.1 Halogenierte Treibhausgase mit Potential zur Bildung persistenter Abbauprodukte in der Atmosphäre

Seit über sechs Jahrzehnten werden halogenierte Kohlenwasserstoffe hergestellt und weltweit in Produkten und Verarbeitungsprozessen verwendet. Halogenierte Kohlenwasserstoffe sind solche, bei denen mindestens ein Wasserstoffatom durch eines der Halogene Fluor, Chlor, Brom oder Jod ersetzt wurde.

Früher verwendete Halogenkohlenwasserstoffe sind heute aufgrund ihres die Ozonschicht schädigenden Potenzials verboten. Mittlerweile sind auch halogenierte Ersatzstoffe aufgrund ihres hohen Treibhauspotenzials (GWP)[19] in vielen Anwendungen stark eingeschränkt worden. Die europäische F-Gas-Verordnung (EU) Nr. 517/2014 (im Folgenden EU F-Gas-Verordnung) begrenzt den Einsatz von teilfluorierten Kohlenwasserstoffen (HFKW) mit hohem Treibhauspotenzial direkt durch Verbote in bestimmten Anwendungen und indirekt durch eine schrittweise Beschränkung der zulässigen Einsatzmengen, die nach Treibhauspotenzial gewichtet werden (sog. HFKW-Phase-down). International wurde das Montrealer Protokoll im Jahr 2016 auf HFKW ausgeweitet. Dieser in Kigali gefasste Beschluss ist die Basis für die weltweite HFKW-Reduktion, wobei die erste Reduktionsstufe für Industrieländer Anfang 2019 in Kraft trat.

Durch die Beschränkungen der die Ozonschicht schädigenden und treibhauswirksamen Substanzen besteht heute ein steigender Bedarf an Ersatzstoffen. Als halogenfreie Lösungen stehen natürliche Kältemittel, wie zum Beispiel Kohlendioxid, einfache Kohlenwasserstoffe und Ammoniak bereit. Daneben steigt jedoch auch der Einsatz bisher nicht verwendeter ungesättigter Halogenkohlenwasserstoffe.

Diese Studie gibt einen Überblick über die kurzlebigen halogenierten Gase und deren Einsatz, Mengen und Mengenentwicklung, insbesondere für den Kälte-Klima-Sektor. Gezielter wird auf das Potential dieser Gase zur Bildung persistenter, mobiler Abbauprodukte durch den atmosphärischen Abbau und deren Verbleib in der Umwelt eingegangen.

1.2 Die Entwicklungsschritte von vollhalogenierten FCKW bis zu u-HFKW und u-HFCKW

Die jahrzehntelang in Deutschland und anderen Industrieländern mengenmäßig wichtigsten Halogenkohlenwasserstoffe gehören zur Gruppe der vollhalogenierten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW). Ihre Haupteinsatzgebiete waren Treibmittel für Aerosole, Treibmittel in der Schaumstoffherstellung, Lösemittel und Kältemittel. Dazu kamen bromierte Halogenkohlenwasserstoffe, die sogenannten Halone, die als Feuerlöschmittel weit verbreitet waren und bis heute in geringerem Maße verwendet werden (UNEP 2015). Diese Stoffgruppen werden durch das Montrealer Protokoll zum Schutz der Ozonschicht weltweit geregelt.

Teilhalogenierte FCKW (Abkürzung HFCKW) wurden wegen ihres niedrigeren ozonschichtschädigenden Potenzials als vorübergehender Ersatz für FCKW betrachtet und kamen vor allem in der Kälte-Klimatechnik und der Herstellung von Schaumstoffen zum Einsatz. Dagegen konnten bei Aerosolen, Lösemitteln, Feuerlöschmitteln, Haushaltskühlschränken und vielen Schaumstoffen die FCKW und Halone

[19] Die Abkürzung GWP für Treibhauspotential ist aus dem Englischen „global warming potential“ abgeleitet. In dieser Studie wird stets das GWP über eine Zeithorizont von 100 Jahren angegeben. Wenn nicht anders erwähnt, wurde als Quelle der 4. Assessment Report des IPCC genutzt (IPCC 2007), der auch die Grundlage für die in Annex I und II der europäischen F-Gas-Verordnung (EU) Nr. 517/2014 gelisteten GWPs ist.

meist direkt durch halogenfreie Substanzen ersetzt werden. Dies verringerte seit den frühen 1990er Jahren die Verwendung ozonschichtabbauender Substanzen signifikant.

HFCKW wurden bald nach den FCKW ebenfalls in das Montrealer Protokoll aufgenommen und in Europa[20] und Deutschland[21] darüber hinaus stark reguliert. Die Verordnung (EG) Nr. 1005/2009 verbietet HFCKW in der EU[22] seit dem Jahr 2015. In Entwicklungsländern sind HFCKW noch weit verbreitet; ihre Verwendung endet dort spätestens im Jahr 2040. Die Verwendung von HFCKW als Ausgangsmaterial für andere Produktionsprozesse und für bestimmte Nischenanwendungen ist bisher weltweit nicht beschränkt.

Verwendung der Begriffe Europa und EU in diesem Bericht

Wenn nicht anders erwähnt bezeichnet „Europa“ in diesem Bericht stets die 28 Mitgliedsstaaten der Europäischen Union, wie diese bis zum 1. Februar 2020 bestand (inklusive Vereinigtes Königreich von Großbritannien). Zur Hervorhebung wird teilweise auch „EU-28“ synonym verwendet.

Wenn Landesgrenzen nicht näher einbezogen werden können, wie beispielsweise bei der geographischen Modellierung mithilfe von Atmosphärenmodellen, bezeichnet „Europa“ bzw. „europäisch“, wenn nicht anders erwähnt, das geografische Gebiet der 28 EU-Mitgliedsstaaten einschließlich Norwegen, die Schweiz und die Türkei. Teilweise wird hierfür auch „EU-28+“ synonym verwendet.

Aufgrund der Verbote für FCKW, Halone und HFCKW wurden von der chemischen Industrie Anfang der 1990er Jahre Halogenkohlenwasserstoffe ohne Chlor oder Brom als Ersatzstoffe entwickelt. Die teilhalogenierten Fluorkohlenwasserstoffe (HFKW) enthalten als Halogene nur noch Fluor. Für Nischenanwendungen, wie die Tiefsttemperaturkühlung (kleiner minus 40 °C), wurden teilweise auch vollhalogenierte Fluorkohlenwasserstoffe (FKW) eingeführt. HFKW und FKW schädigen die Ozonschicht nicht mehr, tragen aber weiterhin zum Treibhauseffekt bei. Sie werden heute in großen Mengen in den Industrieländern insbesondere als Kältemittel und in geringerem Umfang als Treibmittel für Schaumstoffe und Aerosole genutzt.

Das hohe Treibhauspotenzial (GWP) der HFKW und FKW ist der Grund dafür, dass sie heute ebenfalls gesetzlichen Einschränkungen unterliegen.[23] Auf internationaler Ebene wurde unter dem Montrealer Protokoll im Oktober 2016 der Beschluss von Kigali angenommen, der im Jahre 2019 in Kraft trat. Der Beschluss sieht vor, den HFKW-Verbrauch, bezogen auf CO_2-Äquivalente, innerhalb weniger Jahrzehnte weltweit erheblich zu verringern. Ziel ist es, HFKW mit hohem GWP durch klima- und umweltfreundlichere Alternativen zu ersetzen, wobei die Gesamtmenge (Masse) der verwendeten HFKW nicht unbedingt sinken wird.

[20] Verordnung (EG) Nr. 1005/2009 über Stoffe, die zum Abbau der Ozonschicht führen.

[21] Für Deutschland sind hier die FCKW-Halon-Verbots-Verordnung von 1991 und nachfolgende Regelungen bis zur seit 2006 geltenden Chemikalien-Ozonschicht-Verordnung zu nennen.

[22] Wenn nicht anders erwähnt bezeichnet „EU“ in diesem Bericht stets die 28 Mitgliedsstaaten der Europäischen Union, wie diese bis zum 1. Februar 2020 bestand (inklusive Vereinigtes Königreich von Großbritannien).

[23] Verordnung (EU) Nr. 517/2014 über fluorierte Treibhausgase und jährliche Emissionsberichterstattungspflicht unter der Klimarahmenkonvention (UNFCCC).

1.3 Ungesättigte HFKW als Ersatz für gesättigte HFKW

Auf europäischer Ebene begann die Regulierung von HFKW deutlich früher als auf internationaler Ebene. Die erste europäische F-Gas-Gesetzgebung aus dem Jahr von 2006 brachte nicht nur Einschränkungen für HFKW in stationären Anwendungen (Verordnung (EG) Nr. 842/2006), sondern enthielt in der Richtlinie 2006/40/EG (MAC-Richtlinie) das Verbot von fluorierten Treibhausgasen mit einem GWP über 150 in Pkw-Klimaanlagen - beginnend im Jahr 2011.

Damit war bereits seit dem Jahr 2006 klar, dass der Markt für den mengenmäßig wichtigsten HFKW-134a, der in großen Mengen für Pkw-Klimaanlagen verwendet wurde, mittelfristig einbrechen würde, denn das GWP von HFKW-134a beträgt 1.430. Während die europäische Automobilindustrie seit den späten 1990ern Pkw-Klimaanlagen für das Kältemittel CO_2 entwickelte und testete, brachten seit Ende 2006 als Reaktion auf die MAC-Richtlinie insbesondere zwei US-Kältemittelhersteller innerhalb kurzer Zeit mehrere ungesättigte HFKW (u-HFKW) mit einem GWP von unter 150 in die Diskussion. Nach einer internationalen Verständigung der Automobilindustrie Anfang des Jahres 2010 auf ein einheitliches Ersatzkältemittel wurde der u-HFKW-1234yf nach Lieferengpässen im Jahr 2013 in ausreichenden Mengen marktverfügbar. Der Einsatz von CO_2 oder Kohlenwasserstoffen als Kältemittel wird jedoch weiter untersucht, zum Beispiel bei Pkw mit neuen Antriebsarten.

Bei den u-HFKW handelt es sich auch um HFKW, also fluorierte Treibhausgase, die chemisch aber instabiler sind und dadurch niedrige Treibhauspotenziale haben.[24] Der wichtigste u-HFKW Einzelstoff u-HFKW-1234yf hat ein GWP von vier (WMO 2010), das GWP des zweiten wichtigen u-HFKW-1234ze(E) beträgt sieben (WMO 2010).[25] Durch die Entwicklung ungesättigter HFKW werden nun auch neue chlorierte Kohlenwasserstoffe entwickelt und vermarktet, die in diesem Bericht als u-HFCKW abgekürzt werden. Diese haben wie die u-HFKW ein geringes Treibhauspotential, aufgrund ihres Chlorgehaltes aber ein die Ozonschicht schädigendes Potential. Dieses ist aufgrund der relativ kurzen atmosphärischen Lebensdauern geringer als das der HFCKW.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über umweltrelevante Eigenschaften der halogenierten Treibhausgase nach Stoffgruppe gemäß ihrer historischen Entwicklung bis zu den u-HFKW und u-HFCKW: das ozonschichtschädigende Potenzial („ozone depleting potential“, ODP), das Treibhauspotential (GWP) sowie die atmosphärische Lebensdauer. Zudem sind die wichtigsten Einzelstoffe als Kältemittel (R, engl. für „refrigerant“, Bezeichnung nach Norm ISO 817 (ISO 2017)) genannt.

[24] Im industriellen Sprachgebrauch werden ungesättigte HFKW gerne HFO genannt, was für Hydro-Fluor-Olefine steht, um die Stoffgruppe terminologisch stärker von den konventionellen HFKW abzugrenzen.

[25] Das GWP von u-HFKW1234yf und u-HFKW-1234ze(E) wurde mittlerweile jeweils auf <1 abgesenkt (WMO 2018), in der vorliegenden Studie werden jedoch die GWPs aus dem älteren WMO-Bericht (WMO 2010) verwendet, da diese auch in Annex II der EU F-Gas-Verordnung genannt sind.

Tabelle 1: Übersicht zu früher und heute verwendeten Gruppen halogenierter Treibhausgase und Kennzahlen zur Wirkung in der Atmosphäre. ODP, die Ozonschicht schädigendes Potential. GWP, Treibhauspotential.

Stoffgruppe	ODP[a]	GWP[b]	Atmosphärische Lebensdauer[c]	Beispiele für Einzelstoffe
FCKW u. Halone	0,6 - 10	4.750 - 14.400	45 - 1.020 Jahre	R11, R12, R13 B1
HFCKW	0,02 - 0,11	77 - 2.310	1 - 17,2 Jahre	R22, R141b
FKW	kein ODP	7.390 - 12.200	2.600 - 50.000	R14, R116
HFKW	kein ODP	124 - 14.800	<1 - 242 Jahre	R32, R134a, R125
u-HFKW	kein ODP	4[d] - 16[e]	Wenige Tage	R1234yf, R1234ze
u-HFCKW	<0,0004[e]	0,4 - 3,7[e]	Wenige Tage	R1233zd, R1233xf

[a] wenn nicht anders erwähnt, ODP basierend auf Annex I der Verordnung (EG) Nr. 1005/2009

[b] wenn nicht anders erwähnt, GWP basierend auf dem 4. IPCC Assessment Report (IPCC 2007)

[c] Lebensdauern der einzelnen Stoffe in Myhre et al. (2013), Tabelle 8.A.126

[d] Tabelle 1-11 in WMO (2010)

[e] Tabelle A-1 in WMO (2018)

Tabelle 1 zeigt, dass durch den Ersatz von FCKW und HFCKW durch FKW und HFKW, Stoffe mit hohem ODP vermieden werden.[27] Beim Treibhauspotential (GWP) sind die Unterschiede zwischen FCKW, HFCKW, FKW und HFKW nur gering. Ähnlich wie die halogenfreien Kältemittel haben die u-HFKW und u-HFCKW ein kleines GWP, da ihre chemische Stabilität und damit ihre atmosphärische Lebensdauer gering sind.

Die chemische Instabilität der u-HFKW führt zu einer höheren Brennbarkeit. Die Chemische Industrie hob als Hauptvorteil der so genannten „Sicherheitskältemittel“ FCKW, HFCKW und HFKW gegenüber nicht-halogenierten Substanzen stets hervor, dass sie nicht brennbar sind. Wenn bei stationären Kältemittelanwendungen nichtbrennbare Kältemittel gefordert werden, können u-HFKW daher nur in Kombination mit gesättigten HFKW eingesetzt werden, wodurch das GWP des Gemischs allerdings erhöht wird.[28]

Der Ersatz von HFKW durch u-HFKW, u-HFCKW oder durch Gemische von HFKW, u-HFKW und u-HFCKW führt - wie der Einsatz halogenfreier Stoffe - zur Reduktion des Beitrages zum Treibhauseffekt in den entsprechenden Anwendungen. Aufgrund der EU-F-Gas-Verordnung und dem unter dem Montrealer Protokoll vereinbarten Beschluss von Kigali[29] ist mit starkem Wachstum ungesättigter HFKW in den Anwendungen zu rechnen, in denen bisher gesättigte HFKW eingesetzt wurden (siehe Kapitel 3). Der Beschluss von Kigali fordert die Reduktion des HFKW-Verbrauchs umgerechnet in CO_2-Äquivalente. Die Masse der verwendeten Stoffe kann dabei jedoch auch ansteigen, was durch den erwarteten

26 Einsehbar unter URL https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/WG1AR5_Chapter08_FINAL.pdf (letzter Zugriff: 19.08.2020)

27 Theoretisch lassen sich auch für bestimmte HFKW ODP-Werte berechnen. Sie sind aber minimal und werden bisher in der Umweltpolitik nicht berücksichtigt.

28 Kältemittelgemische („Blends“) werden heute in großen Mengen eingesetzt, sie werden unterschiedliche Temperaturbereiche und kälte- und klimatechnische Anwendungen entwickelt.

29 https://ozone.unep.org/sites/default/files/Handbooks/MP_Handbook_2019.pdf (letzter Zugriff: 06.04.2020)

weiteren Anstieg von Kälte- und Klimaanlagen insbesondere in Schwellen- und Entwicklungsländern wahrscheinlich ist.

Daher stellt sich die Frage nach der Umweltrelevanz neuer halogenierter Kältemittel noch deutlicher als bisher. Neben dem umweltbelastenden Verbrauch kritischer Rohstoffe wie Fluorit[30] und aufwendigen Herstellungsprozessen für die u-HFKW und u-HFCKW führt ihre geringe chemische Stabilität zwangsläufig schneller als bei früher eingesetzten halogenierten Stoffen zum Abbau in der Atmosphäre und zum Eintrag von Abbauprodukten in die Umwelt. Damit wird das Wissen darüber immer wichtiger, welche neuen Stoffe in welchen Mengen eingesetzt werden, welche Zerfalls- und Abbauprodukte entstehen, wo sie verbleiben und welche Umweltauswirkungen sie haben.

1.4 Atmosphärische Abbauprodukte halogenierter Kälte- und Treibmittel

Gelangen halogenierte Kälte- und Treibmittel in die Atmosphäre, werden sie dort schrittweise abgebaut. Die Abbauprodukte gelangen über den Niederschlag auf die Erdoberfläche und in die Gewässer und können umweltschädlich sein.

Als mengenmäßig relevante, halogenierte, und damit potentiell persistente oder toxische Substanzen, fallen beim atmosphärischen Abbau von HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW unter anderem Trifluoressigsäure (Abkürzung: TFA) und Fluorwasserstoff (HF) an. Fluorwasserstoff ist in der Umwelt nicht persistent. TFA ist dagegen äußerst persistent und hochgradig mobil. Neuere Analysen weisen auf ansteigende TFA-Konzentrationen im Trinkwasser nahe des gesundheitlichen Vorsorgewerts hin. Da TFA sich nicht praktikabel und wirtschaftlich mit gängigen Wasseraufbereitungsverfahren wie Ozonung oder Aktivkohlebehandlung aus dem Wasser entfernen lässt, muss sie im Wasser mit besonderer Aufmerksamkeit beobachtet werden.

Über die zu erwartenden Mengen der neuen halogenierten Kälte- und Treibmittel mit kleinem GWP in bestehenden und künftigen Anwendungen sowie die Konzentrationen und Anreicherungen der Abbauprodukte und deren Verbleib in Gewässern, Böden und Organismen ist zum jetzigen Zeitpunkt noch wenig bekannt.

1.5 Zielsetzung des Vorhabens

Ziel des Projektes war die Beschreibung und Bewertung des Umwelteinflusses halogenierter Kälte- und Treibmittel in Deutschland und Europa. Dabei wurde der gesamte Lebenszyklus dieser halogenierten Stoffe von der Herstellung über die Verwendung, bis zur Entsorgung berücksichtigt. Vor dem Hintergrund der aktuellen klimapolitischen Regulierungen ist zu erwarten, dass die Einsatzmengen der ungesättigten HFKW und daher auch deren Emissionen in die Atmosphäre in den nächsten Jahren stark zunehmen. Daher wurden die heutigen Verwendungsmengen halogenierter Stoffe erhoben und Projektionen für die zukünftige Verwendung erstellt. Zudem wurden die Kenntnisse über diese Stoffe, deren atmosphärischer Abbau und Zerfallsprodukte, Eintrag, Vorkommen, Verbleib sowie Umweltwirkung systematisiert. Ein orientierendes Messprogramm zur Ermittlung der Umweltkonzentrationen wurde ebenfalls durchgeführt.

Der vorliegende Bericht ist in fünf Kapitel aufgeteilt. Kapitel 1 bietet eine Einführung in die Thematik und erläutert die Problemstellung, die diesem Bericht zugrunde liegt. Ausgehend vom Istzustand (Kapitel 2) und der Erstellung von Projektionen von Verbrauch und Emissionen bestimmter teilhalogenierter Stoffe und deren Abbauprodukte bis in das Jahr 2050 (Kapitel 3), werden im Kapitel 4 die durchgeführten orientierenden Messungen zur Konzentration von TFA im Regenwasser und dessen

[30] Fluorit (CaF_2), auch Flussspat oder Calciumfluorid genannt, ist der häufigste Rohstoff für Fluorwasserstoff, der wiederum als Fluorquelle bei der Produktion von fluorierten Kohlenwasserstoffen dient.

Eintrag in Boden und Pflanzen im Rahmen eines deutschlandweiten Messprogramms beschrieben und dessen Ergebnisse präsentiert. Abschließend erfolgen eine Gesamtauswertung und Aufbereitung der Ergebnisse der Projektionen und der vorgenommenen Messungen in Kapitel 5.

In diesem Vorhaben geht es im Schwerpunkt um persistente Abbauprodukte halogenierter Kälte- und Treibmittel mit besonderem Fokus auf halogenierte Ersatzstoffe mit kleinem Treibhauspotential. Hierbei ist zu beachten, dass es sich bei einigen Pflanzenschutzmitteln, Flammschutzmitteln, Lösemitteln, Medikamenten usw. ebenfalls um halogenierte Stoffe handeln kann, die persistente Abbauprodukte bilden können.

In dieser Studie liegt der Fokus auf halogenierten Kälte- und Treibmitteln, die durch ihre Verwendung in die Atmosphäre emittieren können und deren Abbauprodukte auf diesem Pfad in die Umwelt eingetragen werden. Andere halogenierte Stoffe, die nicht als Kälte- oder Treibmittel Verwendung finden, jedoch bei atmosphärischer Emission persistente Abbauprodukte bilden, werden am Rande diskutiert. Der Begriff „halogenierte Stoffe“ bezeichnet im Folgenden, wenn nicht anders erwähnt, ausschließlich die Gruppe der halogenierten Kälte- und Treibmittel.

Der vorliegende Bericht soll zum besseren Verständnis des Beitrags relevanter Stoffe, die maßgeblich für den atmosphärischen Eintrag von Abbauprodukten halogenierter Stoffe verantwortlich sind, beitragen. Der Fokus liegt auf den halogenierten Treibhausgasen, die heute als Kälte- und Treibmittel Anwendung finden, das heißt auf HFKW, u-HFKW und u-HFCKW. Alle weiteren Stoffgruppen der halogenierten Treibhausgase werden zusammenfassend behandelt.

2 Analyse des Ist-Zustands

2.1 Zielsetzung

Im vorliegenden Kapitel wird der Ist-Zustand für die HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-Verwendung und -Emissionen in Deutschland und der EU umfassend ermittelt (soweit Daten verfügbar sind[31]). Dies ist auch deshalb erforderlich, weil der Ist-Zustand der Verwendung und Emissionen von HFKW, u-HFKW und u-HFCKW die Basis für die Projektionen bildet, um abzuschätzen, durch welche Stoffe mit niedrigem GWP die HFKW in Zukunft ersetzt werden.

Als Ersatz für HFKW werden, neben nicht-halogenierten, sogenannten natürlichen Kältemitteln wie CO_2, Ammoniak oder einfachen Kohlenwasserstoffen wie Propan oder Butan, grundsätzlich auch fluorierte Gase mit kleinem GWP, hauptsächlich u-HFKW und u-HFCKW, angeboten.

Weiterhin dienten die Ergebnisse dieser Analyse auch der Identifikation umweltrelevanter atmosphärischer Abbauprodukte der untersuchten halogenierten Kälte- und Treibmittel, die im Projektverlauf die Ausrichtung des durchgeführten Messprogramms bestimmten.

Ziel ist die Darstellung und Auswertung des aktuellen Forschungsstandes mit Fokus auf den Einsatz halogenierter Kälte- und Treibmittel und den damit verbundenen Emissionen, Abbau- und Nebenprodukten sowie deren Vorkommen und Wirkungen in der Umwelt. Thematischer Schwerpunkt sind die ungesättigten halogenierten Stoffe mit niedrigem Treibhauspotential.

Für die ungesättigten halogenierten Stoffe mit niedrigem Treibhauspotential wird der Ist-Zustand hinsichtlich der Lebenszyklusphasen

- Herstellung (Kapitel 2.4),
- Verwendung (Kapitel 2.5),
- Zerstörung (Kapitel 2.6),
- atmosphärischer Abbau (Kapitel 2.7, 2.8) und
- der Verbleib in der Umwelt (Kapitel 2.9, 2.10)

anhand einer umfassenden Literaturrecherche aufgearbeitet. Mit einer systematischen Auswertung der einschlägigen Fachliteratur und Befragungen von Experten aus Industrie und Wissenschaft werden folgende Fragen beantwortet:

1. Welche halogenierten Kälte- und Treibmittel werden heute allein oder in Gemischen als Ersatz für treibhausrelevante Stoffe in welchen Anwendungen, in welchen Mengen und in welchen Zusammensetzungen in Deutschland und in der EU eingesetzt?
2. Welche Emissionen (Art und Menge) fallen bei der Produktion, Verwendung und Entsorgung an?
3. Welche Abbauprodukte in welchen Mengen entstehen aus den einzelnen halogenierten Stoffen?
4. Welche Nebenprodukte entstehen bei der Herstellung der Stoffe?
5. Welche Nebenbestandteile sind in den halogenierten Stoffen enthalten?
6. Wo finden sich die neuen halogenierten Stoffe und deren Abbauprodukte in der Umwelt wieder und in welcher chemischen Form und Bioverfügbarkeit?
7. Welche Erkenntnisse gibt es zur Wirkung dieser Stoffe?

Anschließend werden offene Fragen identifiziert und dargestellt.

---

[31] Für Deutschland und die EU waren bis zum Zeitpunkt der Bearbeitung berichtete Daten zu halogenierten Stoffen bis zum Jahr 2018 verfügbar (Stand: März 2020).

2.2 Methode

Zur Bearbeitung der Forschungsfragen wurde die Fachliteratur analysiert und systematisiert. Relevante halogenierte Stoffe mit niedrigem Treibhauspotential wurden identifiziert und beschrieben. Eine vollständige Literaturliste befindet sich im Literaturverzeichnis.

2.2.1 Verwendung und Emissionen von F-Gasen

Es wurden zuerst die Stoffe identifiziert, auf die im Rahmen der Bewertung der Umweltwirksamkeit der Schwerpunkt gelegt werden soll (Kapitel 2.1). Für die Erhebung relevant sind gesättigte oder ungesättigte Halogenkohlenwasserstoffe, die ein Potential zur Bildung persistenter und toxischer Abbauprodukte besitzen.

Die Daten aller bis zum Jahr 2018 bestehenden Anwendungen von halogenierten Kälte- und Treibmitteln wurden für Deutschland und Europa (EU-28) insgesamt ermittelt. Die Beurteilung der Relevanz der Stoffe erfolgte auf Grundlage der Berichterstattung gemäß der EU F-Gas-Verordnung (EU) Nr. 517/2014 und der UNFCCC-Emissionsberichterstattung für Deutschland und die Europäische Union (EU-28; CRF, NIR)[32,33,34]. Für die unter der EU F-Gas-Verordnung berichteten Stoffe wurden jene halogenierten Gase als relevant betrachtet, deren jährliche Verwendungsmengen (Summe aus Gebindeware und vorbefüllten Geräten) 50 Tonnen[35] überstiegen. Die bei der Produktion, Verwendung und Entsorgung anfallenden Emissionen wurden ebenfalls den genannten Quellen der Emissionsberichterstattung entnommen.

2.2.2 Wissenschaftliche Literatur

2.2.2.1 Wissenschaftliche Studien zum Abbau halogenierter Kälte- und Treibmittel

Studien zum Abbau halogenierter Kälte- und Treibmittel wurden nur durch eine relativ kleine Anzahl von wissenschaftlichen Gruppen durchgeführt. Mit deutlichem Abstand stammen die meisten Publikationen hierzu aus den Arbeitsgruppen von Timothy J. Wallington und Ole J. Nielsen. Timothy J. Wallington ist mit der US-amerikanischen Ford Motor Company assoziiert. Ole J. Nielsen hat eine Professur an der Abteilung für Chemie der Universität Kopenhagen in Dänemark inne. Der Fokus ihrer wissenschaftlichen Kooperation liegt auf den Abbauprozessen von HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW. Dabei wird häufig auch eine Einschätzung hinsichtlich der Umweltverträglichkeit vorgenommen, z.B. in Form der Ableitung eines ODP, GWP oder möglichen schädlichen atmosphärischen Abbauprodukten. In der Regel handelt es sich bei den Untersuchungen um Laborexperimente unter künstlich erzeugten Bedingungen.

Eine Reihe von Publikation zum atmosphärischen Abbau von halogenierten Stoffen hat James B. Burkholder veröffentlicht. Der Großteil seiner Arbeit ist in einem Review aus dem Jahr 2015 in Zusammenarbeit mit Richard A. Cox und Akkihebbal R. Ravishankara zusammengefasst.

Darüber hinaus wurden weitere Studien einer Vielzahl anderer Wissenschaftler ausgewertet. Eine vollständige Übersicht findet sich im Literaturverzeichnis.

---

32 Verordnung (EU) Nr. 525/2013: System für die Überwachung von Treibhausgasemissionen. URL: http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32013R0525

33 Durchführungsverordnung (EU) Nr. 749/2014: Vorgaben für die Berichterstattung der EU-Länder gemäß Verordnung 525/2013. URL: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX:32014R0749

34 Delegierte Verordnung (EU) Nr. 666/2014 – Anforderungen an das EU-Inventarsystem gemäß Verordnung 525/2013. URL: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX:32014R0666

35 Wenn im Text nicht anders erwähnt, bezieht sich Tonnen immer auf die Einheit metrische Tonnen.

2.2.2.2 Fachbücher zum Abbau halogenierter Kälte- und Treibmittel

In geringerem Umfang haben Wissenschaftler Informationen aus der wissenschaftlichen Literatur zum atmosphärischen Abbau von halogenierten Kälte- und Treibmitteln in Fachbüchern aufbereitet. Für den vorliegenden Bericht wurde insbesondere das Fachbuch „The Primary Photochemical Processes in the Alkenes“ von Jack G. Calvert und Kollegen aus dem Jahr 2008 herangezogen. Diese wird auch für andere Veröffentlichungen, u.a. von Organisationen wie der „World Meteorological Organization“ (WMO), als Quelle verwendet.

2.2.2.3 Berichte von Regierungs- und Nichtregierungsorganisationen

Neben den Publikationen, die meist aus experimentellen Studien hervorgegangen sind, gibt es eine Reihe von Berichten nicht-experimentellen Charakters, die von Experten für verschiedene Organisationen zusammengefasst wurden. Es handelt sich dabei um Informationen, die aus der wissenschaftlichen Literatur zusammengetragen und aufbereitet wurden. Umfangreiche Berichte, die auch den atmosphärischen Abbau halogenierter Kälte- und Treibmittel einschließen, sind insbesondere die Berichte der WMO mit dem Titel „Scientific Assessment of Ozone Depletion“, die alle vier Jahre erscheinen (zuletzt Ende 2018). Daneben bietet das “Technology and Economic Assessment Panel” (TEAP) des „United Nations Environment Programme“ (UNEP) auf Anfrage von Vertragsstaaten des Montrealer Protokolls technische Informationen über alternative Technologien zu Ozonschicht zerstörenden Stoffen. Diese Berichte enthalten unter anderem Schätzungen zu möglichen neuen halogenierten Stoffen und deren zukünftigen Verwendungsmengen und wurden in den letzten Jahren regelmäßig jährlich veröffentlicht.

2.2.2.4 Biologische Abbaubarkeit und Umwelttoxizität

Zu den als relevant eingestuften halogenierten Kälte- und Treibmitteln mit kleinem Treibhauspotential, den u-HFKW und u-HFCKW, wurde eine systematische Literatur- und Datenbankrecherche durchgeführt. Ebenso zu dem persistenten Abbauprodukt Trifluoressigsäure (TFA). Die verwendeten Quellen sind im Anhang dieses Berichts gelistet (Anhang A.1).

Die Recherchen wurden mit Angaben aus Standardwerken zu Stoffdaten (Verschueren 1996, Gangolli 2007) abgeglichen. Die Einträge zur Trifluoressigsäure, Tetrafluorethen und Hexafluorpropen in der DOSE Datenbank (Gangolli 2007) ergaben keine weitergehenden Informationen. Die Recherchen in Datenbanken erfordern eine eindeutige Zuordnung der CAS Nummer[36].

Zu den Stichworten „trifluoroacetic acid“ bzw. „halogenated hydrogen carbon“ bzw. „HCFC“ und „ecotoxicity“ bzw. „degradability“ wurde eine Internet- und Literaturrecherche durchgeführt in Pubmed[37], Scopus bzw. Science Direct (Elsevier Verlag) und der SETAC Webseite (Zeitschrift Environmental Toxicology and Chemistry).

2.2.2.5 Patente

Informationen zur Herstellung von halogenierten Kälte- und Treibmitteln wurden vor allem aus Patenten bezogen. Diese stellen in vielen Fällen die einzige öffentlich verfügbare Quelle möglicher Produktionswege dar, da diese gerade für neuere Stoffe von den Produzenten nicht veröffentlicht werden. Anhand der Patente wurde versucht, mögliche Ausgangs- und Nebenprodukte und, wenn ersichtlich, Nebenbestandteile zu identifizieren.

---

36 CAS - Chemical Abstracts Service, CAS-Nummer - internationaler Bezeichnungsstandard für chemische Stoffe durch eindeutige Registriernummer, auffindbar z.B. in Wikipedia, der Toxnet Datenbank ChemIDplus oder der Stoffdatenbank Gestis.

37 http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/

2.2.3 Sonstige Quellen

2.2.3.1 REACH Datenbank

Alle Stoffe, die in der EU in Mengen von mehr als einer Tonne pro Jahr pro Unternehmen hergestellt oder importiert werden, müssen bei der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) registriert werden. Dies gilt auch für Stoffe in Gemischen. Gesetzliche Grundlage ist hierbei Artikel 10 der REACH[38]-Verordnung[39]. Für alle registrierungspflichtigen Stoffe wird ein Registrierungsdossier erstellt, das aus einem technischen Dossier mit Angaben zur sicheren Verwendung und, im Falle einer Jahresproduktion von mehr als zehn Tonnen, einem Stoffsicherheitsbericht besteht, der Auskunft über die Umweltwirkung und das Umweltverhalten geben muss.[40] Für alle Stoffe und Abbauprodukte wurden, wenn verfügbar, die Dossiers ausgewertet, insbesondere mit Hinblick auf Ökotoxizität und Umweltverhalten.

2.2.3.2 Berichtspflichtige Emissions- und Verwendungsdaten halogenierter Kälte- und Treibmittel

Daten zu Emissionen und Verwendung halogenierter Treibhausgase wurden für Deutschland und die EU zumeist den öffentlich zugänglichen Berichten entnommen. Für F-Gase wurden die unter Artikel 19 (1) bis (5) der EU F-Gas-Verordnung berichteten Daten den Veröffentlichungen der Europäischen Umweltagentur (engl. „Environmental Protection Agency“, EEA) entnommen (EEA 2017 & 2019). Unter dem Umweltstatistikgesetz (UStatG) national berichtete Daten zur Herstellung, Importen, Exporten und Verwendung fluorierter Kälte- und Treibmittel wurden der entsprechenden Publikation des Statistischen Bundesamtes entnommen (Statistisches Bundesamt 2018 & 2019). Da die Publikationen des Statistischen Bundesamtes nicht jährlich erscheinen und detaillierten Daten nur für 2016 und 2018 vorliegen, nicht jedoch für 2017, wurden im Sinne der Vergleichbarkeit, die gleichen Jahre für die EU betrachtet, die in den EEA Berichten von 2017 und 2019 enthalten sind.

2.2.3.3 Recherche zu Nischenanwendungen von halogenierten Kälte- und Treibmitteln

Ausgangsbasis für die Betrachtung war eine bereits vom Umweltbundesamt durchgeführte Studie (UBA 2010). Es wurde darüber hinaus eine Literatur- und Internetrecherche durchgeführt, um die Daten und Informationen zu u-HFKW und u-HFCKW in Nischenanwendungen zu bestimmen und ggf. weitere Quellen zu identifizieren und, wo möglich, quantitativ darzustellen. Literatur aus wissenschaftlichen Zeitschriften und im Internet verfügbare Produktbeschreibung von u-HFKW und u-HFCKW und sonstigen Veröffentlichungen wurden ausgewertet. Tabelle A 1 in Anhang A.2 beinhaltet eine Liste der verwendeten Recherche-Suchbegriffe.

2.2.4 Expertenbefragungen

Eine Reihe von Expertengesprächen wurden seit April 2018 als halbstrukturierte Interviews persönlich oder telefonisch durchgeführt. Die Fragenkataloge wurden zum Teil vorab zugeschickt. Je nach fachlichem Hintergrund der befragten Person wurde der Inhalt der Fragenkataloge angepasst, um die Interviews möglichst zielgerichtet durchzuführen. Die Leitfragen, die in allen Gesprächen gestellt wurden, sind in Anhang A.3 zusammengefasst.

Zur Einschätzung von möglichen Synthesewegen neuer halogenierter Stoffe, Produktionsprozessen und den dabei entstehenden Neben- und Zwischenprodukten, Nebenbestandteilen, Produkten bei der Zerstörung bzw. ungewollter Verbrennung und beim atmosphärischen Abbau halogenierter Treibhausgase wurden Mitarbeiter an Hochschulen befragt, deren Schwerpunkt auf dem Gebiet der Fluorchemie liegt und die bereits zum Thema Kälte- und Treibmittel gearbeitet haben.

---

38 Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals (Registrierung, Bewertung und Zulassung von Chemikalien)

39 Verordnung (EG) Nr. 1907/2006

40 https://www.reach-clp-biozid-helpdesk.de/de/REACH/Registrierung/Registrierung.html (letzter Zugriff: 08.04.2020)

Experten aus der Industrie wurden aufgrund ihrer oftmals langjährigen Erfahrung mit halogenierten Kälte- und Treibmitteln vornehmlich zu dem Themenbereich der aktuellen und zukünftig anzunehmenden Marktdurchdringung von halogenierten Stoffen befragt. Experten aus Industrie und Wissenschaft wurden um ihre Einschätzung der Produktionsprozesse gebeten.

Um ein möglichst aktuelles und umfassendes Bild der Entwicklung am Kälte- und Treibmittelmarkt zu erhalten, wurden diverse Kongresse und Veranstaltungen von Verbänden und Organisationen besucht und die Vorträge von Experten auf dem Gebiet der halogenierten Kälte- und Treibmittel verfolgt und ausgewertet. Wenn möglich, wurden diese Experten zur Thematik der Marktentwicklung der verschiedenen neuen Stoffe befragt. Dies diente dazu, zukünftige Entwicklungen, und damit auch potentiell relevante neue Stoffe und Gemische zu identifizieren. Eine Liste der besuchten Veranstaltungen ist in Tabelle A 2 in Anhang A.4 hinterlegt.

Name und Institution der befragten Experten werden in dem vorliegenden Bericht ausschließlich für das Umweltbundesamt in Form eines vertraulichen Anhangs dokumentiert. Alle Experten bekamen die Gelegenheit Stellung zu der Dokumentation ihrer Aussagen zu nehmen, bevor diese dem UBA zur Verfügung gestellt wurden.

2.3 Identifikation relevanter Stoffe

Im Folgenden werden die wichtigsten aktuell auf dem europäischen Markt vertriebenen halogenierten Kälte- und Treibmittel dargestellt.

Die Recherche zu den ungesättigten halogenierten Kälte- und Treibmitteln mit kleinem GWP zeigte, dass die Abschätzung ihrer zukünftigen Relevanz deutlich schwerer zu treffen ist als es für die gesättigten HFKW der Fall war. Dies liegt zum einen an der großen Anzahl potentiell verfügbarer Stoffe. Zum anderen zeigte sich, dass die Experten aus Industrie und Wissenschaft kaum belastbare Aussagen über zu erwartende zukünftige Marktdurchdringung neuer Stoffe treffen konnten. Einige wahrscheinlich auch in Zukunft relevante Ersatzstoffe konnten jedoch in den Expertengesprächen identifiziert werden.

Tabelle 2 zeigt eine Übersicht der ungesättigten halogenierten Kälte- und Treibmittel mit kleinem GWP, die als relevant gelten können.

Neben dem Einzelstoff u-HFKW-1234yf**,** der als Ersatzkältemittel für HFKW-134a in Pkw-Klimaanlagen und in Gemischen enthalten ist, wurde u-HFKW-1234ze(E) primär für den Einsatz als Treibmittel in der Schaumstoffproduktion sowie in Kaltwassersätzen genannt. Für Kaltwassersätze großer Leistungsklassen wurde von relevanten Geräteherstellern neben u-HFCKW-1233zd(E) der Einsatz des Gemisches R513A (Gemisch aus u-HFKW-1234yf und HFKW-134a)[41] benannt.

In der Schaumproduktion wird - im Hinblick auf die nach der EU-F-Gas-Verordnung ab 1. Januar 2020 in Kraft tretenden Verbote für Treibmittel mit einem GWP über 150 - beispielsweise u-HFCKW-1233zd(E) und u-HFKW-1336mzz(Z) als Ersatzstoff Verwendung finden. Aus der Literatur ergaben sich weitere mögliche Ersatzstoffe, u.a. u-HFCKW-1224yd(Z), der als Ersatz für HFKW-245fa (Einsatz in der PU-Schaumherstellung, Lösemitteln und ORC-Anlagen) und u-HFCKW-1233zd (Einsatz in Kaltwassersätzen großer Leistungsklassen) Verwendung finden könnte[42].

---

[41] Das Gemisch R513A setzt sich aus u-HFKW-1234yf (56%) und HFKW-134a (44%) zusammen, hat ein GWP von 631 und ist nicht brennbar. Außerdem weist R513A kaum spürbare Leistungseinbußen gegenüber reinem HFKW-134a auf, da es ähnliche thermodynamische Eigenschaften hat. Die Umrüstung der Anlage ist ohne Umbauten und ohne Erneuerung von Öl und Dichtungen möglich.

[42] https://www.agcce.com/amolea-yd-a-non-flammable-low-gwp-hcfo-refrigerant/ (letzter Zugriff: 21.08.18)

Tabelle 2: Auflistung von (potentiell) relevanten und derzeit in der EU kommerziell verfügbaren ungesättigten halogenierten Kälte- und Treibmitteln mit kleinem GWP.

Stoffbezeichnung (CAS Nummer)	Handelsbezeichnung	Chemische Bezeichnung	Summenformel	Hauptverwendung	Jährliche VM[a] in Tonnen laut REACH[b] (Expertenschätzung)
u-HFKW-1234yf (754-12-1)	Honeywell Solstice® yf, Chemours Opteon™ XL10	2,3,3,3-Tetrafluorpropen	$CF_3CF=CH_2$	Kältemittel	1.000 - 10.000 (>10.000)
u-HFKW-1234ze(E) (29118-24-9)	Honeywell Solstice® ze	(1E)-1,3,3,3-Tetrafluorpropen	trans-$CF_3CH=CHF$	Kältemittel, Treibmittel	100 - 1.000 (1.000 - 5.000)
u-HFCKW-1233zd(E)[c] (102687-65-0)	Honeywell Solstice® zd, Arkema Forane® HTS und FBA	(E)-1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen	trans-$CF_3CH=CHCl$	Kältemittel, Treibmittel	100 - 1.000 (1.000 - 5.000)
u-HFKW-1336mzz(Z) (692-49-9)	Chemours Optoen™ 1100	(2Z)-1,1,1,4,4,4-Hexafluorbuten	cis-$CF_3CH=CHCF_3$	Treibmittel	>100[d] (>100)
u-HFKW-1336mzz(E) (66711-86-2)	Keine Daten verfügbar	(2E)-1,1,1,4,4,4-Hexafluorbuten	trans-$CF_3CH=CHCF_3$	Kältemittel[e]	10 - 100 (<100)
u-HFCKW-1224yd(Z) (111512-60-8)	AGC Chemicals AMOLEA™-yd	Cis-1-Chlor-2,3,3,3-tetrafluorpropen	cis-$CF_3CF=CHCl$	Kältemittel, Treibmittel	Keine Daten verfügbar (<100)

[a] Verwendungsmenge (VM) = Produktion (spielt in der EU praktisch keine Rolle) + Import in die EU

[b] https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals (Stand: März 2020)

[c] Das Isomer u-HFCKW-1233zd(Z) wird nur sehr vereinzelt als Lösemittel angeboten.

[d] Hier ist unklar um welche Menge es sich handelt. REACH gibt einerseits 100+ Tonnen an (https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.217.885, https://echa.europa.eu/de/brief-profile/-/briefprofile/100.217.885, letzter Zugriff: 06.03.2020) und andererseits 1000+ Tonnen (https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/10030/1, letzter Zugriff: 06.03.2020). Laut Experteneinschätzung findet die Produktion in der EU nicht statt und der Import liegt zwischen 100 und 1.000 t, jedoch eher im Bereich von >100 t.

[e] Mögliche Verwendung in Hochtemperatur-Wärmepumpen und Organic Rankine Cycle (ORC).

Für den Einsatz in Hochtemperatur-Wärmepumpen kommen u-HFKW-1336mzz(Z), u-HFKW-1336mzz(E), u-HFKW-1234yf, u-HFKW-1234ze(E), u-HFCKW-1233zd(E) und u-HFCKW-1224yd(Z) in Frage (Arpagaus 2019).

Neben der Anwendung als Kälte- und Treibmittel werden ungesättigte perfluorierte Kohlenwasserstoffe teilweise auch als Ersatzstoffe in der Produktion von Fluorpolymeren und als Prozessgase eingesetzt. Erwähnenswert sind hier Tetrafluorethen (Tetrafluorethylen, R1114) und Hexafluorpropen (R1216, Fleet et al. 2017, siehe Kapitel 2.8).

Im Folgenden steht u-HFKW-1234ze, u-HFCKW-1233zd, u-HFCKW-1224yd und u-HFKW-1336mzz, bei keiner genaueren Spezifikation, für u-HFKW-1234ze(E), u-HFCKW-1233zd(E), u-HFCKW-1224y(Z) und u-HFKW-1336mzz(Z).

2.4 Herstellung halogenierter Kälte- und Treibmittel

Im Jahr 2018 wurden in der EU 19.270 Tonnen HFKW hergestellt (EEA 2019). Laut Expertenangaben wurde dabei nur eine kleine Zahl von HFKW in der EU produziert, nämlich HFKW-23, HFKW-134a, HFKW-143a, HFKW-227ea und HFKW-365mfc (EEA 2016). Alle übrigen HFKW und alle u-HFKW und u-HFCKW wurden außerhalb der EU produziert und importiert. Tabelle 3 gibt einen Überblick über die in der EU produzierten HFKW und der Größenordnung der Produktionsmengen für das Jahr 2018, basierend auf Expertenschätzungen.

Tabelle 3: Übersicht über die in der EU in 2018 produzierten HFKW mit der jeweiligen Hauptverwendung und der jährlichen Produktionskapazität in metrischen Tonnen, sowie den Produktionsstandorten in der EU laut Experteninformationen.

ASHRAE-Bezeichnung	IUPAC-Bezeichnung	Summenformel	Hauptverwendung	Produktion in Tonnen	Produktionsstandort in der EU
HFKW-23	Trifluormethan (Fluoroform)	CHF_3	Nebenprodukt bei HFCKW-22 Produktion	<1.000	Deutschland, Niederlande, Frankreich, Italien (4 HFCKW-22-Anlagen)
HFKW-134a	1,1,1,2-Tetrafluorethan	CF_3CH_2F	Kältemittel, Dosieraerosole, Treibmittel	<10.000	Deutschland (1 Anlage), Frankreich (1 Anlage)
HFKW-143a	1,1,1-Trifluorethan	CF_3CH_3	Kältemittel	<1.000	Frankreich (1 Anlage)
HFKW-227ea	1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan	CF_3CHFCF_3	Feuerlöschmittel, Dosieraerosole (MDI), Kältemittel, Treibmittel	>1.000	Deutschland (1 Anlage)
HFKW-365mfc	1,1,1,3,3-Pentafluorbutan	$CF_3CF_2CH_2CH_2F$	Kältemittel, Treibmittel, ORC-Anlagen, Lösemittel	<10.000	Frankreich (1 Anlage)

2.4.1 Herstellungswege und Emissionen von in der EU hergestellten HFKW

Das quantitativ wichtigste Nebenprodukt aus der Herstellung von HFCKW-22 ($CHClF_2$) ist **HFKW-23** (CHF_3, GWP 14.800). In der EU werden jährlich knapp 90.000 Tonnen HFCKW-22 produziert, das sind etwa 50 % der Gesamtproduktionsmenge ozonschichtzerstörender Stoffe in der EU (EEA 2019). Dabei fällt HFKW-23 zu etwa 2-3 % als Nebenprodukt an (Gschrey & Zeiger 2015). HFCKW-22 wird in den Niederlanden, Italien, Frankreich und Deutschland hergestellt, hauptsächlich als Ausgangsstoff für weitere Herstellungsprozesse in der Chemischen Industrie.

In diesem Zusammenhang ist die Herstellung von HFKW-32 (CH_2F_2) relevant, das als Einzelstoff und auch als Bestandteil verschiedener Gemische[43] als Kältemittel in Klimageräten Verwendung findet. Die Herstellung von HFKW-32 erfolgt - vereinfacht ausgedrückt - zumeist über die Fluorierung von HFCKW-22 (Cuzzato 2001). Zu beachten ist, dass HFCKW-22 auch Zwischenprodukt bei der Herstellung weiterer teilhalogenierter Kälte- und Treibmittel ist (z.B. **HFKW-227ea**), so dass die Emissionen von HFKW-23 zum Teil als Nebenprodukte dieser Stoffe angesehen werden müssen.

Auch die Produktionsroute des halogenierten Ethers HCFE-235da2 (Isofluran, chemischer Name (1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl)(difluormethyl)ether, Summenformel $C_3H_2ClF_5O$) hat als Zwischenprodukt HFCKW-22.

Für **HFKW-134a** führt die einzige Produktionsroute in der EU über HFCKW-133a. Dabei handelt es sich um einen zweistufigen Prozess in zwei getrennten Reaktoren (Belter 2010):

Reaktor 1:

1. $CCl_2{=}CHCl$ (HCKW-1120, Trichlorethen) + HF → $CFCl_2CH_2Cl$ (HFCKW-131a) + HCl
2. $CFCl_2CH_2Cl$ (HFCKW-131a) + HF → CF_2ClCH_2Cl (HFCKW-132b) + HCl
3. CF_2ClCH_2Cl (HFCKW-132b) + HF → CF_3CH_2Cl (HFCKW-133a)

Reaktor 2:

1. CF_3CH_2Cl (HFCKW-133a) + HF → CF_3CH_2F (HFKW-134a) + HCl

Bei diesem Prozess entsteht als Nebenprodukt das giftige **u-HFCKW-1122** (1-Chlor-2,2-Difluorethen, $CF_2{=}CHCl$), das bei 280-300 °C wieder in den Kreislauf eingespeist und zu HFCKW-133a weiter reagiert wird[44]. Grundsätzlich ist eine Emission dieses Nebenprodukts jedoch nicht ausgeschlossen.

Als Ersatz für das als Treibmittel verwendete HFCKW-141b wird in der EU **HFKW-365mfc** in relevanten Mengen hergestellt. Dieses kann aus einer Pentachlorbutan-Verbindung, Fluorwasserstoff und einem Fluorierungskatalysator hergestellt werden (Brosch et al. 2000). Das auf diese Weise hergestellte 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan kann als Nebenbestandteile Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff bzw. ungesättigte (Chlor)-Fluor-Kohlenstoffverbindungen (u.a. 2-Chlorpropen) enthalten, die aus der Fluorierungsreaktion oder dem Einsatzmaterial stammen (Bertocchio et al. 1998).

Die nachfolgende Tabelle 4 zeigt die identifizierten Neben- und Zwischenprodukte, sowie mögliche Nebenbestandteile, die grundsätzlich bei den Herstellungsprozessen von HFKW auftreten und damit emittieren können.

---

43 Beispielsweise die R407er Reihe mit 10-30 % HFKW-32 und das Gemisch R410A mit einem HFKW-32 Anteil von 50 %.

44 Persönliche Kommunikation mit einem HFKW-134a Anlagenbetreiber.

Tabelle 4: Potentiell bei der Herstellung von HFKW gebildete Neben- und Zwischenprodukte, sowie Ausgangsstoffe und Nebenbestandteile.

Zielsubstanz	Ausgangsstoff, Neben- und Zwischenprodukte und potentielle Nebenbestandteile	Quelle
HFKW-32	HCKW-30 (Dichlormethan) HCKW-20 (Trichlormethan, Chloroform) HFCKW-22 HFKW-23	Cuzzato (2001)
HFKW-227ea	HCKW-20 (Trichlormethan, Chloroform) Hexafluorpropen (HFP, R1216) Tetrafluorethen (R1114) HFCKW-124 HFCKW-22 HFKW-23	Gschrey & Zeiger (2015)
HFKW-134a	HCKW-1120 (Trichlorethen) HFCKW-131a HFCKW-132b HFCKW-133a u-HFCKW-1122	Belter (2010)
HFKW-365mfc	Pentachlorbutan 2-Chlorpropen	Brosch et al. (2000) Bertocchio et al. (1998)

2.4.2 Herstellungsrouten und Emissionen von u-HFKW und u-HFCKW

Zur Herstellung von u-HFKW und u-HFCKW standen öffentlich verfügbare Quellen nur in eingeschränktem Maß zur Verfügung. Daher wurden die potentiell angewandten Produktionsprozesse aus der großen Anzahl publizierter Patente abgeleitet. Die eingehende Untersuchung patentierter Herstellungsprozesse von u-HFKW und u-HFCKW zeigte, dass eine Vielzahl potentieller Neben- und Zwischenprodukte, sowie Nebenbestandeile auftreten kann. Tabelle 5 zeigt die identifizierten Neben- und Zwischenprodukte, sowie mögliche Nebenbestandteile, die grundsätzlich bei den Herstellungsprozessen von u-HFKW und u-HFCKW auftreten und damit emittieren können. Die in der Spalte „Ausgangsstoffe, Neben- und Zwischenprodukte und potentielle Nebenbestandteile“ genannten Stoffe können, zumeist in Form der für den Stoff existierenden Isomere, in dem Produkt neben dem Zielstoff enthalten sein. Die detaillierte textliche Darstellung der genannten Patente ist in Anhang A.5 hinterlegt.

Bereits im Jahr 1960 beschrieb Maley (1960) die Synthese von u-HFKW-1234yf über die Reaktion von Chlormethan (CH_3Cl, HCC-40) mit HFCKW-22 bzw. Tetrafluorethen ($CF_2=CF_2$, TFE) bei 700 bis 950 °C. Es ist jedoch nicht bekannt, ob u-HFKW-1234yf heute kommerziell auf diesem Wege produziert wird. Ein Patent von Honeywell aus dem Jahr 2009 beschreibt eine Syntheseroute, die ebenfalls mit Chlormethan beginnt (Van der Puy 2009). Dieses wird mit u-HFCKW-1113 ($CF_2=CFCl$, CTFE) zu u-HFKW-1233-Isomeren reagiert, die wiederum über die Reaktion mit HF u-HFKW-1234yf bilden. Je nach den Reaktionsbedingungen kann eine Ausbeute von bis zu 87 % u-HFKW-1234yf erzielt werden. Die maßgeblichen Nebenprodukte sind HFKW-245fa (optimal nicht mehr als 6 %) und weitere undefinierte HFKW, HFCKW, u-HFKW und u-HFCKW mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen (optimal nicht mehr als 7 %).

Laut Industrieexperten wird in China Hexafluorpropen ($CF_3CF=CF_2$, HFP, R1216) als Ausgangssubstanz für u-HFKW-1234yf verwendet (beispielsweise beschrieben in Smith et al. 2009). Die Reaktions-

kette verläuft hier über die Bildung von HFKW-236ea (1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropan), der durch Dehydrofluorierung u-HFKW-1225ye (1,2,3,3,3-Pentafluorpropen) bildet, der wiederum über die Reaktion mit HF zu HFKW-245eb (1,2,3,3,3-Pentafluorpropan) reagiert. Ein letzter Dehydrofluorierungsschritt ergibt dann u-HFKW-1234yf. Die Ausgangssubstanz Hexafluorpropen wird gewöhnlich über die Pyrolyse von HFCKW-22 gewonnen, die der Produktion von Tetrafluorethen (TFE) dient und bei der Hexafluorpropen und HFKW-23 als Neben- bzw. Zwischenprodukte erzeugt werden (Halliwell 1967, Siegemund et al. 2000).

Für u-HFKW-1234yf verlaufen die Produktionspfade häufig über Isomere der HFCKW-244 und HFKW-245 sowie des u-HFCKW-1233. Die Syntheseroute über u-HFCKW-1233, ausgehend von CTFE, ist, basierend auf Experteninformation, mit großer Wahrscheinlichkeit die präferierte Methode in moderneren Anlagen, beispielsweise in den USA. Zur Herstellung von u-HFKW-1234yf werden jedoch kontinuierlich neue Produktionswege erforscht und publiziert. Im Jahre 2018 erschien beispielsweise ein Patent zur Herstellung des cyclischen Butanderivats TFMCB (1,1,2-Trifluor-2-(trifluormethyl)cyclobutan), welches eine C-CF_3 Gruppe enthält und weiter zu Vinylidenfluorid (1,1-Difluorethen, u-HFKW-1132a) und/oder u-HFKW-1234yf reagieren kann (Nair et al. 2018).

Tabelle 5: Bei der Herstellung von u-HFKW und u-HFCKW potentiell gebildete Neben- und Zwischenprodukte sowie potentielle Nebenbestandteile. Toxische Stoffe sind mit einem † gekennzeichnet. Wenn nicht näher angegeben, sind alle Isomere potentiell miteingeschlossen. Diese Liste ist nicht erschöpfend.

Zielsubstanz	Ausgangsstoffe, Neben- und Zwischenprodukte und potentielle Nebenbestandteile	Quelle
u-HFKW-1234yf	Chlormethan (CH_2Cl, HCC-40) HFCKW-22 ($CHClF_2$) Tetrafluorethen (C_2F_4, TFE)	Du Pont (Maley 1960)
u-HFKW-1234yf	HFKW-245 ($C_3H_4F_4$) HFKW-254 ($C_3H_4F_4$) u-HFKW-1225 (C_3HF_5)†	Du Pont (Rao et al. 2007)
u-HFKW-1234yf	HFCKW-235 ($C_3H_2ClF_5$) HFKW-245 ($C_3H_4F_4$) u-HFCKW-1224 (C_3HClF_4)	Du Pont (Nappa et al. 2011)
u-HFKW-1234yf	HFCKW-244 ($C_3H_3ClF_4$) HFKW-245 ($C_3H_4F_4$) u-HFCKW-1233 ($C_3H_2ClF_3$)	Honeywell (Mukhopadhyay et al. 2009)
u-HFKW-1234yf	u-FCKW-1113 (C_2ClF_3, CTFE)† u-HFCKW-1233 ($C_3H_2ClF_3$) u-HCKW-1232 ($C_3H_2Cl_2F_2$) HFCKW-243 ($C_3H_3Cl_2F_3$) HFCKW-244 ($C_3H_3ClF_4$) HFKW-41 (CH_3F) HFKW-245fa ($C_3H_4F_4$) Chlortrifluorcyclopropan ($C_3H_2ClF_3$)	Honeywell (Van Der Puy 2009)
u-HFKW-1234yf	Hexafluorpropen (C_3F_6, HFP, R1216) HFKW-236ea ($C_3H_2F_6$) u-HFKW-1225ye (C_3HF_5)† HFKW-245eb ($C_3H_3F_5$) HFKW-254eb ($C_3H_4F_4$)	Ineos Fluor Holdings Limited (Smith et al. 2009)

Zielsubstanz	Ausgangsstoffe, Neben- und Zwischenprodukte und potentielle Nebenbestandteile	Quelle
u-HFKW-1234yf	u-HCKW-1230xa ($C_3H_2Cl_4$) u-HCKW-1233xf ($C_3H_2ClF_3$) HFCKW-244bb ($C_3H_3ClF_4$) HFKW-245cb ($C_3H_3F_5$) HFKW-245eb ($C_3H_3F_5$)	Arkema (Elsheikh & Bonnet 2009, Pigamo et al. 2011)
u-HFKW-1234yf	HCKW-240db ($C_3H_3Cl_5$) u-HFCKW-1233xf ($C_3H_2ClF_3$) HFKW-245cb ($C_3H_3F_5$) u-HFCKW-1233zd ($C_3H_2ClF_3$) u-HFKW-1234ze ($C_3H_2F_4$) HFKW-245fa ($C_3H_3F_5$) u-HFKW-1243zf ($C_3H_3F_3$) u-HCKW-1230xa ($C_3H_2Cl_4$) u-HCKW-1232xf ($C_3H_2Cl_2F_2$) u-HCKW-1231xf ($C_3H_2Cl_3F$) HFCKW-242dc ($C_3H_3Cl_3F_2$) HFCKW-241db ($C_3H_3Cl_4F$)	Daikin (Nose & Komatsu 2014)
u-HFKW-1234yf	HFKW-134a ($C_2H_2F_4$) u-HFKW-1225ye (C_3HF_5)† u-HCKW-1140 (C_2H_3Cl)† u HFCKW-1131 (C_2H_2ClF)	Fleet et al. (2017)
u-HFKW-1234ze(E)	HFKW-245 ($C_3H_4F_4$) u-HFKW-1234 ($C_3H_2F_4$)	Honeywell (Cottrell et al. 2010)
u-HFKW-1336mzz(E) und u-HFKW-1336mzz(Z)	HFCKW-123 ($C_2HCl_2F_3$) HFCKW-133 ($C_2H_2ClF_3$) HFKW-143a ($C_2H_3F_3$) HFKW-236fa ($C_3H_2F_6$) u-HFKW-1132a ($C_2H_2F_2$)	Du Pont (Sun et al. 2013)
u-HFCKW-1233zd(E) und u-HFCKW-1233zd(Z)	HFCKW-240fa ($C_3H_3Cl_5$) HFCKW-241fa ($C_3H_3Cl_4F$) HFCKW-242fa ($C_3H_3Cl_3F_2$) HFCKW-243fa ($C_3H_3Cl_2F_3$) HFCKW-244fa ($C_3H_3ClF_4$) HFKW-245fa ($C_3H_3F_5$) u-HFCKW-1233 ($C_3H_2ClF_3$)	Honeywell (Tung et al. 2005, Cottrell et al. 2013)
u-HFCKW-1233zd(E)	HFCKW-240fa ($C_3H_3Cl_5$) HFCKW-244fa ($C_3H_3ClF_4$) HFKW-245fa ($C_3H_3F_5$) u-HFKW-1234ze ($C_3H_2F_4$) u-HFCKW-1233zd(Z) (C_3HClF_3)	Honeywell (Tung et al. 2015)
u-HFKW-1123	u-HFKW-1132 ($C_2H_2F_2$)	Asahi Glass Company (Tasaka et al. 2016)

2.4.3 Flüchtige Emissionen aus der Herstellung halogenierter Kälte- und Treibmittel

Bei der Produktion halogenierter Kälte- und Treibmittel treten zwangsläufig flüchtige Emissionen[45] auf, die abhängig von der Abgasbehandlung umweltrelevant werden können und potentiell zur Entstehung persistenter Abbauprodukte beitragen.

In Deutschland entstehen Emissionen von HFKW-23, HFKW-134a und HFKW-227ea aus der Produktion von halogenierten Kälte- und Treibmitteln. Die Produktionsmengen und Emissionen dieser HFKW, die flüchtigen Emissionen eingeschlossen, werden dem UBA jährlich mitgeteilt. Diese Daten sind nicht öffentlich zugänglich, sie dürfen nur für die nationale Emissionsberichterstattung an das Klimasekretariat im Rahmen der Berichtspflichten der Klimarahmenkonvention (UNFCCC) verwendet werden. Dies gilt für den Großteil der unter der Klimarahmenkonvention berichteten fluorierten Treibhausgase in der EU. Daher können diese Daten im vorliegenden Bericht nicht explizit genannt werden, finden aber Eingang in die Datengrundlage für die Projektionen in Kapitel 3.

2.4.4 Nebenbestandteile in halogenierten Kälte- und Treibmitteln

Bei der Produktion eines Stoffes entstehen als Folge chemischer Umsetzungen weitere Stoffe, die nicht zwingend vollständig aus dem Endprodukt entfernt und mit dem Endprodukt in den Umlauf gebracht werden und schließlich in die Atmosphäre emittieren. Diese weiteren Stoffe im Endprodukt werden in diesem Bericht als Nebenbestandteile bezeichnet und sind, soweit offengelegt oder veröffentlicht, ebenfalls in Tabelle 5 aufgelistet. Auch wenn der Großteil der in der EU verwendeten u-HFCKW und u-HFKW aus Importen stammt, sind deren durch die Produktion zusätzlich im Hauptprodukt enthaltenen Nebenbestandteile aufgrund der Verwendung innerhalb der EU von besonderem Interesse und sollen im Folgenden behandelt werden.

Laut AHRI („Air Conditioning, Heating and Refrigeration Institute“) Standard 700-2012[46] sollen Kältemittel nicht mehr als 0,5 Gewichts-% Nebenbestandteile aufweisen. Für HFKW-134a sind beispielsweise bis zu 5.000 ppm Verunreinigung mit u-HFKW-1234yf akzeptabel. Eine Untersuchung der Verunreinigung von HFKW-134a mit HCKW-40 (Chlormethan bzw. Methylchlorid, CH_3Cl) durch das AHRI ergab - bei Bezug des HFKW-134a von vertrauenswürdigen Herstellern bzw. Händlern - einen Anteil von HCKW-40 von unter 100 ppm[47]. In der Regel werden einzelne Substanzen nicht gesondert spezifiziert, sondern die Verunreinigung allgemein beziffert. Von Herstellern und Händlern werden Nebenbestandteile daher oft pauschal mit <1 % quantifiziert. Welche Stoffe genau als Nebenbestandteil in einem verkauften Produkt (z.B. einem Kältemittel) in welcher Menge vorkommen, wird nicht weiter überprüft. Daher gibt es auch sehr wenige Informationen zu möglichen Nebenbestandteilen. Als einziger Anhaltspunkt dienen Patente, die teilweise mögliche Stoffe listen, die bei der Produktion anfallen können.

Ein US-Patent für die Produktion von u-HFKW-1234yf listet Stoffe, die bei der Produktion eingesetzt werden oder entstehen (u.a. HCKW-240db, HFKW-245cb und u-HFCKW-1233xf, siehe Anhang A.5) und als solche im Endprodukt verbleiben können (Nose & Komatsu 2014). Hierbei handelt es sich jedoch um ein Patent der Firma Daikin, die u-HFKW-1234yf aus patentrechtlichen Gründen nicht produzieren dürfen. Dies ist nur Honeywell und Chemours vorbehalten. In den Patenten der beiden Firmen

---

45 Flüchtig sind Emissionen, wenn das intendierte Produkt in die Atmosphäre emittiert, Nebenprodukt-Emissionen sind Emissionen von Stoffen, welche in der Herstellung von anderen Substanzen entstehen, nicht aber dem Endprodukt entsprechen (IPCC 2006).

46 http://ahrinet.org/App_Content/ahri/files/STANDARDS/AHRI/AHRI_Standard_700-2016_with_Addendum_1.pdf (letzter Zugriff: 08.04.2020)

47 http://www.ahrinet.org/App_Content/ahri/files/Product%20Section/AHRI_R_40_Contamination_white_paper.pdf (letzter Zugriff: 08.04.2020)

(Mukhopadhyay et al. 2009, Van Der Puy 2011) wird keine Messung der Nebenbestandteile vorgenommen. Es gibt lediglich Angaben zu anderen Stoffen mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen (6-10 % je nach Mischungsverhältnis der Ausgangssubstanzen), jedoch nicht für bestimmte Einzelstoffe.

Kürzlich wurde im Rahmen einer Studie für die norwegische Umweltbehörde eine Risikoanalyse gängiger und potentiell in Zukunft wichtiger u-HFKW und u-HFCKW in der Verwendung als Kältemittel durchgeführt (Fleet et al. 2017). Gespräche mit Wissenschaftlern und Gasproduzenten ergaben, dass Kältemittel grundsätzlich eine hohe Reinheit aufweisen, Verunreinigung mit anderen HFKW, u-HFKW und u-HFCKW aber regelmäßig vorkommen. So gibt Honeywell an, dass u-HFKW-1234yf mit kleinen Mengen HFKW-134a und u-HFKW-1225ye(Z) sowie weiteren, nicht identifizierten ungesättigten fluorierten Alkenen kontaminiert ist. Den Produktspezifikationen eines führenden Herstellers von u-HFKW zufolge sollen die kumulierten Unreinheiten von über 40 ppm für ungesättigte fluorierte Alkene und 150 ppm für u-HFKW-1225ye(Z) nicht überschritten werden (Fleet et al. 2017). Allerdings erklären einige der von Fleet et al. befragten Industrieexperten, dass Verunreinigungen nur bei einer Konzentration von über 1.000 ppm identifiziert und entsprechend gekennzeichnet werden müssen. Die Mehrheit der Verunreinigungen sei demnach nicht-reagiertes Ausgangsmaterial und wird meist nicht weiter identifiziert. Fleet et al. (2017) geben noch weitere mögliche Nebenbestandteile in u-HFKW-1234yf an, nämlich u-HCKW-1140 (CH_2=CHCl) und u-HFCKW-1131 (CH_2CFCl und/oder trans-/cis-CHF=CHCl). Verunreinigungen mit diesen Substanzen können dabei bis zu 0,1 Gewichts-% betragen.

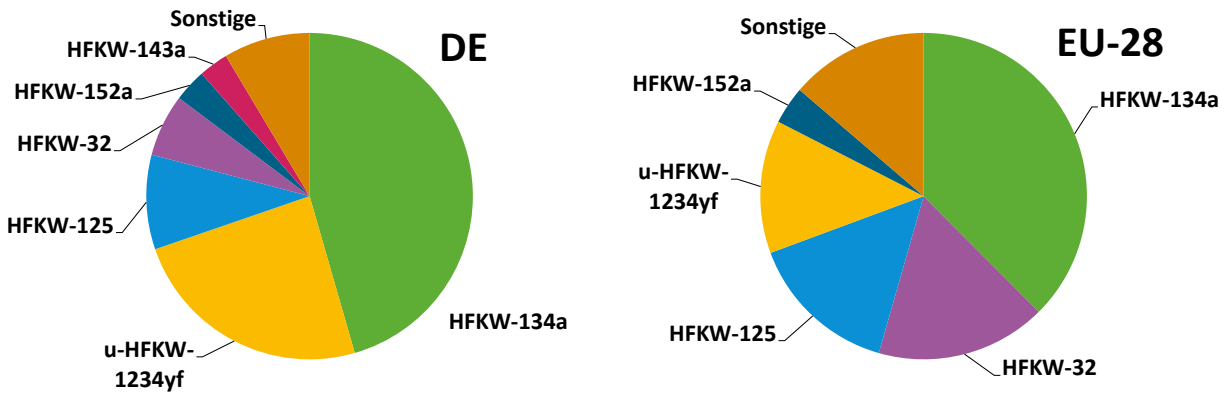
Langkettige perfluorierte Substanzen wie Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) und Perfluoroctansäure (PFOA), die aufgrund ihrer bioakkumulativen Eigenschaften und Toxizität besonders gefährlich sind, wurden nicht als Verunreinigungen in u-HFKW und u-HFCKW gefunden und können laut Konsultation mit bedeutenden Produzenten nicht bei der Erzeugung von u-HFKW und u-HFCKW anfallen (Fleet et al. 2017).

2.5 Verwendung halogenierter Kälte- und Treibmittel

2.5.1 Verwendungsmengen von halogenierten Kälte- und Treibmitteln

Seit dem Jahr 2006 wird die Verwendung von HFKW in der EU gesetzlich eingeschränkt, aktuell durch die EU F-Gas-Verordnung. HFKW-134a war 2018 in Deutschland mit 46 % (Statistisches Bundesamt 2019) als auch in der EU mit 38 % Massenanteil an allen berichtspflichtigen gesättigten und ungesättigten HFCKW und HFKW der mit Abstand am häufigsten verwendete Stoff (EEA 2019) (Abbildung 1). Auch die Einsatzmengen von HFKW-32 und HFKW-125, sowie, in deutlich kleinerem Umfang, von HFKW-152a und HFKW-143a sind relevant. Der u-HFKW-1234yf ist der einzige ungesättigte HFKW, der in größerer Menge eingesetzt und einzeln berichtet wurde. Der u-HFKW-1234ze wird zwar auch statistisch erhoben, dessen Verwendungsmengen sind jedoch nicht öffentlich zugänglich. In der EU werden die Verwendungsmengen von u-HFKW-1336mzz, u-HFCKW-1233xf und u-HFCKW-1233zd erhoben. Diese Daten sind jedoch ebenfalls vertraulich.

Abbildung 1: Verteilung der Verwendungsmengen von berichtspflichtigen gesättigten und ungesättigten HFCKW und HFKW in Deutschland (DE)[48] und der EU-28 für 2018.[49]



Quelle: Statistisches Bundesamt 2019 und EEA (2019), eigene Darstellung, Öko-Recherche

Der Einsatz von u-HFKW-1234yf erfolgt vorrangig in neuen Fahrzeugklimaanlagen. Die „Richtlinie 2006/40/EG über Emissionen aus Klimaanlagen in Kraftfahrzeugen“ hatte bereits seit dem 1. Januar 2011 den Einsatz von Kältemittel mit einem Treibhauspotenzial über 150 in Klimaanlagen von neuen Typen bei Pkw (Klasse M1) und kleineren Pkw-ähnlichen Nutzfahrzeugen (Klasse N1, Gruppe 1) verboten. Seit 1. Januar 2017 gilt das Verbot für alle neuen Fahrzeuge der Klassen M1 und N1, Gruppe 1. Das bisherige Kältemittel HFKW-134a ist noch in Bestandsfahrzeugen enthalten. Auch in den für den Export außerhalb der EU bestimmten Pkw und in größeren Fahrzeugen wird HFKW-134a noch verwendet.

Der u-HFKW-1234yf ist außerdem Bestandteil einiger neuer Kältemittelgemische (z.B. R448A, R449A und R513A), die in zunehmender Menge eingesetzt werden.

Tabelle 6 zeigt die Anteile der einzelnen HFKW und u-HKFW und u-HFCKW an der erhobenen Gesamtverwendungsmenge aller berichtspflichtigen HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in Deutschland und der EU für 2016 und 2018.

48 Die für Deutschland berichteten Gemische wurden gemäß der Massenanteile in ihre Einzelbestandteile zerlegt und zu den jeweiligen Einzelstoffen addiert. Es sind jedoch nicht alle Daten zu Einzelstoff- und Gemischmengen öffentlich verfügbar. Für Deutschland beinhaltet die Rubrik „Sonstige“ Stoffe mit sehr geringer Verwendungsmenge, vertrauliche Stoffmengen, sowie vertrauliche Gemischmengen. Die Stoffe in „Sonstige“ für Deutschland decken sich nur teilweise mit denen in der Gruppe „Sonstige“ für die EU-28.

49 Die gezeigten Stoffe werden teilweise als Einzelstoffe eingesetzt, aber auch in Kältemittel-Gemischen (engl. „blends“). In der Abbildung sind die Anteile der Stoffe an den verschiedenen Gemischen bereits berücksichtigt und in die Gesamtverwendungsmenge mit eingeflossen.

Tabelle 6: Verwendungsmengen von berichtspflichtigen HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in Deutschland[a] in 2016 (Statistisches Bundesamt 2018) und 2018 (Statistisches Bundesamt 2019) und der EU für 2016 (EEA 2017) und 2018 (EEA 2019). Unter der Rubrik „Sonstige" sind alle Stoffe subsumiert, die einen Anteil von unter 1 % an der Gesamtverwendungsmenge (nur HFKW, u-HFKW und u-HFCKW) hatten, bzw. nicht öffentlich berichtet wurden.

Stoffname	Deutschland in Tonnen 2016 (Anteil an der Gesamtmenge)	Deutschland in Tonnen 2018 (Anteil an der Gesamtmenge)	EU in Tonnen 2016 (Anteil an der Gesamtmenge)	EU in Tonnen 2018 (Anteil an der Gesamtmenge)
HFKW-32	344 (4 %)	490 (6 %)	11.022 (11 %)	14.647 (17 %)
HFKW-125	841 (9 %)	744 (9 %)	18.701 (19 %)	12.938 (15 %)
HFKW-134a	6.126 (69 %)	3.615 (46 %)	44.166 (45 %)	32.543 (38 %)
HFKW-143a	464 (5 %)	232 (3 %)	7.205 (7 %)	vertraulich
HFKW-152a	244 (3 %)	258 (3 %)	3.431 (4 %)	3.245 (4 %)
HFKW-227ea	91 (1 %)	<1 %	1.754 (2 %)	1.387 (2 %)
Sonstige HFKW[a]	274 (3 %)	680 (9 %)	5.296 (5 %)	4.124 (5 %)
u-HFKW-1234yf	495 (6 %)	1.920 (24 %)	5.214 (5 %)	11.437 (13 %)
Sonstige u-HFKW und u-HFCKW	siehe Tabelle 9[b]	siehe Tabelle 9[b]	1.091 (1 %)	6.314 (7 %)
Insgesamt	**8.879 (100 %)**	**7.936 (100 %)**	**97.880 (100 %)**	**86.708 (100 %)**

[a] Für Deutschland schließt diese Menge alle u-HFKW und u-HFCKW außer u-HFKW-1234yf mit ein.

[b] Diese Menge ist vertraulich und wird daher nicht genannt. Es gibt jedoch Daten hierzu, basierend auf Experteneinschätzungen, die in Tabelle 9 genannt sind.

Mit fast der Hälfte des HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-Verbrauchs der EU und knapp 70 % in Deutschland hatte HFKW-134a im Jahr 2016 den höchsten Anteil. Als Einzelstoff wird HFKW-134a vor allem noch als Kältemittel in Fahrzeugklimaanlagen und stationären Kälteanlagen verwendet und als Treibmittel für Schäume und Aerosole. Danach folgte der HFKW-125 mit einem Massenanteil von 19 % in der EU und 9 % in Deutschland (als Komponente von Kältemittelgemischen). Der dritthäufigste verwendete Stoff in der EU war 2016 HFKW-32, gefolgt von HFKW-143a, für Deutschland ist es umgekehrt. Auch relativ häufig wird HFKW-152a verwendet, zum Beispiel als Treibmittel für XPS-Schaum und technische Aerosole. HFKW-227ea hat in Deutschland und der EU nur einen sehr geringen Anteil an der Gesamtverwendungsmenge.

Für 2016 wurden für Deutschland eine Verwendungsmenge von 495 Tonnen und für die EU von 5.214 Tonnen u-HFKW-1234yf erhoben. Diese Mengen werden überwiegend in vorgefüllten Produkten, insbesondere in der Fahrzeugklimatisierung, eingesetzt. Der u-HFKW-1234ze wird auch statistisch erhoben, dessen Verwendungsmengen sind jedoch als separate Daten nicht öffentlich zugänglich. Für die EU wurden für das Jahr 2016 Verwendungsmengen von insgesamt 1.091 Tonnen an u-HFKW-1234ze, u-HFKW-1336mzz, u-HFCKW-1233zd und u-HFCKW-1233xf berichtet. Auch diese Menge ist maßgeblich in vorgefüllten Produkten enthalten. Die Daten der einzelnen Stoffe sind vertraulich.

Bis 2018 ging der Anteil von HFKW-134a merklich zurück, in der EU um 7 % und in Deutschland gar um 23 %. Dagegen stieg die verwendete Menge an u-HFKW-1234yf insbesondere in Deutschland stark an. Während in der EU ein Zuwachs um 8 % verzeichnet wurde, stieg die berichtete Menge in Deutschland um das Vierfache.

Tabelle 7 gibt für Deutschland und die EU im Jahr 2016 und 2018 die verwendeten Mengen an berichtspflichtigen fluorierten Treibhausgasen nach Anwendungsbereichen wieder, wie sie vom Statistischen Bundesamt auf Basis des Umweltstatistikgesetzes (UStatG) (Statistisches Bundesamt 2018 & 2019) und den Berichten der EEA zu fluorierten Treibhausgasen (EEA 2017 & 2019) veröffentlicht wurden.

Tabelle 7: Verwendungsmengen der berichtspflichtigen fluorierten Treibhausgase (inklusive Gemischen) in den verschiedenen Anwendungen und deren Anteil an der Gesamtverwendungsmenge in Deutschland 2016 (Statistisches Bundesamt 2018) und 2018 (Statistisches Bundesamt 2019) und der EU-28 2016 (EEA 2017) und 2018 (EEA 2019).[a]

Anwendung	Verwendung in Deutschland 2016 (Tonnen)	Verwendung in Deutschland 2018 (Tonnen)	Verwendung in der EU 2016 (Tonnen)	Verwendung in der EU 2018 (Tonnen)
Kältemittel	6.730 (75 %)	6.214 (77 %)	77.998 (78 %)	65.190 (74 %)
Treibmittel für Schaumstoffe	1.434 (16 %)	1.193 (15 %)	10.157 (10 %)	10.530 (12 %)
Treibmittel für Aerosole	624 (7 %)	520 (7 %)	8.728 (9 %)	8.744 (10 %)
Sonstige	186 (2 %)	109 (1 %)	3.150 (3 %)	3.177 (4 %)
Insgesamt	**8.974[b] (100 %)**	**8.036[c] (100 %)**	**100.032[d] (100 %)**	**87.640[e] (100 %)**

[a] Die Gesamtverwendungsmenge schließt für die EU HFKW, u-HFKW, u-HFCKW, FKW, HFE, Alkohole, SF6 und NF3 und andere perfluorierte Substanzen mit ein. Für Deutschland dagegen nur HFKW, u-HFKW und FKW.

[b] 2016 wurde für Deutschland die Verwendung von 95,3 Tonnen FKW berichtet. HFKW und u-HFKW-Mengen betragen zusammen 8.879 Tonnen.

[c] 2018 wurde für Deutschland die Verwendung von 97,9 Tonnen FKW berichtet. HFKW und u-HFKW-Mengen betragen zusammen 5.651 Tonnen.

[d] 2016 wurde für die EU die Verwendung von 97.880 Tonnen HFKW, u-HFKW und u-HFCKW berichtet.

[e] 2018 wurde für die EU die Verwendung von 86.708 Tonnen HFKW, u-HFKW und u-HFCKW berichtet.

Bezogen auf die verschiedenen Anwendungssektoren, lässt sich erkennen, dass die Verwendung von HFKW als Kältemittel in 2016 und 2018 sowohl in Deutschland als auch in der EU am relevantesten war. Der Anteil liegt in beiden Jahren bei ca. drei Viertel der gesamten Verwendungsmenge an berichtspflichtigen fluorierten Treibhausgasen in Deutschland und der EU. Die HFKW-Menge für Deutschland in 2016 enthält auch 495 Tonnen u-HFKW-1234yf für Pkw-Klimaanlagen, wobei 99 % der Menge auf die Erstfüllung neuer Klimaanlagen zurückging. Nach unseren eigenen Recherchen gehen wir davon aus, dass die Gesamtverwendungsmenge von HFKW, u-HFKW und FKW größer war.[50] Im Jahr 2018 stieg die verwendete Menge von u-HFKW-1234yf zur Erstfüllung von Pkw-Klimaanlagen auf 1.786 Tonnen (Statistisches Bundesamt 2019).

Quantitativ deutlich weniger wichtig ist die Verwendung halogenierter Stoffe als Schaumtreibmittel, wobei extrudiertes Polystyrol (XPS) in Deutschland im Jahr 2018 mit 77 % den größten Anteil hat (Statistisches Bundesamt 2019). Es folgt der Einsatz als Treibmittel für medizinische und technische

[50] Die Statistik zur Verwendung in Deutschland berücksichtigt nur „Gebindeware“. D.h. die Mengen, die durch HFKW-befüllte Produkte importiert werden, sind nicht enthalten. Die 390 Tonnen u-HFKW-1234yf, die 2016 in Klimaanlagen importierter Pkw enthalten waren, wurden also statistisch nicht erfasst, obwohl sie in Deutschland „verwendet“ wurden Quelle: Warncke et al. (2017).

Aerosole und schließlich alle sonstigen Anwendungen, darunter Feuerlöschmittel, Arbeitsmittel für ORC-Anlagen und Lösemittel.

Zusätzlich wurden für die Anästhesie in Deutschland im Jahr 2018 ca. 180 Tonnen Hydrofluorether (HFE) eingesetzt (Warncke et al. 2020). Da sie bisher nicht unter das UStatG fallen, sind sie in Tabelle 7 nicht enthalten. In der EU F-Gas-Berichterstattung sind sie dagegen enthalten, werden jedoch aus Gründen der Vertraulichkeit nicht einzeln aufgeführt.

2.5.1.1 Verwendung ungesättigter halogenierter Kälte- und Treibmittel in Gemischen

Die in Tabelle 6 genannten HFKW, u- HFKW und u-HFCKW werden nicht nur als Einzelstoffe verwendet, sondern auch als Anteil von Kältemittel-Gemischen. So beziehen sich die Zahlen für die EU in Tabelle 6 auf Anwendungen von HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in Einzelstoffen und Gemischen. In der EU-Berichterstattung werden die Gemische nicht gesondert aufgeführt, sondern nach enthaltenen Stoffen getrennt berechnet. So werden beispielsweise 10 Tonnen des Gemisches R404A ihrem HFKW-Anteil gemäß aufgetrennt (44 % HFKW-125, 4 % HFKW-134a, 52 % HFKW-143a) und die einzelnen HFKW-Mengen (4,4 Tonnen HFKW-125, 0,4 Tonnen HFKW-134a, 5,2 Tonnen HFKW-143a) zu den als Einzelstoff berichteten Mengen addiert.

In Deutschland werden die HFKW, u-HFKW und u-HFCKW nur als Einzelstoffe substanzspezifisch berichtet, Gemische werden gesondert aufgeführt. Für Deutschland ist daher eine Quantifizierung des Anteils der Gemische an der Gesamtmenge möglich. Im Jahr 2016 betrug der Anteil der Gemische 23 % an der Gesamtmenge von 8.879 Tonnen HFKW und u-HFKW (Statistisches Bundesamt 2018). HFKW-32, HFKW-125 und HFKW-143a wurden fast ausschließlich in Gemischen eingesetzt und nur zu einem geringen Teil als Einzelstoff. Für HFKW-143a betrug der Einsatz als Einzelstoff beispielsweise nur 0,9 % Prozent. Dagegen werden beim HFKW-134a mehr als 90 % der Gesamtmenge als Einzelstoff verwendet.

Durch die in der EU gemäß der EU-F-Gas-Verordnung reduzierten marktverfügbaren Mengen von halogenierten Treibhausgasen und die anstehenden Verbote für Kältemittel mit hohem GWP sowie vor dem Hintergrund des Kigali-Beschlusses werden zunehmend Stoffe und Gemische mit geringeren Treibhauspotenzialen entwickelt und vermarktet. Zu ersetzen sind insbesondere die Kältemittel R404A (GWP 3.922), R407C (GWP 1.744) und R410A (GWP 2.088), die zusammen in Deutschland 81 % aller verwendeten Gemische ausmachen[51] (Statistisches Bundesamt 2018). Dieser Anteil ging im Jahr 2018 auf 59 % zurück[52] (Statistisches Bundesamt 2019), maßgeblich aufgrund des Rückgangs der Verwendung von R404A von 794 Tonnen in 2016 auf 412 Tonnen in 2018. Insgesamt ist die verwendete Menge an Gemischen in diesem Zeitraum in Deutschland jedoch um 208 Tonnen gestiegen. Grund hierfür ist insbesondere die zunehmende Verwendung neuerer Gemische mit niedrigerem GWP, allen voran R449A, der 2018 mit 441 Tonnen bereits einen Anteil von 19 % an allen verwendeten Gemischen in Deutschland hatte.

Tabelle 8 zeigt die HFKW und u-HFKW, die derzeit in relevanten Mengen in älteren und neueren Gemischen Verwendung finden. Die Auswahl dieser Stoffe beruht maßgeblich auf den Gemischen, die derzeit bereits kommerziell verfügbar sind oder sich gerade in der Testphase oder Zertifizierungsphase durch ASHRAE befinden (TEAP 2016) und bis März 2020 bekannt geworden sind.

---

51 R404A: 38 %, R407C: 21 %, R410A: 21 % (Summe ergibt nur 80 % aufgrund von Rundungsfehlern)

52 R404A: 18 %, R407C: 16 %, R410A: 25 %

Tabelle 8: Auflistung der HFKW und u-HFKW die aktuell in relevanten Mengen als Einzelstoff und in älteren und neueren Gemischen eingesetzt werden (Stand: März 2020).

	GWP	Stoffanteile
Ältere Gemische		
R404A	3.922	HFKW-125 (44 %), HFKW-134a (4 %), HFKW-143a (42 %)
R407C	1.744	HFKW-32 (23 %), HFKW-125 (25 %), HFKW-134a (52 %)
R410A	2.088	HFKW-32 (50 %), HFKW-125 (50 %)
Neuere Gemische		
R448A	1.387	HFKW-32 (26 %), HFKW-125 (26 %), HFKW-134a (21 %), u-HFKW-1234yf (20 %), u-HFKW-1234ze(E) (7 %)
R449A	1.397	HFKW-32 (24,3 %), HFKW-125 (24,7 %), HFKW-134a (25,7 %), u-HFKW-1234yf (25,3 %)
R450A	605	HFKW-134a (42 %), u-HFKW-1234ze(E) (58 %)
R452A	2.140	HFKW-32 (11 %), HFKW-125 (59 %), u-HFKW-1234yf (30 %)
R452B	698	HFKW-32 (67 %), HFKW-125 (7 %), u-HFKW-1234yf (26 %)
R454C	148	HFKW-32 (21,5 %), u-HFKW-1234yf (78,5 %)
R455A	148	HFKW-32 (21,5 %), u-HFKW-1234yf (75,5 %), CO_2 (3 %)
R466A	733	HFKW-32 (49 %), HFKW-125 (11,5 %), CF_3I (39,5 %)
R513A	631	HFKW-134a (44 %), u-HFKW-1234yf (56 %)
R514A	13	u-HFKW-1336mzz(Z) (74,7 %), HCKW-1130(E)[a] (25,3 %)

[a] Trans-1,2-Dichlorethen (CHCl=CHCl)

Neuere Gemische erzielen ein niedrigeres GWP häufig durch die Kombination von klassischen Kältemitteln mit hohem GWP[53] (z.B. HFKW-125 oder HFKW-134a) mit ungesättigten Verbindungen aus der Gruppe der u-HFKW und u-HFCKW. So hat beispielsweise die Mischung R449, die von Chemours als Ersatz für R404A vertrieben wird, ein GWP von 1.397, durch den niedrigen GWP des in der Mischung enthaltenen u-HFKW-1234yf. Honeywell bietet als Ersatz für R404A die Mischung R448 mit einem ähnlichen GWP von 1.387 an. Neben u-HFKW-1234yf ist hier zusätzlich noch eine kleinere Menge u-HFKW-1234ze(E) enthalten.

Obwohl R448 und R449 ein deutlich niedrigeres GWP als R404A haben, das sie ersetzen sollen, sind beide Gemische aufgrund ihres immer noch vergleichsweise hohen GWPs nur mittelfristig als Lösung anzusehen. Grund hierfür ist der relativ große Anteil (ca. die Hälfte des Gemisches) von HFKW-125 und HFKW-134a, die ein hohes GWP von 3.500 bzw. 1.430 haben. Um das GWP des Gemisches deutlich zu senken, müssten verstärkt ungesättigte HFKW zugemischt werden[54].

Die Zumischung von u-HFKW bringt jedoch Probleme mit sich. Zwar sinkt mit steigendem Anteil an ungesättigten Stoffen das GWP, da ungesättigte Stoffe aufgrund ihrer Doppelbindung atmosphärisch deutlich schneller abgebaut werden als gesättigte Stoffe (Hurley et al. 2008). Gleichzeitig erhöht sich jedoch die Brennbarkeit des Gemisches. Ältere Gemische sind in aller Regel als nicht brennbar und daher in der Sicherheitsklasse 1 nach den Normen ISO 817 (ISO 2014, 2017) und ASHRAE Standard 34

[53] In diesem Bericht wird der Einstufung des GWP durch das RTOC gefolgt (UNEP 2015): ultra-niedrig bis vernachlässigbar <30, sehr niedrig <100, niedrig <300, mittel 300-1000, hoch >1000, sehr hoch >3000, ultra-hoch >10.000

[54] Ein niedrigeres GWP eines Gemisches kann auch durch Beimengung von Kohlenwasserstoffen (z.B. Isobutan, R600a) geschehen. Diese Stoffe sind jedoch nicht halogeniert und liegen somit außerhalb des Fokus dieses Berichts.

(ASHRAE 2016, 2018) eingestuft. Neuere, u-HFKW-enthaltende Gemische mit einem niedrigen GWP kleiner 300 sind dagegen i.d.R. in der Klasse 2L (niedrigere Brennbarkeit mit niedrigerer Flammgeschwindigkeit, engl. „lower flammability with low flame speed")[55] eingestuft. Durch ihre Brennbarkeit ergeben sich beim Umgang mit den Kältemittel-Gemischen neue Herausforderungen, insbesondere für die Gewährleistung der Anlagensicherheit durch technisches Personal.

Um das Problem der Brennbarkeit zu beseitigen, gibt es Bestrebungen von Honeywell, ein neues Gemisch (R466A) auf den Markt zu bringen, das neben HFKW-125 und HFKW-32 auch Trifluoriodmethan (CF_3I, z.T. auch als Trifluorjodmethan, CF_3J, bezeichnet) enthält[56]. R466A wurde durch ASHRAE zertifiziert und in die Sicherheitsklasse 1 (nicht brennbar) eingestuft[57]. Grund dafür, dass R466A nicht brennbar ist, ist die Beimengung einer nicht unerheblichen Menge an CF_3I, das auch als Flammschutzmittel Verwendung findet (McCain & Macko 1999). CF_3I ist aufgrund seines ODP von 0,01 bis 0,02 in Annex II der europäischen Verordnung über Stoffe, die zum Abbau der Ozonschicht führen (EG Nr. 1005/2009), aufgeführt, so dass dessen Produktion, Import und Export berichtspflichtig sind. Inwieweit sich dieses Gemisch durchsetzen wird, bleibt abzuwarten. Denn neben dem ODP von CF_3I hat das Gemisch ein immer noch recht hohes GWP von 733[58]. Zudem gibt es vermutlich Gesundheitsrisiken wie Mutagenität[59,60], und möglicherweise weitere Probleme. So hat Honeywell bereits in der Zeit um 2007 versucht, CF_3I in einem Gemisch mit u-HFKW-1234yf unter dem Namen „Fluid H" marktreif zu entwickeln[61], was jedoch an Materialkompatibilitäts- und Stabilitätsproblemen scheiterte[62].

Nichtbrennbare Gemische mit kleinem GWP könnten auch durch Einsatz von chlorierten ungesättigten Verbindungen wie u-HFCKW erzeugt werden, hätten jedoch den Nachteil eines (kleinen) ODP. Bisher sind noch keine Gemische mit u-HFCKW auf dem Markt bekannt (Stand: März 2020).

2.5.1.2 Bestand von ungesättigten halogenierten Kälte- und Treibmitteln in Deutschland

In Deutschland werden u-HFKW seit dem Jahr 2012 eingesetzt: Zunächst vor allem als Treibmittel in der Schaumproduktion, in technischen Aerosolen und in der mobilen Klimatisierung von Pkw. Seit 2014/2015 erfolgt die Verwendung auch in Kältemittel-Gemischen für stationäre Anwendungen (Tabelle 9).

55 http://www.unep.fr/ozonaction/information/mmcfiles/7679-e-International_Standards_in_RAC.pdf (letzter Zugriff: 10.08.18)

56 https://www.coolingpost.com/world-news/secret-of-honeywells-new-refrigerant/ (letzter Zugriff: 10.08.18)

57 https://www.coolingpost.com/world-news/ashrae-confirms-r466a-as-non-flammable-a1/ (letzter Zugriff: 10.01.20)

58 https://www.coolingpost.com/world-news/secret-of-honeywells-new-refrigerant/ (letzter Zugriff: 10.08.18)

59 https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/24892 (letzter Zugriff: 10.08.18)

60 Einstufung Trifluoriodmethan: H341: Kann vermutlich genetische Defekte verursachen. (http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$vid=gestisdeu:sdbdeu$3.0, letzter Zugriff 10.09. 2018)

61 http://docplayer.net/15419428-Update-on-a-low-gwp-refrigerant-fluid-h.html (letzter Zugriff 10.09. 2018)

62 https://www.honeywell-refrigerants.com/europe/wp-content/uploads/2013/03/honeywell-solstice-yf-technical-bulletin.pdf (letzter Zugriff 10.09. 2018).

Tabelle 9: Bestand von u-HFKW-1234yf und u-HFKW-1234ze(E) als Einzelstoff und in Gemischen in verschiedenen Anwendungen seit dem Jahr 2012 in Deutschland in Tonnen (nur u-HFKW, ohne HFKW in Gemischen). Erhebung durch Öko-Recherche für das Umweltbundesamt. Abweichungen zu berichteten Daten möglich. Quellen: unveröffentlichte Daten aus Inventarerhebung & Warncke et al. (2017, 2020).

Anwendung	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
u-HFKW-1234yf							
Pkw-Klimaanlagen	9,3	58,2	15,6	33,9	1.284,6	2.986,9	4.715,3
Supermärkte (R448A, R449A)	-	-	2,1	10,2	37,7	136,3	271,7
Kühlfahrzeuge (R452A)	-	-	-	1,7	9,6	25,2	54,9
Summe	**9,3**	**58,2**	**17,7**	**45,8**	**1.331,9**	**3.148,4**	**5.041,9**
u-HFKW-1234ze(E)							
Supermärkte (R448A)	-	-	<0,1	0,2	2,1	9,1	18,9
Turboverdichter, XPS und technische Aerosole[63,64]	-	23,7	45,7	73,6	101,9	193,9	298,6
Summe	**-**	**23,7**	**45,7**	**73,8**	**104,0**	**203,0**	**317,5**
Gesamtverwendungsmenge	**9,3**	**81,9**	**63,4**	**119,6**	**1.435,9**	**3.351,4**	**5.359,4**

Aus Tabelle 9 geht hervor, dass der Bestand von u-HFKW-1234yf 2018 mehr als 25-Mal so hoch war wie im Jahr 2014. Diese Mengen wurden größtenteils für die Erst-Befüllung von Klimaanlagen bei der Pkw-Produktion in Deutschland verwendet. Die Verwendung in Pkw-Klimaanlagen weist auch für die Zukunft das höchste Wachstumspotential auf, zumal noch die Mengen zur Nachfüllung der Bestandsverluste der gesamten mit u-HFKW-1234yf ausgerüsteten Pkw-Flotte dazu kommen und langsam ansteigen. Es ist zu beachten, dass sich die Zahlen in Tabelle 9 auf den Bestand in einem spezifischen Jahr beziehen, jene in Tabelle 6 dagegen auf den Verbrauch während eines Jahres. Der Bestand ist die vorhandene Menge an Gas, die durch die vorangegangenen Jahre beeinflusst wird, beispielsweise in Form von gelagerten Mengen. Der Verbrauch ist nur die Menge, die in einem Jahr verwendet wurde und ist in der Regel kleiner als der Bestand des zugehörigen Jahres. Für u-HFKW-1234yf wurde in den Jahren 2016 und 2018 495 bzw. 1.920 Tonnen verwendet (Tabelle 6), der Bestand war mit 1.332 bzw. 5.042 Tonnen in diesen Jahren jedoch deutlich höher (Tabelle 9).

Der u-HFKW-1234ze(E) wies gegenüber u-HFKW-1234yf eine kleinere Verwendungsmenge auf (317,5 Tonnen), die maßgeblich für die Herstellung von XPS-Dämmstoffen verwendet wurde, die ein deutscher Produzent als Ersatz für HFKW-152a einsetzt. Auch hier findet mit Abweichungen eine stetige Zunahme der Verwendungsmenge über die Jahre statt.

Die Verwendung der u-HFKW in neueren Kältemittel-Gemischen (R448A, R449A und R452A) zeigte in den letzten Jahren ebenfalls einen moderaten Anstieg. Kältemittelgemische mit u-HFKW oder u-HFCKW spielten mit <4 % aller verwendeten Gemische im Jahr 2016 in Deutschland noch keine große Rolle (Statistisches Bundesamt 2018), während dieser Anteil in 2018 bereits auf mindestens

63 Bei technischen Aerosolen wird hier nicht der Bestand, sondern der Verbrauch für die Erstbefüllung angenommen, da die Substanzen während des Verbrauchs standardmäßig emittieren.

64 Aus Gründen der Vertraulichkeit sind diese Sektoren zusammengefasst.

19 %[65] gestiegen ist (Statistisches Bundesamt 2019). Die beiden Gemische R448A und R449A mit relativ hohem GWP von ca. 1.390 wurden ausschließlich für die Umrüstung bestehender R404A-Anlagen (GWP 3.922) eingesetzt.

2.5.2 Emissionen von halogenierten Kälte- und Treibmitteln

Die im vorherigen Kapitel 2.5.1 betrachteten Verwendungsmengen geben Aufschluss über die Anwendungen und die Art der halogenierten Kälte- und Treibmittel. Diese dienen als Grundlage zur Berechnung der Emissionen in die Atmosphäre, aus denen später Abbauprodukte entstehen.

Während des gesamten „Lebenswegs“ von mit halogenierten Kälte- und Treibmitteln befüllten Produkten – Produktion, Verwendung und Entsorgung – entstehen Emissionen, die in der Atmosphäre zur Schädigung der Ozonschicht und/oder zum Treibhauseffekt beitragen und dort schnellen oder langsamen Abbauprozessen ausgesetzt sind.

Die Emissionsanteile von Produktion (Befüllung), Verwendung (Bestand) und Entsorgung an den Gesamtemissionen unterscheiden sich voneinander je nach Anwendung erheblich und insbesondere danach, ob es sich um offene oder geschlossene Systeme handelt. Die höchsten Emissionen von Kältemitteln entstehen während der Verwendung (Tabelle 10). Die Bestandsemissionen haben bei Aerosolen einen Anteil von 99 % an den gesamten Emissionen. Die bei der Erstfüllung von Kälte- und Klimaanlagen auftretenden Emissionen tragen zu ca. 1 % der Emissionen bei. Bei der Herstellung von XPS-Dämmstoffen werden ca. 30 % der Treibmittel-Emissionen des gesamten Lebensweges freigesetzt und 35 % in der Nutzungsphase; bei PU-Schaumstoffen entstehen 10 % bei der Herstellung und 50 % aus der Nutzungsphase (1 % in jedem Jahr Lebensdauer). Unter der Annahme von 50 Jahren Lebensdauer von Schaum/ Dämmstoffen bleiben am Lebensende noch 35 % bis 40 % Treibmittel übrig, für die es bisher keine Rückgewinnung gibt.

Tabelle 10: Anteile der Emissionen aus den drei Phasen des „Lebenswegs“ an den Gesamtemissionen nach Anwendungen in der Berichterstattung für das UBA in Prozent für das Jahr 2015. Quelle: Warncke et al. (2016).

Anwendung	Herstellung/Befüllung	Bestand/Nutzphase	Entsorgung
Kälte-Klimaanlagen	1 %	90 %	9 %
PU-Schaumstoffe	10 %	50 %	40 %
XPS-Dämmstoffe	30 %	35 %	35 %
Aerosole	1 %	99 %	0 %

Die jährlich geschätzten Emissionen von HFKW aus allen Anwendungen betrugen im Jahr 2018 für Deutschland ca. 6.100 Tonnen (Warncke et al. 2020). Der überwiegende Teil, ca. 4.700 Tonnen (77 %), sind Kältemittelemissionen. Was die Emissionen von u-HFKW aus Kälte- und Klimaanwendungen in Deutschland betrifft, so liegen bis 2018 Daten für Deutschland (nicht für die EU) vor (Tabelle 11). (Stand: März 2020)

[65] Lediglich R449A wird vom Statistischen Bundesamt in seinem öffentlichen Bericht für 2018 genannt. Es gibt jedoch weitere u-HFKW-haltige Gemische (insbesondere R448A, R513A, R450A und R452A), deren Mengen nicht öffentlich verfügbar sind, die aber Expertenschätzungen nach sicher in 2018 in Deutschland Verwendung fanden. Der Anteil u-HFKW-haltiger Gemische dürfte sich in Deutschland eher auf ca. 25 % belaufen.

Entsorgungsemissionen für die mit u-HFKW-1234yf befüllten Fahrzeuge fallen bisher noch nicht an, da diese Fahrzeuge erst seit 2012 genutzt werden und daher noch nicht das Ende ihrer Lebensdauer erreicht haben.

Die Gesamtemissionen von u-HFKW-1234yf und u-HFKW-1234ze(E) waren im Jahr 2018 mit 597 Tonnen bereits mehr als 10-Mal so hoch wie noch im Jahr 2014 (Tabelle 11). Mit 514 Tonnen wurde im Jahr 2018 deutlich mehr u-HFKW-1234yf emittiert als u-HFKW-1234ze(E) mit 83 Tonnen. Der überwiegende Anteil der u-HFKW-1234yf-Emissionen stammte aus Pkw-Klimaanlagen (482 Tonnen, 94 %).

Tabelle 11: Gesamtemissionen von HFKW-1234yf und u-HFKW-1234ze(E) in stationären und mobilen Anwendungen in Deutschland in Tonnen für die Jahre 2012 bis 2018. -, keine Daten verfügbar. Quellen: Warncke et al. (2017, 2020).

	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
u-HFKW-1234yf							
Pkw-Klimaanlagen	0,9	5,8	15,7	33,9	131,4	311,0	482,3
Supermärkte (R448A + 449A)	-	<0,1	0,2	1,1	4,5	15,9	30,1
Kühlfahrzeuge (R452A)	-	-	-	<0,1	0,4	0,9	1,9
Gesamtemissionen	**0,9**	**5,9**	**15,9**	**35,1**	**136,3**	**327,8**	**514,3**
u-HFKW-1234ze(E)							
Supermärkte (R448A)	-	-	-	<0,1	0,2	0,9	1,7
Turboverdichter, XPS und technische Aerosole[a]	-	34,4	38,8	36,9	44,4	74,2	81,0
Gesamtmissionen	**-**	**34,4**	**38,8**	**37,0**	**44,6**	**75,1**	**82,7**
Gesamtemissionen von u-HFKW-1234yf und u-HFKW-1234ze(E)	**0,9**	**40,3**	**54,7**	**71,9**	**180,5**	**402,9**	**597,0**

[a] Aus Gründen der Vertraulichkeit sind diese Sektoren zusammengefasst.

2.5.3 Emissionen aus der Herstellung von u-HFKW-haltigen Produkten in Deutschland

Wie bereits in Kapitel 2.5.1 erläutert, fallen Emissionen nicht nur während der Verwendung eines Produktes an, sondern auch bei dessen Herstellung. Bei der Herstellung werden Substanzen entweder befüllt, als Teil des Endprodukts eingebracht (z.B. technische Aerosole) oder im Rahmen eines Testverfahrens aus dem Produkt entfernt (z.B. nach Dichtheitsprüfungen bei der Herstellung von Klimageräten). Selbst wenn alle Maßnahmen zur Vermeidung von Leckagen berücksichtigt werden, kann dennoch eine geringe Menge an Chemikalien freigesetzt werden. Diese Emissionen werden als Herstellungsemissionen bezeichnet.

In der Regel liegen die Emissionsfaktoren für die Herstellung von Massenprodukten wie Haushalts- und gewerblichen Kühl- und Gefriergeräten, Split-Klimaanlagen usw. unter 5 % (Schwarz et al. 2013). Allgemeine Schätzungen von Emissionsfaktoren für die Herstellung liegen im Bereich von 1-2 % pro Einheit.

Wie in Tabelle 12 deutlich wird, haben sich die Emissionen aus der Herstellung seit 2013 fast verdoppelt. Durch den starken Anstieg der Nutzung von u-HFKW-1234yf in Pkw-Klimaanlagen und die damit verbundene Befüllung werden die Emissionen aus diesem Bereich deutlich ansteigen. Die Emissionen

bei der Pkw-Herstellung werden mit 0,003 kg pro Fahrzeug als sehr niedrig angenommen, so dass trotz der hohen Menge an eingesetztem u-HFKW-1234yf die Gesamtherstellungsemissionen relativ gering sind. Gegensätzlich verhält es sich in der Schaumproduktion wo Herstellungsemissionen von 30 % entstehen, weshalb hier im Vergleich zur eingesetzten Menge sehr hohe Emissionen frei werden.

Tabelle 12: Emissionen von u-HFKW aus der Herstellung von u-HFKW-befüllten Geräten in den Jahren 2013 bis 2018 in Deutschland in Tonnen. Für das Jahr 2012 gab es keine Herstellungsemissionen für u-HFKW-1234yf, da Pkw mit u-HFKW-1234yf vor dem Jahr 2013 nach Deutschland importiert wurden aber noch keine inländische Produktion stattfand. -, keine Daten verfügbar. Quelle: Warncke et al. (2017, 2020).

Jahr	2013	2014	2015	2016	2017	2018
u-HFKW-1234yf						
Pkw-Klimaanlagen	<0,1	<0,1	<0,1	2,97	12,31	10,76
Supermärkte (R448A, 449A)	<0,1	<0,1	<0,1	0,3	1,2	1,6
Kühlfahrzeuge (R452A)	-	-	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Gesamtemissionen	**<0,1**	**<0,1**	**<0,1**	**3,3**	**13,6**	**12,5**
u-HFKW-1234ze(E)						
Supermärkte (R448A)	-	-	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
Turboverdichter, XPS und technische Aerosole[a]	34,2	38,1	34,4	41,6	56,6	56,7
Gesamtmissionen	**34,2**	**38,1**	**34,5**	**41,7**	**56,7**	**56,8**
Gesamtemissionen von u-HFKW-1234yf und u-HFKW-1234ze(E)	**34,3**	**38,2**	**34,6**	**45,0**	**70,3**	**69,3**

[a] Aus Gründen der Vertraulichkeit sind diese Sektoren zusammengefasst.

2.5.4 Nischenanwendungen von u-HFKW und u-HFCKW

Neben den Hauptanwendungen (Kälte- und Klimaanlagen, Treibmittel für PU- und XPS-Dämmstoffe etc.) ist der Einsatz von u-HFKW und u-HFCKW in vielen weiteren Nischenanwendungen möglich. Teilweise müssen dabei spezielle technische Anforderungen erfüllt werden. Die Abgrenzung zwischen Hauptanwendungsbieten und Nischenanwendungen ist fließend und daher nicht eindeutig definierbar.

Identifizierte Nischenanwendungen sind die Verwendung von u-HFKW und u-HFCKW als Treibgas in technischen und anderen Aerosolen in verschiedenen Sprays für die Kälte- und Druckluftindustrie, in Kosmetikprodukten, in Haushaltsprodukten oder auch für die Wartung von Druckausdehnungsgefäßen (für Heizungs- und Sonnenkollektoranlagen) (Tabelle 13). Derzeit werden vor allem u-HFKW-1234ze(E) sowie Gemische, die diese Substanz enthalten, eingesetzt.

Daten zu Verwendungsmengen liegen derzeit jedoch nicht vor. Anwendungsbeispiele - ohne Anspruch auf Vollständigkeit - sind in Tabelle 13 enthalten. Ob in näherer Zukunft noch weitere Anwendungen mit u-HFKW oder u-HFCKW zum Einsatz kommen werden, kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht beurteilt werden. Eine Auflistung der identifizierten Produktnamen ist in Tabelle A 3 in Anhang A.6 enthalten.

Tabelle 13: Anwendungsbeispiele für Nischenanwendungen von u-HFKW und u-HFCKW als Treibgase oder technische Gase.

Marktsegment	Kategorie	Substanz	Anwendungsbeispiele in Nischenanwendungen
Feinchemikalien	Aerosolformulierung (Treibgas) für technische Sprays für Industriezwecke (2 Treffer)	u-HFKW-1234ze Auch als Gemisch: u-HFKW-1234ze/HFKW-134a	Fehlersuche bei elektronischen Bauteilen sowie die Montage und Demontage von Passteilen (Leiterplatten und Halbleitern)
Technische Sprays für Industriezwecke	Kältespray (4 Treffer)	u-HFKW-1234ze, Konzentrationen bis zu 100 %	Fehlersuche bei elektronischen Bauteilen sowie die Montage und Demontage von Passteilen (Leiterplatten und Halbleitern)
Technische Sprays für Industriezwecke	Kühlspray (3 Treffer)	u-HFKW-1234ze	Testschaltkreisläufe, Abführen von Wärme beim Löten oder Entlöten
Technische Sprays für Industriezwecke	Druckluftspray (9 Treffer)	u-HFKW-1234ze	Präzisionsreiniger
Technische Sprays für Industriezwecke	Druckluftspray (9 Treffer)	u-HFKW-1234ze	Staubentfernung von elektronischen Bauteilen
Technische Sprays für Industriezwecke	Druckluftspray (9 Treffer)	u-HFKW-1234ze/ Dimethylether	Staubentfernung von elektronischen Bauteilen
Technische Sprays für Industriezwecke	Druckluftspray (9 Treffer)	u-HFKW-1234ze Jetzt wird als Ersatz für HFKW-134a, u-HFKW-1234ze allein oder u-HFKW-1234ze im Gemisch mit bis zu 10 % HFKW-134a verwendet.	Zur Überprüfung und Ergänzung des Druckpolsters bei Ausdehnungsgefäßen in der Heizungs- und Tanktechnik.
Sprays mit biologischen Wirkstoffen	Treibgas	u-HFKW-1234ze als Ersatz für HFKW-134a in Europa	Flugzeuginsektizid
Kosmetiksprays	Treibgas für Barrierespray (1 Treffer)	u-HFKW-1234ze	Hautschutzmittel
Kosmetiksprays	Treibgas für Haarschaumspray (1 Treffer)	u-HFKW-1234ze	Haarschaum

Es zeigt sich, dass die Anwendung als Treibgas für Sprays einen breiten Anwendungsbereich für u-HFKW und u-HFCKW darstellt, vor allem in Produkten, die bisher HFKW-134a enthielten.

Technische Sprays werden insbesondere in Gewerbe, Industrie und Handwerk verwendet und dienen zur Wartung, Pflege, Reparatur in der Bauwirtschaft, der Automobilindustrie, in Haushaltsprodukten

sowie anderen Industrien und im Handwerk. Der mengenmäßig größte Anteil entfällt auf die Kältesprays und Druckluftsprays.

Kältesprays mit verschiedenen Treibgasen und Gasgemischen werden zur Abkühlung auf den verschiedensten Materialoberflächen eingesetzt, bei der Fehlersuche (temperaturabhängig) bei elektronischen Bauteilen sowie für die Montage und Demontage von Passteilen. Problematisch kann dabei sein, dass es aufgrund der Inhaltsstoffe beim Sprühen zu elektrostatischer Aufladung kommen und sich das Aerosol entzünden kann. Aus diesem Grunde müssen Kältesprays, die an in Betrieb befindlicher Elektronik angewendet werden, eine Sicherheitsprüfung nach der Aerosolrichtlinie 75/324/EWG[66,67] nachweisen.

Druckluftsprays werden zur Entstaubung von Feinmechanik und elektronischen Bauteilen eingesetzt (Präzisionsreiniger). Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Nachfüllung von Membran-Druckausdehnungsgefäßen in Heizungen.

Ebenfalls werden Produkte für Haushalt, Körper- und Autopflege sowie Nahrungsmittel und Medikamente als Sprays angeboten.

HBFKW-1233xfB (2-BTP, $CF_3CBr=CH_2$, 2-Brom-3,3,3-Trifluorpropen)[68], das als Ersatzstoff für das in der Flugzeugindustrie weiterhin als Feuerlöschmittel verwendete Halon-1211 diskutiert wird, ist in der EU bislang nicht zum Einsatz gekommen.

Um spezifische Daten für Deutschland und der EU zum Einsatz in Prozessen bzw. zum Bestand von Erzeugnissen zu erhalten, wurden öffentlich verfügbare Statistiken herangezogen. Es liegen keine Informationen zu Produktionszahlen, zum Gehalt von u-HFKW und u-HFCKW in Erzeugnissen, zu resultierenden Abfallströmen und Recyclingprozessen und Angaben zu den Emissionen während der Abfallphase vor. Anhand der Suchtreffer laut Tabelle A 1 in Anhang A.2 lässt sich schlussfolgern, dass derzeit zur Verwendung in Aerosolen vermehrt u-HFKW-1234ze(E) eingesetzt wird.

Nach den bisher erfolgten Expertenbefragungen liegen keine Informationen darüber vor, wie hoch das Potential von u-HFKW und u-HFCKW als Treibmittel in Spraydosen ist. Eine Quantifizierung von Emissionen durch den Einsatz dieser Stoffe in Sprays konnte aufgrund des fehlenden Vorliegens von Produktionszahlen, Einsatzmengen und Konzentrationen daher nicht vorgenommen werden.

2.6 Zerstörung halogenierter Kälte- und Treibmittel

Die Zerstörung von halogenierten Treibhausgasen muss in der EU gemäß der EU F-Gas-Verordnung berichtet werden. Hierunter fallen seit 2007 alle FKW und HFKW, die in Annex I der Verordnung gelistet sind und seit 2014 auch die u-HFKW und u-HFCKW, die in Annex II gelistet sind. Die Zerstörung von F-Gasen nahm dabei bisher in fast allen Jahren seit 2008 stetig zu, verringerte sich jedoch im Jahr 2016 stark um etwas mehr als die Hälfte des Vorjahres, auf ca. 620 Tonnen und stieg dann bis 2018 wieder auf ca. 670 Tonnen an (EEA 2019). Mit 97 % hatten HFKW den mit Abstand größten Anteil an der zerstörten Menge fluorierter Gase in der EU in 2018.

Da die Serviceunternehmen oder Endkunden die Kältemittel zur Entsorgung nicht sortenrein, sondern als Gemische abgegeben hatten, konnte in der Vergangenheit eine Unterscheidung zwischen einzelnen

---

66 http://www.bmas.de/DE/Themen/Arbeitsschutz/Produktsicherheit/aerosolpackungen.html (letzter Zugriff: 28.03.2020)

67 http://www.bmas.de/SharedDocs/Downloads/DE/Thema-Arbeitsschutz/richtlinie-75-324-ewg.pdf;jsessionid=531C73A36911940883F45DAE684BF60C?__blob=publicationFile&v=1 (letzter Zugriff: 28.03.2020)

68 https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-03/documents/snap_action_factsheet.pdf (letzter Zugriff: 28.03.2020)

HFCKW und HFKW aus der Rücknahme gebrauchter Kältemittel nur selten erfolgen. Es ist aber zu vermuten, dass durch das Verbot der Verwendung von HFCKW-Frischware als Kältemittel seit 2010 und von HFCKW-Recyclingware seit 2015 in diesem Zeitraum auch höhere Mengen dieser Stoffe zur Zerstörung abgegeben worden sind.

Auch hat in den letzten Jahren durch die steigenden Preise für HFKW die Bedeutung von Recycling und Aufarbeitung von HFKW zugenommen[69], vor allem von Gemischen mit hohen Treibhauspotenzialen wie R404A, aber auch von HFKW-134a. Voraussetzung für das Recycling und eine effiziente Aufarbeitung ist die sortenreine Rückgewinnung der Kältemittel. Seit kurzem stehen etwas genauere Informationen über die rückgewonnenen Kältemittelmengen zur Aufarbeitung als auch zur Zerstörung zur Verfügung.

Mengenmäßig wichtigster Stoff, der in Europa zerstört wird, ist nach unserem heutigen Kenntnisstand der HFKW-23 (vgl. Kapitel 2.4). In der EU waren es 2018 ca. 50 % der zerstörten Menge, bezogen auf alle HFKW (EEA 2019). Die Zerstörung von HFKW-23 wird in der EU seit Jahren praktiziert und hat seit den 1990er Jahren zu stark verminderten Emissionen dieses HFKW geführt (Schwarz et al. 2011). Einige Anwendungen von HFKW-23 waren lange von Bedeutung[70], während HFKW-23 heute in Europa vorrangig noch als Nebenprodukt der HFCKW-22-Produktion anfällt[71]. Die EU-F-Gas-Verordnung (Artikel 7) fordert mittlerweile den Nachweis der Zerstörung von HFKW-23 aus Produktionsprozessen entsprechend der besten verfügbaren Techniken.

2.6.1 Unbeabsichtigte Zerstörung

Neben der gezielten Zerstörung halogenierter Kälte- und Treibmittel besteht auch die Möglichkeit einer unbeabsichtigten Zerstörung, beispielsweise bei Betriebs- oder Autounfällen, an heißen Oberflächen oder bei Bränden.

Nur Hexa- und Pentafluorpropene sind eindeutig nicht entflammbar. Die Tetrafluorpropene sind typischerweise an der Grenze zwischen Entflammbarkeit und Nichtentflammbarkeit (Lindley & Noakes 2010), außer z.B. u-HFKW-1234yf, der entflammbar ist. Der u-HFKW-1234yf hat laut Datenblatt eine Selbstentzündungstemperatur von 405 °C und einen Explosionsbereich von 6,2 bis 12,3 Volumen % (Honeywell Sicherheitsdatenblatt[72]). Für Transport und Lagerung auf der Basis des harmonisierten Einstufungsverfahrens ist u-HFKW-1234yf als extrem entzündbares Gas (Kategorie 1) eingestuft[73] (Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP)[74]).[75]

---

69 Quelle: Expertenbefragung mit TEGA - Technische Gase und Gasetechnik GmbH in den Jahren 2017 und 2018.

70 Beispielsweise als Feuerlöschmittel (vor allem als Ersatz von Halon-1301) und Ätzgas in der Halbleiterindustrie. Als Tieftemperatur-Kältemittel wird HFKW-23 in kleinen Mengen immer noch genutzt.

71 HFKW-23 fällt laut Experteninformation zu ca. 2 % als Nebenprodukt bei der Herstellung von HFCKW-22 an. Der größere Teil des HFKW-23 wird in der Anlage aufgefangen und zerstört. Ein kleinerer Teil der aufgefangenen Menge wird als Rohstoff verkauft. So dient HFKW-23 u.a. als Zwischenprodukt in der Herstellung von Bromtrifluormethan ($CBrF_3$, Halon 1301), das wiederum als Ausgangsprodukt für die Herstellung des Biozids Fipronil verwendet wird.

72 http://www51.honeywell.com/sm/lgwp-it/common/documents/msds-documents/FP_LGWP_IT_HFO-1234yf_it_MSDS.pdf (letzter Zugriff: 21.09.2018)

73 https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/15639 (letzter Zugriff: 21.09.2018)

74 https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:353:0001:1355:EN:PDF (letzter Zugriff: 21.09.2018)

75 Aufgrund einer formalen Änderung der CLP-Verordnung wird ab 17. Oktober 2020 die Einstufung von u-HFKW-1234yf „entzündbares Gas (Kategorie 1B)“ lauten (Verordnung (EU) 2019/521) https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32019R0521 (letzter Zugriff: 21.09.2018)

Das Thema der Brennbarkeit und die daraus resultierenden Reaktionsprodukte wurden insbesondere für **u-HFKW-1234yf** sehr intensiv diskutiert, seit es im Jahr 2007 als Kältemittel für Pkw-Klimaanlagen vorgeschlagen wurde. Mittlerweile wird u-HFKW-1234yf weltweit in Pkw-Klimaanlagen und in Gemischen als Ersatz für das nicht brennbare HFKW-134a eingesetzt. Das Kältemittel u-HFKW-1234yf stellt aufgrund seiner Brennbarkeit nicht nur eine zusätzliche Zündquelle im Crashbereich von Pkw dar, sondern auch in stationären Anlagen, beim Befüllen von Anlagen, in der Werkstatt und bei der Entsorgung. Eine diesbezügliche spezielle Brandursachenstatistik gibt es in Deutschland nicht.

Unter anderen prüfte auch die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) das Brandverhalten von u-HFKW-1234yf in anwendungsnahen Versuchen. Dabei zeigte sich, dass u-HFKW-1234yf in mehreren Szenarien und bei Temperaturen, wie sie im Pkw auftreten, entzündbar ist und dass sich bei einer Verbrennung und in Kontakt mit heißen Oberflächen gefährliche Mengen an Fluorwasserstoff (HF) bilden (BAM 2010, UBA 2010a).

Der Fahrzeughersteller Daimler AG führte im Jahr 2012 zur Absicherung des Kältemitteleinsatzes spezielle Versuche mit Pkw zum Brandverhalten von u-HFKW-1234yf durch. Diese bildeten den Kältemittelausstritt im Motorraum im realen Fahrbetrieb nach. Es zeigte sich, dass bereits nach Ausströmen geringer Mengen u-HFKW-1234yf bei heißem Motor eine Entflammung mit HF-Bildung entstehen und zum Fahrzeugbrand führen kann. Bei mehr als zwei Drittel der Versuche kam es zur Entflammung. Vergleichbare Tests mit HFKW-134a ergaben keine Entflammung (VDA 2012). In der Folge wurden bestimmte Modelle mit neu entwickelten Klimaanlagen mit dem nicht brennbaren Kältemittel Kohlendioxid (CO_2, R744) oder mit Löschvorrichtungen ausgerüstet. Als Grund gab Daimler das höhere Entflammungspotential von u-HFKW-1234yf gegenüber HFKW-134a an (Daimler 2015).

Das Kraftfahrt-Bundesamt (KBA) führte im Jahr 2013 in seiner Funktion als Marktüberwachungsbehörde orientierende Versuche an vier Pkw zur Entflammbarkeit des u-HFKW-1234yf und der damit verbundenen HF-Exposition in Autoklimaanlagen durch (KBA 2013). In den zur Bewertung der Produktsicherheit herangezogenen, aus Unfallsituationen abgeleiteten häufigen Fällen stellte das KBA hinsichtlich Entflammung und kritischer HF-Bildung keine ernste Gefahr fest. In Szenarien zur Absicherung der Ergebnisse hatte das KBA im Brandfall und beim Ausströmen von u-HFKW-1234yf bei heißem Motor ohne erkennbare Flammbildung gefährliche Mengen an Flusssäure (HF) gemessen. Weitere Untersuchungen wurden vom KBA dringend empfohlen. Die EU-Kommission folgte dieser Empfehlung nicht (European Commission Joint Research Centre 2014)[76].

Fluorwasserstoffsäure (auch Flusssäure genannt), die wässrige Lösung von Fluorwasserstoff, ist eine stark ätzende Säure (LMU 2018). Haut- oder Schleimhautverätzungen mit Fluorwasserstoffsäure verlaufen oft ohne Warnschmerz scheinbar harmlos, erst nach Stunden oder Tagen treten Schmerzen auf. Es bilden sich dann sehr schlecht heilende, schmerzhafte Geschwüre auf der Haut und den Schleimhäuten. Handtellergroße Verätzungen können bei nicht sofort eingeleiteter Hilfe den Tod herbeiführen. Einatmen von ca. 100 ppm HF über einen Zeitraum vom 30 bis 60 Minuten kann tödlich sein. Bereits eine Überschreitung der Einatmung von 95 ppm Fluorwasserstoff (HF) für eine Expositionszeit von 10 Minuten (Schweregrad AEGL-2[77]) führt zu irreversiblen Schäden für die menschliche Gesundheit. Einatmen von ca. 100 ppm HF über einen Zeitraum vom 30 bis 60 Minuten kann tödlich sein (LMU 2018).

Nach Untersuchungen von Feller et al. (2014) entsteht bei der Verbrennung von u-HFKW-1234yf nicht nur Fluorwasserstoff, sondern auch das giftige **Carbonylfluorid (COF_2)**. Carbonylfluorid reagiert mit Wasser sehr schnell zu Fluorwasserstoffsäure und CO_2. Diese Reaktion kann auch bei Inhalation von

[76] Eine kritische Wertung des Prozesses bei der EU ist von Seiten des Umweltbundesamtes erfolgt (UBA 2014).

[77] AEGL: „Acute exposure guideline levels“ (Störfallbeurteilungswert gemäß Störfallverordnung, 12. BImschV).

COF_2 an der feuchten Schleimhaut der Atemwege ablaufen, wobei die entstehende Flusssäure vom Körper resorbiert wird. Kontakt mit Haut, Augen oder Schleimhäuten führt zu starken Irritationen.[78] Das größte Gefährdungspotential besteht in der Aufnahme von Carbonylfluorid über Inhalation. Eine neuere Veröffentlichung von Januszkiewicz et al. (2018) berichtet über Kurzzeitinhalationstests mit Ratten und kommt zu dem Schluss, dass COF_2 noch wesentlich giftiger ist als Fluorwasserstoff und fast 45-mal tödlicher wirkt. Carbonylfluorid sollte daher in den Risikoanalysen zu u-HFKW-1234yf in Pkw-Klimaanlagen berücksichtigt werden.

Der **u-HFKW-1234ze(E)** ist ebenfalls entflammbar. In Sicherheitsdatenblättern wird u-HFKW-1234ze(E) zwar als nicht brennbar deklariert, dies gilt jedoch nur für Transport und Lagerung auf der Basis des global harmonisierten Einstufungsverfahrens (CLP 2008), wofür die Entflammbarkeit bei 20 °C getestet wird. Aber bereits ab etwa 30 °C hat u-HFKW-1234ze(E) eine Explosionsgrenze. Außerdem entsteht ab ca. 10 % Luftfeuchte schon bei 23 °C ein Explosionsbereich (Kondo et al. 2012). Für die Einstufung als Kältemittel nach der Norm ISO 817 gilt die höhere Bezugstemperatur von 60 °C (ISO 2014, 2017). Bei dieser Temperatur ist u-HFKW-1234ze(E) brennbar und das Kältemittel wird daher in die gleiche Sicherheitsgruppe A2L wie u-HFKW-1234yf eingestuft. Nach Schwabedissen et al. (2020) entsteht bei der Verbrennung von u-HFKW-1234ze(E), analog zu u-HFKW-1234yf, Carbonylfluorid und HF. Schwabedissen et al. (2020) bewerten den u-HFKW-1234ze(E) in Folge ihrer Studie als hochentzündliches Gas.

2.6.2 Entsorgung von Anlagen und Geräten

Wenn ein System ohne vorherige Rückgewinnung der Substanz außer Betrieb genommen wird, wird die Substanz emittiert. Auch bei der ordnungsgemäßen Entsorgung können Emissionen auftreten. Wenn das System evakuiert wird und das Kältemittel zurückgewonnen wird, bleiben kleine Kältemittelmengen im Öl und in den Rohrleitungen und werden dann freigesetzt.

Bisher gibt es in Deutschland noch keine Entsorgungsemissionen von u-HFKW bzw. u-HFCKW, da das Ende der Lebensdauer der hiermit befüllten Anlagen und Geräte noch nicht erreicht ist, Entsorgungsemissionen sind erst in einigen Jahren zu erwarten.

2.7 Atmosphärische Abbauprodukte halogenierter Kälte- und Treibmittel

2.7.1 Initiation des Abbaus

Die halogenierten Kälte- und Treibmittel sind entweder gesättigt (Gruppe der FCKW, HFCKW und HFKW), das heißt die Stoffe enthalten nur Kohlenstoff-Einfachbindungen, oder sie sind ungesättigt (Gruppe der u-HFKW und u-HFCKW), d.h. die Stoffe enthalten - meist eine - Kohlenstoff-Doppelbindung. Werden die Gase in die Atmosphäre emittiert, ergeben sich bei gesättigten und ungesättigten Gasen unterschiedliche Abbauwege und Abbauzeiten.[79]

Der atmosphärische Abbau von gesättigten teilhalogenierten organischen Substanzen (HFCKW und HFKW) wird in der Regel durch eine Abstraktions-Reaktion[80] mit OH-Radikalen initiiert (Abbildung 2). Dabei wird der Substanz ein Wasserstoffatom entzogen. Das entstehende Radikal reagiert mit Sauer-

[78] Eintrag zu Carbonylfluorid in der GESTIS-Stoffdatenbank: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/490953.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0 (letzter Zugriff: 24.08.2018)

[79] Der atmosphärische Abbau von FKW wird nicht diskutiert, da er nur sehr wenig untersucht ist (Burkholder et al. 2015) und FKW eine extrem lange Lebensdauer von mehr als 2.500 Jahren aufweisen (siehe Tabelle 1 in Kapitel 1.2).

[80] Eine Reaktion, die einer chemischen Verbindung ein Atom entzieht.

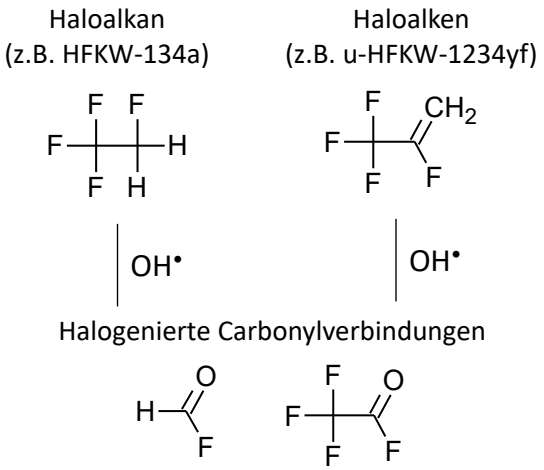
stoff aus der Luft und wird über weitere reaktive Zwischenschritte zu einer relativ stabilen halogenierten Carbonylverbindung[81] umgebaut (Calvert et al. 2008). Diese Abstraktionsreaktion kann auch mit Chlorradikalen erfolgen. Diese sind jedoch ca. 100-mal seltener in der Atmosphäre vorhanden als die OH-Radikale.

Für die ungesättigten teilhalogenierten Substanzen (u-HFKW und u-HFCKW) wird der Abbau zum größten Teil durch die Addition des OH-Radikals initiiert. Dabei entstehen in einem ersten Schritt ebenfalls Carbonylverbindungen. Auch bei den ungesättigten Substanzen ist die Addition eines Chlorradikals möglich. Diese Reaktion kann zu chlorierten Endprodukten führen, die eine längere Lebensdauer aufweisen als die ursprünglichen chlorfreien Substanzen (Burkholder et al. 2015). Wegen der sehr viel geringeren Konzentration des Cl-Radikals gegenüber dem OH-Radikal in der Atmosphäre dürfte diese Reaktion jedoch relativ unbedeutend sein.

Neben der den Abbau dominierenden Reaktion mit dem OH-Radikal können halogenierte Kälte- und Treibmittel auch über andere, anteilmäßig weniger bedeutende Wege abgebaut werden, die hier kurz dargestellt werden.

In der Stratosphäre kann der atmosphärische Abbau von HFCKW und HFKW UV-photolytisch initiiert werden (Burkholder et al. 2015). Ebenso ist ein Abbau über eine initiale Addition des Singulett-Sauerstoffs ($O(^1D)$) möglich, diese Reaktion ist für HFKW jedoch relativ bedeutungslos. Bei u-HFKW und u-HFCKW kann der Abbau in geringem Maße auch durch eine Addition von Ozon (O_3) oder eines Nitratradikals (NO_3) initiiert werden, wobei sich hier andere Zwischen- und Endprodukte ergeben können.

Abbildung 2: Der initiale Abbau von gesättigten HFCKW und HFKW (Haloalkanen, z.B. HFKW-134a) und ungesättigten HFKW und HFCKW (Haloalkenen, z.B. u-HFKW-1234yf) über Reaktion mit OH-Radikalen in der Atmosphäre mündet in halogenierten Carbonylverbindungen, z.B. Formylfluorid (HCFO) oder Trifluoracetylfluorid (TFF, CF_3CFO)



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche

[81] Carbonylgruppen sind Verbindungen in denen ein Kohlenstoffatom mit einem Sauerstoffatom über eine Doppelbindung verbunden ist.

2.7.2 Entstehung von Zwischenprodukten

Da der atmosphärische Abbau von halogenierten Kälte- und Treibmitteln in aller Regel, wie oben beschrieben, über eine OH-Radikal-initiierte Oxidation verläuft, wird im weiteren Verlauf nur dieser Abbaupfad näher beleuchtet. Für die in diesem Bericht untersuchten halogenierten Stoffe entstehen insbesondere folgende halogenierte Carbonylverbindungen als Zwischenprodukte (Wallington et al. 1994, Burkholder et al. 2015):

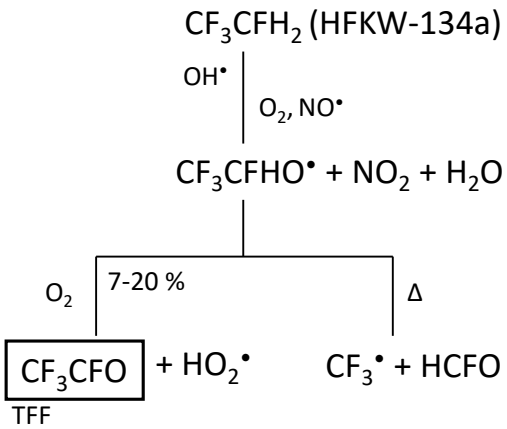
- Carbonylfluorid (CF_2O),
- Formylfluorid (HCFO),
- Chlorformylfluorid (CClFO),
- Trifluoracetaldehyd (CF_3CHO) und
- Trifluoracetylfluorid (**TFF**, CF_3CFO).

Von der Art der Zwischenprodukte hängt ab, welche Endprodukte beim atmosphärischen Abbau entstehen.

Im Folgenden ist für vier wichtige Stoffe - HFKW-134a, u-HFKW-1234yf, u-HFKW-1234ze(E) und u-HFCKW1233zd(E) - der atmosphärische Abbaupfad über eine OH-Radikal-initiierte Oxidation schematisch dargestellt.

Im Falle des HFKW-134a (Abbildung 3) entsteht bei der OH-initiierten Abstraktionsreaktion über die Reaktion mit Sauerstoff und in Gegenwart von NO das Alkoxyradikal (CF_3CFHO). Dieses zerfällt zum größten Teil thermisch und zum kleineren Teil (7-20 %, Wallington et al. 1996) bildet sich unter der Beteiligung von Sauerstoff das halogenierte Zwischenprodukt TFF.[82]

Abbildung 3: Vereinfachtes Abbauschema für die OH-initiierte Addition von HFKW-134a. Es entsteht zu 7-20 % Trifluoracetylfluorid (TFF, CF_3CFO).



Quelle: Verändert nach Wallington et al. (1992) und WMO (2010), eigene Darstellung, Öko-Recherche

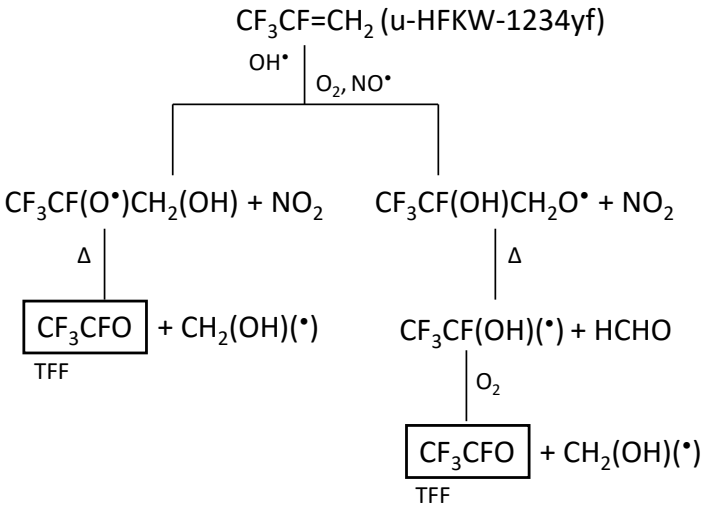
Im Gegensatz zu HFKW-134a kann die OH-Addition als initialer Schritt des atmosphärischen Abbaus bei halogenierten Propenen (u-HFKW-1234yf, u-HFKW-1234ze(E), u-HFCKW-1233zd(E)) entweder am ersten oder am zweiten Kohlenstoffatom erfolgen. Je nach angegriffenem Kohlenstoffatom führt

[82] Luecken et al. (2010) geben eine TFA-Ausbeute von „~21 %“ für HFKW-134a an, jedoch ohne Angabe eines Zitates und ohne eigene Messungen hierzu durchzuführen. Daher wird dieser Wert hier nicht aufgeführt, auch wenn er von anderen Autoren zitiert wurde (Solomon et al. 2016).

dies zur Bildung zweier unterschiedlicher radikalischer Verbindungen, die in der Atmosphäre weiter reagieren.

Beim u-HFKW-1234yf (Abbildung 4) erfolgt der weitere Abbau der radikalischen Verbindungen, als Folge der OH-Addition, über die Reaktion mit Sauerstoff und Stickstoffmonoxid-Radikalen mit anschließendem thermischem Zerfall zu 100 % zur Bildung von TFF als halogeniertes Zwischenprodukt (Hurley et al. 2008).

Abbildung 4: Abbauschema für die OH-initiierte Addition von u-HFKW-1234yf. Es entsteht ausschließlich Trifluoracetylfluorid (TFF, CF_3CFO).

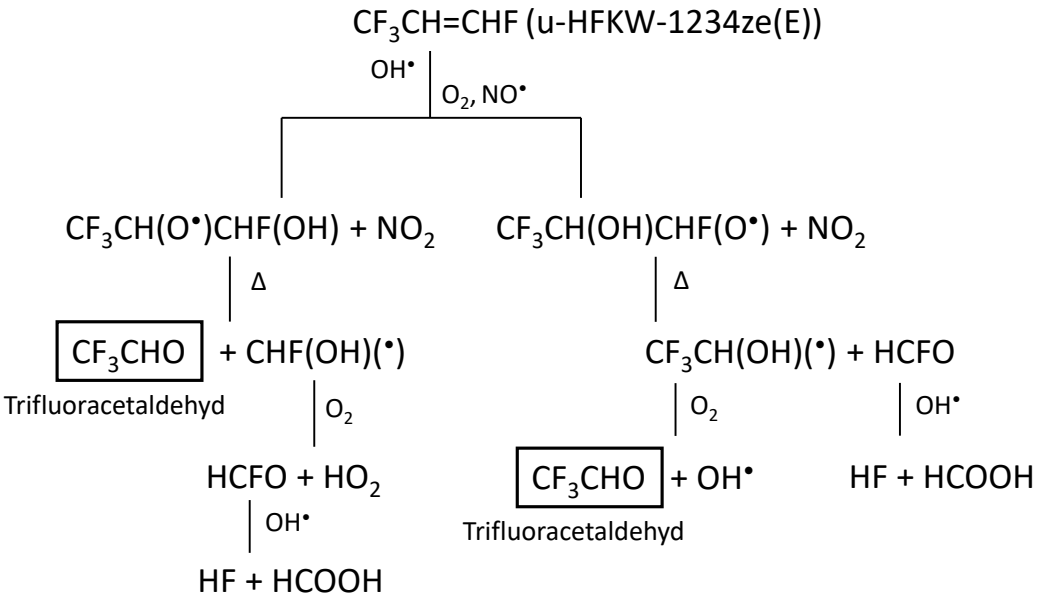


Quelle: Verändert nach Hurley et al. (2008), eigene Darstellung, Öko-Recherche

Der Abbau von u-HFKW-1234ze(E) (Abbildung 5) verhält sich initial sehr ähnlich zu dem von u-HFKW-1234yf (Abbildung 4). Dabei entstehen unterschiedliche radikalische Verbindungen, die jedoch kein TFF bilden, sondern thermisch zerfallen, bzw. thermisch zerfallen und mit Sauerstoff reagieren um schließlich Trifluoracetaldehyd (CF_3CHO) als halogeniertes Zwischenprodukt zu bilden (Javadi et al. 2008).[83]

[83] Nilsson et al. (2009) ermittelten für u-HFKW-1234ze(Z) (cis-$CF_3CH{=}CHF$) die gleichen Abbauprodukte wie für u-HFKW1234ze(E) (nämlich CF_3CHO und HCFO).

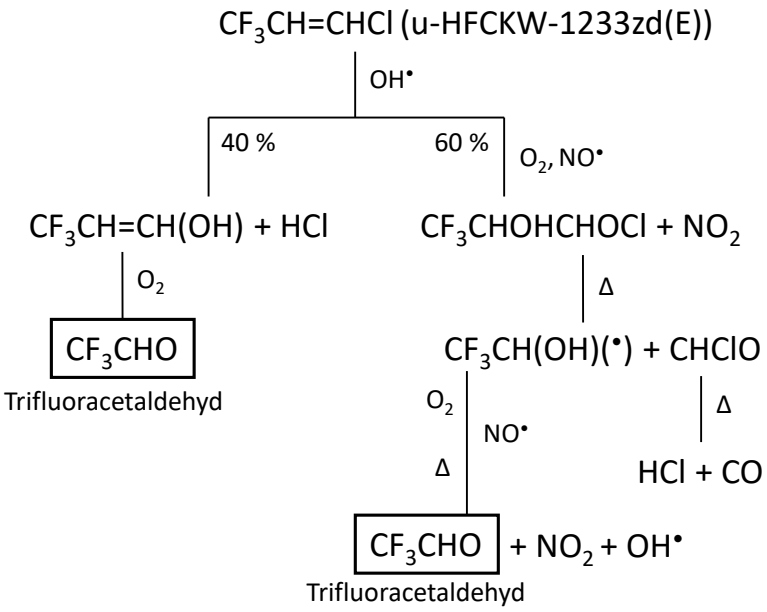
Abbildung 5: Abbauschema für die OH-initiierte Addition von u-HFKW-1234ze(E). Es entsteht unter anderem Trifluoracetaldehyd (CF_3CHO), jedoch kein Trifluoracetylfluorid (TFF, CF_3CFO).



Quelle: Verändert nach Javadi et al. (2008), eigene Darstellung, Öko-Recherche

In analoger Weise zu u-HFKW-1234ze(E), führt der Abbau von u-HFCKW-1233zd(E), unabhängig vom Ort der initialen OH-Addition, zur Bildung von Trifluoracetaldehyd als halogeniertem Zwischenprodukt (Abbildung 6). Aufgrund des gebundenen Chloratoms, entstehen neben Trifluoracetaldehyd jedoch auch chlorierte Verbindungen, die schließlich über die Reaktion mit OH-Radikalen zu Chlorwasserstoff (HCl) abgebaut werden (Burkholder et al. 2015).

Abbildung 6: Abbauschema für die OH-initiierte Addition von u-HFCKW-1233zd(E). Es entsteht unter anderem Trifluoracetaldehyd (CF_3CHO), jedoch kein Trifluoracetylfluorid (TFF, CF_3CFO).



Quelle: Verändert nach Sulbaek Andersen et al. (2018), eigene Darstellung, Öko-Recherche

2.7.3 Atmosphärischer Abbau der halogenierten Zwischenprodukte

Die verschiedenen halogenierten Zwischenprodukte werden schließlich über unterschiedliche Pfade weiter abgebaut. Abbildung 7 zeigt dies beispielhaft am Abbau von HFKW-134a und u-HFKW-1234yf.

Fluorwasserstoff (HF) ist für die untersuchten halogenierten Kälte- und Treibmittel stets eines der Endprodukte des atmosphärischen Abbaus. Daneben wird in einigen der Abbaupfade Trifluoressigsäure (TFA) gebildet.

Viele fluorierte Verbindungen werden über die Bildung des giftigen Carbonylfluorid (COF_2) oder über Formylfluorid (HCFO) als Zwischenprodukt abgebaut (Burkholder et al. 2015). Carbonylfluorid hydrolysiert zu CO_2 und Fluorwasserstoffsäure (Javadi et al. 2008), während Formylfluorid in der Atmosphäre relativ langsam mit OH-Radikalen zu FCO-Radikalen reagiert oder durch die wohl deutlich schnellere Reaktion mit Wasser zu HF und HCOOH hydrolysiert (Wallington & Hurley 1993).

Außerdem entsteht Fluorwasserstoff (HF) bei der Hydrolyse von Trifluoracetylfluorid (TFF). Auch beim photolytischen und thermischen Abbau von Trifluoracetaldehyd bildet sich HF. In wässriger Lösung liegt HF als Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure) vor, die akut toxisch und ätzend ist[84]. Wallington et al. (2015) schätzte den zusätzlichen Fluorideintrag durch den atmosphärischen Abbau von u-HFKW und u-HFCKW und die damit verbundene Ansäuerung des Niederschlags als vernachlässigbar ein. Wallington et al. (2015) gingen für die Berechnung des Fluorideintrags von einer jährlichen Emission von 100.000 Tonnen u-HFKW und u-HFCKW aus. Unter der Annahme einer empirischen Formel für die ungesättigten Halogenkohlenwasserstoffe von –CHX– (wobei X für Fluor oder Chlor stehen kann), einer homogenen Verteilung in der Atmosphäre und einer globalen Niederschlagsmenge von $4{,}9 \times 10^{17}$ L im Jahr, kommen die Autoren auf einen zusätzlichen Eintrag von HF bzw. HCl durch den Abbau von ungesättigten Halogenkohlenwasserstoffen in der Atmosphäre von 10^{-9} bis 10^{-8} mol/L. Bei Berücksichtigung der sehr wahrscheinlich inhomogenen Verteilung der ungesättigten Halogenkohlenwasserstoffe, bedingt durch die geringe Lebensdauer in der Atmosphäre, schätzen Wallington et a. (2015) regionale Konzentrationsspitzen von 10^{-8} bis 10^{-7} mol/L[85].

Die in diesem Bericht untersuchten halogenierten Treibhausgase bilden über Zwischenprodukte nach vollständigem Abbau in der Atmosphäre in eines der folgenden Endprodukte (Wallington et al. 1994, 2015, 2017, Newsted et al. 2002, Harnisch et al. 2004):

- Kohlendioxid (CO_2),
- Ameisensäure (HCOOH),
- Chlorwasserstoff (HCl),
- Fluorwasserstoff (HF) und
- **Trifluoressigsäure** (CF_3COOH, engl. „trifluoroacetic acid", **TFA**).

Mit Ausnahme von TFA und Ameisensäure sind die oben genannten möglichen atmosphärischen Abbauprodukte anorganische Stoffe, die als solche keine Persistenz aufweisen.[86] Ameisensäure zerfällt in

---

84 http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/520038.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0 (letzter Zugriff: 06.04.2020)

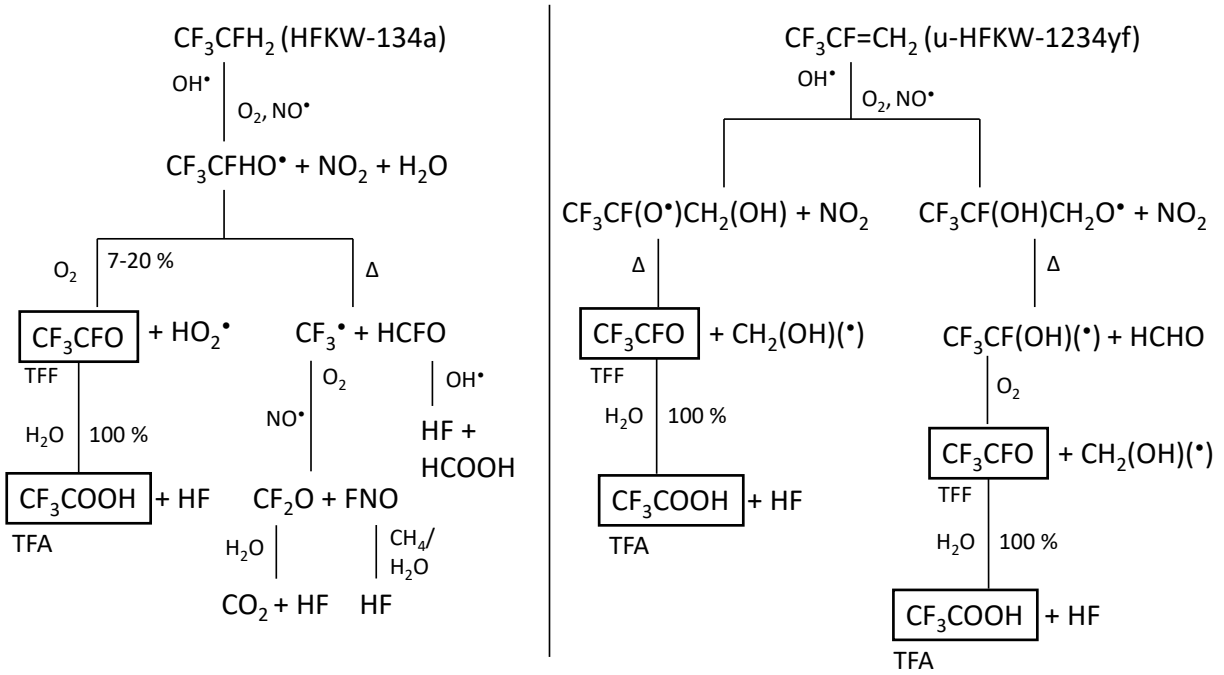
85 10^{-7} mol/L pro Jahr entsprechen bei Fluor mit einer Molmasse von 18,988 g/mol einer zusätzlichen Fluormenge pro Jahr von 0,0018988 mg/L. Zum Vergleich, die deutsche Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) gibt in Anlage 2 (zu § 6 Abs. 2 TrinkwV 2001 + Novellierung Nov. 2011) einen Grenzwert für Fluorid im Trinkwasser von 1,5 mg/L an.

86 Die Bezeichnung „persistent" wird nur für organische Stoffe verwendet; siehe auch Eintrag zu „Persistenz" in Römpp (1995).

Wasser zu CO_2 und H_2 und an der Luft zu CO und H_2O (Akiya & Savage 1998) und ist daher ebenfalls in der Umwelt nicht persistent.[87]

Ein Endprodukt des atmosphärischen Abbaus halogenierter Kälte- und Treibmittel ist die Trifluoressigsäure (TFA). Sie ist - im Gegensatz zu den oben genannten Abbauprodukten - in der Umwelt hochgradig persistent und zudem hoch mobil (Scheurer et al. 2017).[88]

Abbildung 7: Atmosphärischer Abbau von HFKW-134a (links) und u-HFKW-1234yf (rechts) über die fluorierten Zwischenprodukte Trifluoracetylfluorid (TFF, CF_3CFO), CF_3-Radikale und HCFO zu den terminalen fluorierten Abbauprodukten Trifluoressigsäure (TFA) und Fluorwasserstoff (HF). Die Abbauwege sind hier nur für die halogenierten Stoffe vollständig dargestellt.



Quelle: Daten aus Wallington & Hurley (1993), Wallington et al. (1994), Javadi et al. (2008) und Burkholder et al. (2015), eigene Darstellung, Öko-Recherche

87 Beim atmosphärischen Abbau durch die Reaktion mit NO-Radikalen (Stickstoffmonoxid) wird auch NO_2 (Stickstoffdioxid) erzeugt. NO_2 zerfällt wiederum photolytisch zu einem NO-Radikal und einem Sauerstoff-Radikal (Altenstedt & Pleijel 1998). Die so gebildeten Sauerstoff-Radikale reagieren schließlich mit Sauerstoff und bilden bodennahes Ozon. Dieser Reaktionsmechanismus ist ein Charakteristikum vieler kurzlebiger organischer Substanzen (sogenannter „volatile organic compounds“, kurz VOC), da nur diese aufgrund ihrer Kurzlebigkeit bodennah abgebaut werden. Entgegen seiner schützenden Wirkung in Form der Ozonschicht in der oberen Atmosphäre (Stratosphäre), stellt bodennahes Ozon in der unteren Atmosphäre (Troposphäre) als Reizgas u.a. eine Gesundheitsgefahr für Menschen dar. Daher wurden einige der wichtigsten u-HFKW auf ihr photochemisches Ozon-Bildungspotential (engl. „photochemical ozone creation potential“, kurz POCP) hin getestet. Grundsätzlich lässt sich sagen, dass u-HFKW zwar grundsätzlich ein deutlich höheres POCP als entsprechende analoge HFKW aufweisen, jedoch ein deutlich geringeres als entsprechende reine Kohlenwasserstoffe (Wallington et al. 2015). Eine Modellstudie zum vollständigen Austausch von HFKW-134a mit u-HFKW-1234yf in Autoklimaanlagen in den USA schätzte den Beitrag von u-HFKW-1234yf zum gebildeten bodennahen Ozon auf unter 0,01 % (Luecken et al. 2010). Im Folgenden wird nicht weiter auf die Thematik der bodennahen Ozonbildung durch halogenierte Treibhausgase eingegangen, da dieser Bericht den Schwerpunkt auf persistente Abbauprodukte halogenierter Kälte- und Treibmittel legt und Ozon kein solches Abbauprodukt ist.

88 TFA (CAS Nummer 76-05-1) ist eine unter der REACH-Verordnung registrierte Substanz, die der Klasse vPvM (engl. „very persistent in the environment and very mobile in the aquatic environment“, sehr persistent in der Umwelt und sehr mobil in der aquatischen Umwelt) zugeordnet wird (Arp & Hale 2019).

2.7.3.1 Bildung von Trifluoressigsäure (TFA) aus fluorierten Zwischenprodukten

Trifluoressigsäure (**TFA**, CF_3COOH) kann grundsätzlich aus verschiedenen Substanzklassen organischer Moleküle entstehen, wobei das Vorhandensein einer C-CF_3-Gruppe als Voraussetzung für das Potential zur TFA-Bildung angesehen wird. Viele ungesättigte HFKW und HFCKW sowie Hydrofluor- und Hydrochlorfluorether (HFE und HCFE) haben eine oder, im Fall von einigen HFE und HCFE, mehrere C-CF_3-Gruppen. Daher können alle diese Stoffe beim atmosphärischen Abbau zumindest potentiell TFA bilden. Für die in dieser Studie behandelten halogenierten Stoffe wird TFA maßgeblich durch Hydrolyse des Zwischenprodukts Trifluoracetylfluorid (**TFF**, CF_3CFO) gebildet (Burkholder et al. 2015). TFF wird nach Wallington et al. (1994) praktisch nur hydrolytisch abgebaut, mit der Begründung, dass die Reaktion mit OH-Radikalen und Photolyse zu langsam verläuft, um signifikant ins Gewicht zu fallen.

Im weniger wahrscheinlichen Fall einer initialen Reaktion halogenierter Kälte- und Treibmittel mit einem Cl-Radikal wird als Zwischenprodukt Trifluoracetylchlorid (**TFAC**, CF_3CClO) gebildet. TFAC entsteht auch beim OH-initiierten Abbau chlorierter Stoffe, wie beispielsweise HFCKW-123 (Kotamarthi et al. 1998), nicht jedoch beim OH-initiierten Abbau des u-HFCKW-1233zd (siehe Abbildung 6). Der weitere Abbau von TFAC kann potentiell zur TFA-Bildung in der Atmosphäre beitragen, wobei TFAC nicht mit OH-Radikalen reagiert, sondern nur photolytisch oder hydrolytisch abgebaut wird (Wallington et al. 1994). Der hydrolytische Abbau von TFAC endet ausschließlich in der Bildung von TFA und steht in Konkurrenz zum photolytischen Abbau, bei dem kein TFA entsteht. Kotamarthi et al. (1998) gehen davon aus, dass 93,9 % des TFAC hydrolytisch zu TFA reagieren, während nur 2,6 % photolytisch abgebaut werden (die übrigen 3,5 % werden trockener Deposition in Ozeanen und auf Oberflächen zugeordnet). Die Photolyse ergibt CF_3, CO und Cl, als auch Spuren von CF_3Cl (FCKW-13). Letzteres Molekül ist langlebig und kann als solches die Stratosphäre erreichen, in die es auch Chlor transportiert. Aufgrund der geringen Mengen gehen Wallington et al. (1994) nicht von einer signifikanten ozonschichtschädigenden Wirkung aus.

2.7.3.2 Entstehung von TFA aus dem Zwischenprodukt Trifluoracetaldehyd

Weiterhin kann TFA über das Zwischenprodukt **Trifluoracetaldehyd (CF_3CHO)** entstehen. Dieser Abbaupfad ist deutlich komplizierter als die beiden oben genannten, könnte aber eine wichtige Rolle für den Gesamteintrag von TFA spielen, da viele halogenierte Kälte- und Treibmittel Trifluoracetaldehyd als Zwischenprodukt des atmosphärischen Abbaus bilden. Die Literatur behandelt die TFA Bildung aus Trifluoracetaldehyd immer noch kontrovers, daher wird im Folgenden näher auf den Bildungsweg über das Zwischenprodukt Trifluoracetaldehyd (CF_3CHO) eingegangen.

Der atmosphärische Abbau von Trifluoracetaldehyd kann über drei in Konkurrenz stehende Reaktionen stattfinden (Calvert et al. (2008), Abbildung 8):

a) die OH-initiierte Abstraktionsreaktion[89],
b) Hydrolyse oder
c) Photolyse.

Im Abbaupfad über einen OH-Radikal-Angriff (a) entsteht in einem primären Reaktionsschritt CF_3CO (Hurley et al. 2006). CF_3CO reagiert schließlich fast vollständig zu CF_3COO_2 (99 % bei einer Atmosphäre Luft und 298 K). CF_3COO_2 kann wiederum mit NO, NO_2 und HO_2-Radikalen reagieren (Calvert et al. 2008). Die Reaktion mit NO erzeugt CF_3COO-Radikale, die über die Bildung von CF_3-Radikalen schließlich CO_2 und HF ergeben. Dagegen führt die Reaktion mit NO_2 lediglich zur Neubildung von

[89] Grundsätzlich ist auch ein Abbau über die Reaktion mit Chlor-Radikalen möglich. Auf diese wird jedoch im Rahmen dieses Berichtes nicht weiter eingegangen.

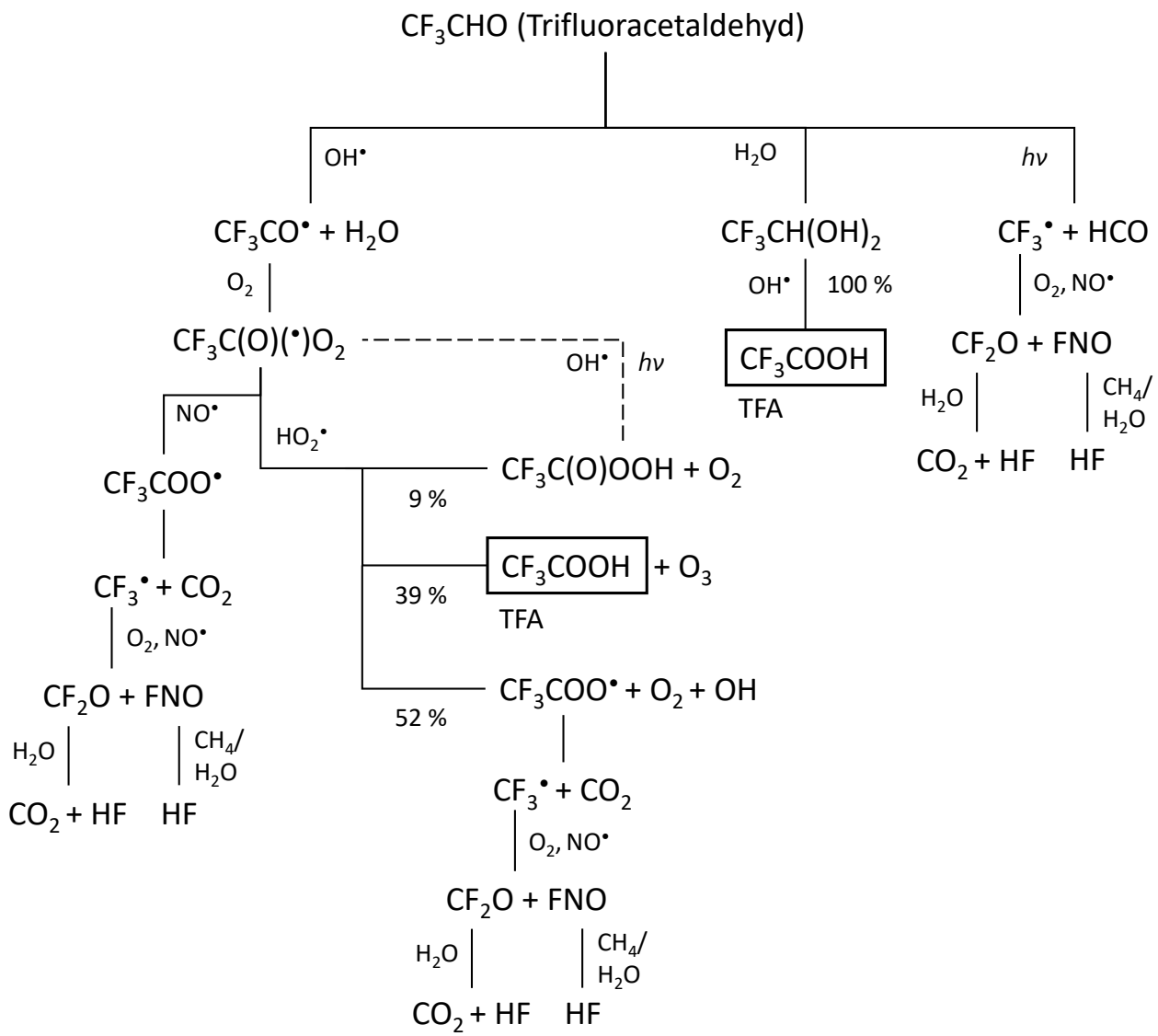
CF_3COO_2-Radikalen und NO_2. Die Reaktion mit HO_2-Radikalen kann über drei Wege verlaufen (Hurley et al. 2006):

Über die Hälfte der CF_3COO_2-Radikale (52 % bei 298 K und 700 Torr Luftdruck), die mit HO_2-Radikalen reagiert, wird dabei zu CF_3COO-Radikalen umgesetzt. Ein kleinerer Teil (39 %) wird zu TFA umgesetzt, während CF_3COOOH nur zu einem geringen Prozentsatz entsteht (9 %). CF_3COOOH reagiert wahrscheinlich über Photolyse und Reaktion mit OH-Radikalen weiter zu verschiedenen CF_3COO_x-Radikalen (Calvert et al. 2008).

Die Hydrolyse von Trifluoracetaldehyd (b) führt zur vollständigen Bildung von TFA. Hierbei wird durch die Reaktion mit Wasser erst das Hydrat $CF_3CF(OH)_2$ gebildet, welches durch Oxidation praktisch vollständig zu TFA umgesetzt wird (Sulbaek Andersen et al. 2006).

Die Photolyse von Trifluoracetaldehyd (c) führt nicht zur Bildung von TFA, sondern zu CF_3- und HCO-Radikalen (Chiappero et al. 2006).

Abbildung 8: Atmosphärischer Abbaupfad des Trifluoracetaldehyd (CF_3CHO) über eine OH-initiierte Abstraktionsreaktion ($OH^•$), Hydrolyse (H_2O) und Photolyse (*hv*).



Quelle: Daten aus Wallington et al. (1994), Sellevåg et al. (2004a, 2005), Sulbaek Andersen et al. (2006), Chiappero et al. (2006), Hurley et al. (2006), Javadi et al. (2008) und Calvert et al. (2008), eigene Darstellung, Öko-Recherche

Entscheidend für die Bildung von TFA bei Substanzen, die als Zwischenprodukt Trifluoracetaldehyd bilden, ist die Konkurrenz der Reaktionen (a-c) beim atmosphärischen Abbau von Trifluoracetaldehyd. Läuft der Abbau primär über Photolyse, kommt es nicht zur TFA-Bildung. Läuft der Abbau jedoch über einen anderen Weg, kann zu einem gewissen Prozentsatz TFA entstehen. Die atmosphärische Lebensdauer von Trifluoracetaldehyd beeinflusst, welcher Abbauweg eingeschlagen wird. In der wissenschaftlichen Literatur sind hierzu verschiedene Ergebnisse veröffentlicht.

Für den **OH-initiierten Abbau** (a) wird eine atmosphärische Lebensdauer von ca. 26 Tagen angenommen. Diese wurde von Sellevåg et al. (2004a) bestimmt und von anderen einschlägigen Autoren herangezogen (Chiappero et al. 2006). Schätzungen anderer Autoren weichen mit 24 Tagen nicht weit davon ab (Scollard et al. 1993).

Ein **hydrolytischer Abbau** (b) wird wahrscheinlich maßgeblich durch die Zeit beeinflusst, die verstreicht, bis Trifluoracetaldehyd mit Wasseroberflächen in Kontakt kommt (Chiappero et al. 2006).

Für Trifluoracetylfluorid (TFF) und Trifluoracetylchlorid (TFAC) wurden Messungen und Berechnungen zur troposphärischen Lebensdauer bei Hydrolyse durchgeführt (DeBruyn et al. 1995) und darin enthaltene Zitate). Während DeBruyn et al. (1995) 2 bis 10 Tage für TFAC und 0,5 bis 3 Tage für TFF ermittelten, haben andere Autoren deutlich kürzere Zeiten von ca. 0,06 bzw. ca. 0,05 Tage für troposphärische Lebensdauer bei Hydrolyse für TFAC bzw. TFF bestimmt. DeBruyn et al. (1995) weisen jedoch darauf hin, dass troposphärische Lebensdauern von unter 5 Tagen nicht ohne weiteres berechnet werden können, da hier Wolkenbildungswahrscheinlichkeiten in die Berechnung mit einbezogen werden müssen. Daher gehen DeBruyn et al. (1995) von einer unteren Grenze der Lebensdauer von 5 bis 10 Tagen aus. In ähnlicher Weise geben Wallington et al. (1994) 5 Tage als untere Grenze der Lebensdauer bei Hydrolyse an. Dies begründen sie mit Transportlimitationen, also die Zeit, die für den Transport von Material in Wolken benötigt wird.

Hinsichtlich der **Photolyse** (c) gibt es mehrere Studien, die zum Teil zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen gekommen sind. Diese Studien bestimmen die Quantenausbeute des Photonen-induzierten Abbauprozesses von Trifluoracetaldehyd, die angibt, wie wahrscheinlich ein Trifluoracetaldehyd-Molekül durch ein absorbiertes Photon gespalten wird. Sehr verkürzt gilt: Je höher die Quantenausbeute, desto kürzer ist die atmosphärische Lebensdauer eines Moleküls bei photolytischem Abbau[90]. Dodd & Smith (1957) bestimmten bei einer Wellenlänge des Lichts von 313 nm eine Quantenausbeute von 0,12. Chiappero et al. (2006) kamen bei 308 nm auf eine sehr ähnliche Quantenausbeute von 0,17. Eine Studie von Sellevåg et al. (2004a) ergab dagegen im Bereich von 290 bis 400 nm eine Ausbeute von unter 0,02.

Entsprechend interpretieren die Autoren die Relevanz der Photolyse beim atmosphärischen Abbau von Trifluoracetaldehyd unterschiedlich. Während Sellevåg et al. (2004a) den OH-initiierten Abbau und die Photolyse, aufgrund der sehr ähnlichen atmosphärischen Lebensdauer von ca. 26 Tagen für OH und mehr als 27 Tagen für Photolyse, als ungefähr gleich häufig betrachten, werten Chiappero et al.

---

[90] Trifluoracetaldehyd kann über zwei Wege photolytisch gespalten werden. Einmal kann die Photolyse CF_3CHO zu (i) CF_3-Radikalen und HCO spalten, es besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass durch die photolytische Spaltung (ii) CF_3H und CO entstehen (Chiappero et al. 2006). Die Wellenlänge der Photonen entscheidet dabei maßgeblich, welche Art der Spaltung stattfindet. So spielt bei einer Wellenlänge des Lichts von 313 nm Reaktion (i) wahrscheinlich keine bedeutende Rolle (Dodd & Smith 1957, Pearce & Whytock 1971), bei 254 nm jedoch schon (Chiappero et al. 2006). Reaktion (ii) ist bei 308 nm und 313 nm wahrscheinlich die dominante Reaktion (Dodd & Smith 1957, Chiappero et al. 2006). Da CF_3CHO im Bereich um 300 nm die größte Absorptionswahrscheinlichkeit (Wahrscheinlichkeit eines CF_3CHO-Moleküls ein Photon dieser Wellenlänge zu absorbieren) aufweist (Sellevåg et al. 2004a, Chiappero et al. 2006, Calvert et al. 2008), werden im Folgenden im Text nur die Ergebnisse für Reaktion (i) beschrieben,

(2006) die Photolyse als den dominanten Abbauweg für Trifluoracetaldehyd.[91] Ausgehend von Vergleichen mit anderen Studien und einer Folgestudie von Sellevåg et al. (2005), in der die Autoren aufgrund eigener Berechnungen zu dem Ergebnis kommen, dass Trifluoracetaldehyd eine relativ niedrige Schwelle für den photolytischen Abbau haben sollte, gehen Chiappero et al. (2006) von einem Fehler in den Messungen von Sellevåg et al. (2004a) aus.

Entsprechend gehen einige Autoren, die teilweise auch an der Studie von Chiappero et al. (2006) beteiligt waren, in weiteren Untersuchungen davon aus, dass Trifluoracetaldehyd nicht zur Bildung von TFA in der Atmosphäre beiträgt. Dabei wird beispielsweise von Sulbaek Andersen et al. (2012a) von einer atmosphärischen Lebensdauer bei Photolyse von unter 2 Tagen ausgegangen, wobei auf Chiappero et al. (2006) verwiesen wird. Interessanterweise wird in Chiappero et al. (2006) eine Lebensdauer von unter 2 Tagen für Trifluoracetaldehyd nie explizit erwähnt. Lediglich auf einer Abbildung (Figure 11 in Chiappero et al. (2006)) wird für Trifluoracetaldehyd eine minimale Lebensdauer mit Bezug auf die Photolyse von knapp über 2 Tagen in ca. 10,75 km Höhe präsentiert[92]. Da allerdings für drei andere Substanzen, die in der Studie von Chiappero et al. (2006) ebenfalls untersucht wurden, tatsächlich eine Lebensdauer von <2 Tagen angegeben wird, kann davon ausgegangen werden, dass andere Autoren dies fälschlicherweise für Trifluoracetaldehyd übernommen haben. Wallington et al. (2015) geben für die Photolyse von Trifluoracetaldehyd ebenfalls unter 2 Tage an, wobei hier auf Sulbaek Andersen et al. (2004) verwiesen wird. Da sich diese Information in der angegebenen Quelle jedoch nicht findet[93], kann davon ausgegangen werden, dass ein entsprechendes Zitat fehlt und auch hier die Information fälschlich aus Chiappero et al. (2006) übernommen wurde.

Chiappero et al. (2006) räumen zudem ein, dass ihre Ergebnisse auf einer Berechnung beruhen, die eine Wellenlängen-unabhängige Quantenausbeute zugrunde legen. Laut den Autoren sollte diese Abhängigkeit jedoch in der Berechnung berücksichtigt werden, da sie der Realität entspricht. Da hierzu jedoch keine Daten für Trifluoracetaldehyd zur Verfügung standen, wurden die Ergebnisse der Berechnung nachträglich, ausgehend von der Wellenlängenabhängigkeit von CH_3CHO als Näherungswert, linear korrigiert. Als Ergebnis dieser Korrektur kamen die Autoren auf eine ca. 2,8-fach niedrigere Photolyserate. Die Annahme, dass Trifluoracetaldehyd photolytisch in weniger als zwei Tagen abgebaut wird lässt sich daher anhand von Chiappero et al. (2006) nicht belegen.

In Anlehnung an die Untersuchungen von Chiappero et al. (2006) haben Calvert et al. (2008) ebenfalls die Photolyse von Trifluoracetaldehyd betrachtet. Da auch hier keine Daten zur Wellenlängenabhängigkeit für Trifluoracetaldehyd zur Verfügung standen, schätzen Calvert et al. (2008) auf Basis von Berechnungen anhand der Quantenausbeute von 0,17 aus Chiappero et al. (2006) die photochemische Lebensdauer von Trifluoracetaldehyd bei direkt einfallendem Sonnenlicht in der unteren Troposphäre auf ungefähr 19 Stunden.

Dies hat weitreichende Konsequenzen zur Einschätzung der TFA-Bildungsrate von ungesättigten HFKW, wie sie in den Berichten der „World Meteorological Organization“ (WMO) für das Jahr 2010 und 2014 dargelegt ist. In ihren Berichten zur wissenschaftlichen Einschätzung des Ozonabbaus gingen die Autoren für Stoffe, die als Zwischenprodukt Trifluoracetaldehyd bilden, von einer TFA-Bildungsrate von unter 10 % aus (WMO 2010), es wird jedoch nicht genau erklärt wie dieser Schätzwert ermittelt wurde.[94] Im nachfolgenden WMO-Bericht wurde diese Einschätzung revidiert und es wird

---

91 Die Studie von Chiappero et al. (2006) wurde ausschließlich von E.I. duPont de Nemours finanziert.

92 Calvert et al. (2008) zitieren hier sehr präzise eine Lebensdauer von 2,1 bzw. 5,7 Tagen in 0 bzw. 11,7 km Höhe.

93 Sulbaek Andersen et al. (2004b) geben zudem in einer späteren Publikation aus dem gleichen Jahr noch mit Verweis auf Sellevåg et al. (2004a) eine Lebensdauer von Trifluoracetaldehyd bei Photolyse von mehr als 27 Tagen an.

94 Interessanterweise geben Solomon et al. (Solomon et al. 2016) mit Verweis auf Javadi et al. (2008) für u-HFKW-1234ze(E) eine TFA-Ausbeute von <10 % an. Diese Aussage ist in Javadi et al. (2008) jedoch nicht auffindbar.

von keinerlei TFA-Bildung bei Stoffen ausgegangen, die als Zwischenprodukt Trifluoracetaldehyd bilden (WMO 2014). Im WMO-Bericht aus dem Jahr 2018 wird auf die Thematik des Zwischenproduktes schließlich vollständig verzichtet (WMO 2018). Es wird jedoch nicht explizit erwähnt, dass Stoffe die Trifluoracetaldehyd als Zwischenprodukt bilden nicht zu TFA abgebaut werden können.

Ginge man davon aus, dass die Photolyse der Hauptabbauweg für Trifluoracetaldehyd in der Atmosphäre wäre und Radikal-Angriffe und Hydrolyse keinerlei Rolle spielen würden, trüge die Trifluoracetaldehyd nicht zur Bildung von TFA in der Atmosphäre bei. Dieser Argumentation folgt offenbar der Bericht der WMO aus dem Jahr 2014 (WMO 2014). Es kann aber davon ausgegangen werden, dass zumindest Teile des Trifluoracetaldehyds, wenn schon nicht durch Radikal-Angriffe, dann aber durch Hydrolyse abgebaut werden. So wird Trifluoracetaldehyd unter natürlichen Bedingungen in der Atmosphäre eine gewisse Luftfeuchte auffinden und dabei über die Aufnahme eines Wassermoleküls das stabile Aldehydhydrat $CF_3CH(OH)_2$ bilden[95]. Auch Sulbaek Andersen et al. (2006) gehen davon aus, dass Hydratisierung ein wichtiger atmosphärischer Abbaupfad für Trifluoracetaldehyd sein könnte. Das Aldehydhydrat wird wiederum praktisch vollständig zu TFA oxidiert (Sulbaek Andersen et al. 2006, Calvert et al. 2008).

Ausgehend von der oben ausgeführten Datenlage werden im Rahmen dieser Studie die TFA-Bildungspotentiale von Stoffen, die als Zwischenprodukt Trifluoracetaldehyd bilden, nicht generell als Null angenommen. Stattdessen wird die TFA-Ausbeute im Rahmen der im Ozonbericht der WMO aus dem Jahr 2010 (WMO 2010) angegeben Spannbreite berechnet, wobei von einer möglichen TFA-Bildungsrate von bis zu 10 % ausgegangen wird. Diese Bildungsrate könnte jedoch auch höher sein. Das Fehlen von eindeutigen Angaben in der Literatur verhindert eine genauere Abschätzung der TFA-Bildungsrate.

2.7.4 Stoffspezifische TFA-Bildungsraten

Für die Ermittlung von TFA-Bildungsraten der betrachteten Stoffe muss der gesamte Abbaupfad, vom halogenierten Ausgangsstoff, über die fluorierten Zwischenprodukte bis hin zum Abbauendprodukt, betrachtet und, sofern möglich, quantifiziert werden. Entscheidend für die TFA-Ausbeute eines Stoffes sind dabei

- die Rate der Bildung fluorierter Zwischenprodukte, die weiter zu TFA umgesetzt werden können und
- die Rate der Umsetzung dieser Zwischenprodukte zu TFA.

Punkt 2, die Rate der Umsetzung der Zwischenprodukte zu TFA, wurde im Kapitel 2.7.3 detailliert dargestellt. Es kann bei Bildung von Trifluoracetylfluorid (TFF) und Trifluoracetylchlorid (TFAC) von einer praktisch vollständigen Umsetzung zu TFA ausgegangen werden. Für Trifluoracetaldehyd nehmen wir dagegen eine Umsetzungsrate bis zu 10 % an.

Entscheidend ist nun Punkt 1: die Bildungsrate der Zwischenprodukte. Zur Identität der Zwischenprodukte des atmosphärischen Abbaus vieler halogenierter Treibhausgase liegen Daten aus verschiedenen wissenschaftlichen Studien vor, die in dem umfassenden Übersichtsartikel von Burkholder et al. (2015) zusammengestellt sind. Zu welchem Anteil diese Zwischenprodukte entstehen, ist jedoch nur für wenige Stoffe bekannt, beispielsweise für HFKW-134a (siehe Kapitel 2.7.2). Da beim Abbau von HFKW-134a zu 7-20 % TFF entsteht, kann die TFA-Ausbeute quantifiziert werden. In einigen Fällen

[95] Persönliche Mitteilung von Prof. Andreas Kornath, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Ludwig-Maximilians-Universität München.

entsteht unabhängig vom möglichen Abbaupfad stets das gleiche Zwischenprodukt. So kann beispielsweise für u-HFKW-1234yf eine genaue TFA-Quantifizierung vorgenommen werden, da hier beim Abbau stets TFF entsteht. Sulbaek Andersen et al. (2018) kamen in einer atmosphärischen Modellierungsstudie zu dem Ergebnis, dass die molare TFA-Ausbeute beim atmosphärischen Abbau von u-HFCKW-1233zd(E) ungefähr 2 % beträgt[96].

Für den überwiegenden Teil der untersuchten Stoffe liegt eine Information zur TFA-Ausbeute nicht vor. Wenn keine Daten verfügbar sind, postulieren wir, ausgehend von den fluorierten Zwischenprodukten in Burkholder et al. (2015), einen vollständigen Umsatz zu TFA im Falle einer Bildung von Trifluoracetylfluorid (TFF) oder Trifluoracetylchlorid (TFAC) und eine Umsetzung von bis zu 10 % im Falle der Bildung von Trifluoracetaldehyd. In Fällen, in denen neben Trifluoracetaldehyd auch TFF oder TFAC gebildet werden können, gehen wir konservativ ebenfalls von einer vollständigen Umsetzung zu TFA aus.

Für halogenierte Propene (u-HFKW oder u-HFCKW mit C_3-Körper) lässt sich eine genauere Abschätzung der TFA-Bildungsrate vornehmen, die im Folgenden erläutert wird.

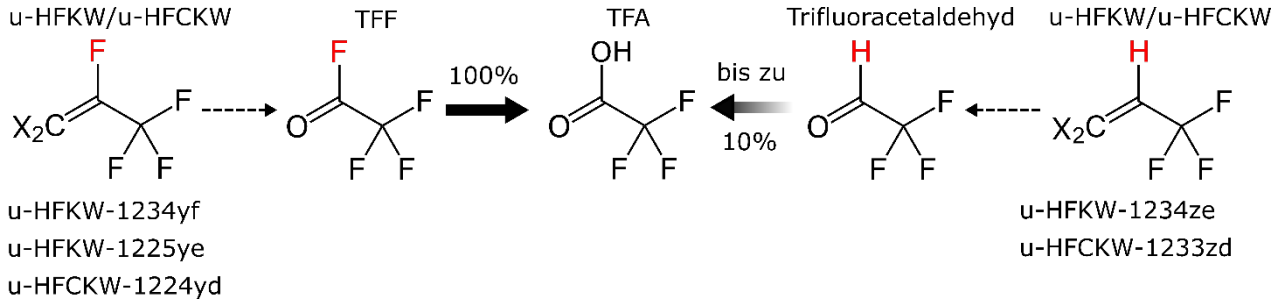
2.7.4.1 Besonderheit der Besetzung des zentralen C-Atoms bei halogenierten Propenen mit C_3-Körper

Für u-HFKW und u-HFCKW mit einem C_3-Körper (fluorierte Propene) ist beim atmosphärischen Abbau die Besetzung des C-Atoms, das der CF_3-Gruppe am nächsten ist („zentrales C-Atom“) von entscheidender Bedeutung. Ist hier ein Fluor-Atom gebunden, erfolgt der Abbau vornehmlich über Trifluoracetylfluorid (TFF), welches vollständig zu TFA hydrolysiert (WMO 2014). Die TFA-Ausbeute ist in diesem Fall also als hoch einzuschätzen. Wird das zentrale C-Atom von einem Wasserstoffatom besetzt, entsteht in aller Regel Trifluoracetaldehyd und es ist eine geringe TFA-Bildungsrate zu erwarten.

Die nachfolgende Abbildung 9 fasst den Zusammenhang für u-HFKW und u-HFCKW mit einem Wasserstoff- oder Fluoratom am zentralen C-Atom in schematischer Form zusammen. Grundsätzlich lassen sich u-HFKW und u-HFCKW mit C_3-Körper anhand dieser Annahmen hinsichtlich ihrer TFA-Bildungsrate annäherungsweise eingruppieren, auch für den Fall, dass keine expliziten Daten zum atmosphärischen Abbau vorliegen.

[96] Sulbaek-Andersen et al. (2018) nutzen bei ihrer Modellierung hinsichtlich des photolytischen Abbaus von CF_3CHO die Quantenausbeute aus Chiappero et al. (2006). Für den Abbau über OH-Radikale nutzen sie dagegen Daten aus Calvert et al. (2011), die wiederum, u.a., auf Sellevåg et al (2004a) referenzieren. Die Modellierung in Sulbaek-Andersen et al. (2018) geht also von der Photolyse als dominantem Abbaupfad von CF_3CHO und damit von einer minimalen Bildung von TFA aus.

Abbildung 9: Zusammenhänge für verschiedene u-HFKW und u-HFCKW mit einem Wasserstoff- oder einem Fluoratom am zentralen C-Atom: Je nach Besetzung des zentralen C-Atoms mit Fluor oder Wasserstoff entsteht beim atmosphärischen Abbau der u-HFKW und u-HFCKW mit C_3-Körper vornehmlich Trifluoracetylfluorid (TFF) oder Trifluoracetaldehyd, was die weitere Umsetzungsrate zu Trifluoressigsäure (TFA) beeinflusst. X steht für F, Cl oder H.



Quelle: WMO (2014), eigene Darstellung, Öko-Recherche

Diese Regel bezüglich der Besetzung des CF_3-nächsten C-Atoms lässt sich jedoch nicht ohne weiteres über die Gruppe der u-HFKW und u-HFCKW mit C_3-Körper hinaus generalisieren. So kann beim atmosphärischen Abbau von u-HFKW-1336mzz (**CF_3CH=$CHCF_3$**) zwar Trifluoracetaldehyd und kein Trifluoracetylfluorid (TFF) entstehen, jedoch bildet u-HFKW-1345fz (**CF_3CF_2**CH=CH_2) beim Abbau kein TFF (Burkholder et al. 2015). Grund hierfür könnte in der Position der Doppelbindung liegen. So entsteht beim Abbau von u-HFKW-1438mzz(E) (trans-**CF_3CF_2**CH=**$CHCF_3$**) Trifluoracetaldehyd, jedoch kein TFF. Entscheidend scheint die Besetzung des CF_3-nächsten C-Atoms also nur in Kombination mit einer auf dieses C-Atom folgenden Doppelbindung zu sein.

Für die Gruppe der u-HFKW und u-HFCKW lässt sich die Regel ebenfalls nicht einfach anwenden. So bilden zwar viele der in Burkholder et al. (2015) gelisteten u-HFKW und u-HFCKW als Zwischenprodukt TFF wenn das CF_3-nächste C-Atom fluoriert ist (z.B. HFCKW-124, HFKW-134a, HFKW-227ea, HFKW-245eb, HFKW-236ea und HFKW-43-10mee) und entsprechend, wenn dies nicht der Fall ist, nur Trifluoracetaldehyd (z.B. HFCKW-234fb und HFKW-143a). Allerdings gilt dies nicht für alle Stoffe (z.B. HFKW-227ca und HFKW-236fa). Zudem tragen viele dieser Stoffe CF_3-nah neben Fluor auch ein Wasserstoffatom. HFKW-134a ist ein solcher Fall und hier wird TFF, wie bereits erwähnt, zu 7-20 % gebildet, es entsteht jedoch kein Trifluoracetaldehyd. Generell scheinen HFCKW und HFKW mit einem fluorierten CF_3-nahen C-Atom, das ebenfalls ein Wasserstoffmolekül trägt, TFA, jedoch kein Trifluoracetaldehyd zu bilden (z.B. HFCKW-124, HFKW-245eb, HFKW-236ea und HFKW-227ea).

Ist an dem CF_3-nächsten C-Atom ein Chlor-Atom gebunden, wie es beispielsweise bei HFCKW-123, HFCKW-124 und HFCKW-133a der Fall ist, lässt sich für entsprechende Stoffe anhand des aktuellen Forschungsstandes nur bedingt eine Aussage über die Bildungsrate der fluorierten Zwischenprodukte ableiten. Beim OH-initiierten Abbau von HFCKW-123 und HFCKW-133a entsteht zwar als Zwischenprodukt Trifluoracetylchlorid (TFAC), jedoch nicht bei HFCKW-124, womöglich weil hier das CF_3-nächste C-Atom zusätzlich ein Fluoratom trägt (Burkholder et al. 2015). Eine Generalisierung lässt sich für chlorierte Stoffe anhand der verfügbaren Daten nicht vornehmen.

Für alle in dieser Studie betrachteten u-HFKW und u-HFCKW mit C_3-Körper besteht also die Möglichkeit, die TFA-Bildungsrate anhand der Fluorierung des CF_3-nächsten Kohlenstoffatoms grob einzuschätzen, auch wenn keine wissenschaftlichen Daten hierzu vorliegen. Für alle anderen Stoffe gibt es jedoch nicht genug belastbare Daten, um eine solche Abschätzung vornehmen zu können.

2.7.4.2 Quantifizierung der TFA-Ausbeute beim atmosphärischen Abbau

Mit dem oben beschriebenen Vorgehen zur Abschätzung und mit Daten aus der wissenschaftlichen Literatur kann die TFA-Ausbeute der in diesem Bericht untersuchten Stoffe abgeleitet werden (Tabelle 14). Eine vollständige Liste mit weiteren Substanzen und allen Zwischenprodukten findet sich in Anhang A.7 (Tabelle A 4).

Tabelle 14: Übersicht ausgewählter halogenierter Stoffe, die beim atmosphärischen Abbau Trifluoressigsäure (TFA) bilden können. Vollständige Tabelle ist im Anhang A.7.

Stoffname	Molare TFA-Ausbeute	Quelle
HFKW-245fa	<10 %	WMO (2010)
HFKW-134a	7-20 %	Wallington et al. (1996)
HFKW-143a	<10 %	Eigene Schätzung
HFKW-365mfc	<10 %	WMO (2010)
HFKW-227ea	100 %	WMO (2010)
u-HFKW-1234yf	100 %	Hurley et al. (2008)
u-HFKW-1234ze(E)	<10 %	WMO (2010)
u-HFKW-1336mzz(Z)	<20 %[97]	Qing et al. (2018)
u-HFKW-1225ye(E und Z)	100 %	Eigene Schätzung
u-HFCKW-1233zd(E)	2 %	Sulbaek Andersen et al. (2018)
u-HFCKW-1224yd(Z)	100 %	Eigene Schätzung

2.7.4.3 TFA-Bildung bei Gemischen

Viele der in der Kälte- und Klimatechnik verwendeten neueren Gemische beinhalten u-HFKW, insbesondere u-HFKW-1234yf und u-HFKW-1234ze(E). Diese sind, ebenso wie der Einzelstoff (z.B. u-HFKW-1234yf), als eine TFA-Quelle auszusehen, die entsprechend des Anteils der Stoffe, die zur TFA-Bildung beitragen (z.B. u-HFKW-1234yf) bemessen werden kann. So hat ein Gemisch aus 60 % u-HFKW-1234yf und 40 % HFKW-134a ein TFA-Bildungspotential von bis zu 68 %.[98]

2.7.4.4 Abweichungen zu publizierten Daten zur TFA-Ausbeute einiger Substanzen

Im WMO-Bericht aus dem Jahr 2014 (WMO 2014) wird mit Bezug auf Young & Mabury (2010) beispielhaft eine Reihe von Substanzen genannt, die beim atmosphärischen Abbau TFA bilden. Darunter befinden sich HFKW-125 und HFKW-143a, die als einziges Zwischenprodukt Carbonylfluorid (CF_2O) beziehungsweise Trifluoracetaldehyd bilden (Burkholder et al. 2015). Dieser Einschätzung folgend werden beide HFKW in einer „briefing note“ des UNEP Ozon-Sekretariats ebenfalls als TFA-Bildner eingestuft (Seki 2015). Hierzu wurde von Seiten des „European Fluorocarbons Technical Committee“ (EFCTC) Stellung bezogen, mit dem Verweis, dass weder HFKW-125 noch HFKW-143a im realen Leben signifikant zu TFA abgebaut werden.[99] Wie oben bereits erwähnt, wird Carbonylfluorid hydrolytisch zu CO_2 und Flusssäure abgebaut, wobei kein TFA entsteht. Trifluoracetaldehyd kann jedoch zu

[97] u-HFKW-1336mzz(Z) wird wahrscheinlich zu >90 % zu einem CF_3CHO-Molekül und einem CF_3CHOH-Radikal abgebaut (Qing et al. 2018). Letzteres reagiert mit Sauerstoff zu CF_3CHO.

[98] TFA-Ausbeute von u-HFKW-1234yf ist 100 % und von HFKW-134a ist 20 % (konservative Schätzung): (60 % * 100 %) + (40 % * 20 %) = 68 %.

[99] https://www.fluorocarbons.org/wp-content/uploads/2016/09/EFCTC_Learn_about_TFA_from_HFCs_HFOs.pdf (letzter Zugriff: 23.08.2018)

TFA abgebaut werden, die Ausbeute wurde für HFKW-143a von Solomon et al. (2016) konservativ auf 100 % geschätzt. Im vorliegenden Bericht wird für HFKW-143a von einer TFA-Ausbeute von bis zu 10 % ausgegangen, während HFKW-125 kein TFA bildet.

2.8 Weitere relevante halogenierte Stoffe, die TFA bilden

Neben der Verwendung von halogenierten Kohlenwasserstoffen als Kälte- und Treibmittel, die den Fokus dieses Berichtes ausmachen, werden in anderen Anwendungen weitere fluorierte Stoffe eingesetzt, deren Emission zur Bildung von TFA in der Atmosphäre führen kann.

Generell können auch HFCKW-123 und HFCKW-124 während des atmosphärischen Abbaus TFA bilden. Während HFCKW-123 maßgeblich als Ausgangsmaterial für die Produktion anderer halogenierter Stoffe dient, fällt HFCKW-124 insbesondere als Nebenbestandteil in der Produktion anderer halogenierter Stoffe an. Während HFCKW-123 beim OH-initiierten Abbau in der Atmosphäre vollständig zu Trifluoracetylchlorid (TFAC) und schließlich zu 94 % zu TFA umgesetzt wird, erfolgt im Falle von HFCKW-124 eine vollständige Umsetzung zu Trifluoracetylfluorid (TFF) und damit 100 % zu TFA (Kotamarthi et al. 1998, Burkholder et al. 2015).

Hinsichtlich eines atmosphärischen Abbaus zu TFA sind auch die Anwendungen als Lösemittel (z.B. in der Präzisionsreinigung elektronischer Bauteile), Wärmeträger und Inhalationsanästhetika (z.B. Desfluran, Sevofluran und Isofluran) zu nennen, in denen Vertreter der Stoffgruppen der Hydrofluorether (HFE) und Hydrochlorfluorether (HCFE) eingesetzt werden. HFE haben neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Fluor ein Sauerstoffatom im Molekül. HCFE zusätzlich noch ein Chloratom.

Tabelle 15 zeigt wichtige Gruppen halogenierter Treibhausgase, die nicht als Kälte- oder Treibmittel Verwendung finden.

Tabelle 15: Umweltrelevante Daten weiterer Gruppen halogenierter Stoffe, die nicht als Kälte- oder Treibmittel Verwendung finden aber beim atmosphärischen Abbau TFA bilden können. PFA, teilfluorierte Alkohole. HFE, Hydrofluorether. HCFE, Hydrochlorfluorether.

Stoffgruppe	ODP	GWP	Atmosphärische Lebensdauer	Beispiele für Einzelstoffe	TFA-Ausbeute der Beispielstoffe
HFCKW	0,005 - 0,520[a]	77 - 2.310	1 - 19,5 Jahre[b]	HFCKW-123 HFCKW-124	94 %[c] 100 %[c]
PFA	-	1 - 18[d]	20 - 120 Tage[d]	2,2,2-Trifluorethanol	<10 %[e]
HFE und HCFE	0 - 0,08[f]	11 - 14.900	3 - 50 Jahre[b]	HFE-7500 HFE-236ea2 (Desfluran) HFE-347 (Sevofluran) HCFE-235da2 (Isofluran)	100 %[g] 3 %[h] 7 %[i] 95 %[j]
Ungesättigte FKW	-	<1[k]	1 - 5 Tage[k]	Hexafluorpropen (R1216)	100 %[l]

[a] Annex I der Verordnung (EC) No 1005/2009 (EU ODS-Verordnung),
[b] Burkholder et al. (2015), [c] Kothamarti et al. (1998),
[d] Sellevåg et al. (2004b); die angegebenen Werte gelten nur für TFE (CF_3CH_2OH), CHF_2CH_2OH und CH_2FCH_2OH
[e] Als Abbauprodukt entsteht Trifluoracetaldehyd (Sellevåg et al. 2004b, Vasil'ev et al. 2006), daher wird hier von einer TFA-Bildungsrate von <10 % ausgegangen.
[f] Langbein et al. (1999)
[g] Newsted et al. (2002)
[h] Sulbaek Andersen et al. (2012b) geben für den Abbau von Desfluran eine Wahrscheinlichkeit von 17 % an, über OH- oder Cl-Radikalabbau CF_3CFHO Radikale zu bilden. Diese werden auch beim HFKW-134a-Abbau erzeugt (siehe Abbildung 7 in Kapitel 2.7.3.1) und werden nach Wallington et al. (1996) zu 7-20 % zu TFA abgebaut. Dies entspricht einer

TFA-Bildungsrate beim Abbau von Desfluran von 1,2-3 %. Tatsächlich konnten Sulbaek Andersen et al. (2012b) die Bildung von 3 % Trifluoracetylfluorid (TFF, CF_3CFO) nachweisen, das vollständig zu TFA hydrolisiert (siehe Kapitel 2.7.3.1). Der Nachweis von 3 % TFF spricht dafür, dass die Abbaurate von CF_3CFO zu TFF - und damit auch die TFA-Bildungsrate von HFKW-134a - näher an 20 % liegt als an 7 %. Sulbaek Andersen et al. (2012b) geben diese entsprechend mit 18 % an.

[i] Sevofluran wird nach Sulbaek Andersen et al. (2012b) über eine initiale OH- oder Cl-Radikalreaktion zu 93 % zu $(CF_3)_2CHOC(O)F$ und zu 7 % zu $CF_3C(O)CF_3$ abgebaut. Während $(CF_3)_2CHOC(O)F$ laut Sulbaek Andersen et al. (2012b) vermutlich in Meerwasser gelöst wird, wobei die Abbauprodukte unbekannt sind, führt die Hydrolyse zur Bildung von TFA. Nach Jackson et al. (2011) führt auch die Photolyse von $CF_3C(O)CF_3$, über die Bildung eines CF_3O- und eines CF_3-Radikals, zu TFA. CF_3O-Radikale werden atmosphärisch weiter zu TFA abgebaut (Jackson et al. 2011), CF_3-Radikale dagegen zu HF und CO_2 (siehe Abbildung 8 in Kapitel 2.7.3.2). Es kann also davon ausgegangen werden, dass der atmosphärische Abbau von Sevofluran hinsichtlich nicht-mariner Senken eine TFA-Ausbeute von 7 % aufweist.

[j] Wallington et al. (2002)

[k] Hodnebrog et al. (2013)

[l] Mashino et al. (2000)

Hydrofluorether (HFE) finden auch Anwendung als Ersatz für langkettige, gesättigte FKW, wie Perfluoroctansäure (PFOA), das in der Fluorpolymerproduktion sehr lange eingesetzt wurde. Da PFOA jedoch bioakkumulativ und toxisch ist, werden HFE als Ersatzstoffe eingesetzt, die aber selbst schwer abbaubar und toxisch sein können (Gordon 2011, Beekman 2016). Teilweise emittieren beim Produktionsprozess zudem langkettige, polyfluorierte HFE in die Atmosphäre (z.B. $CF_3(CF_2)_2OCHFCF_3$, Heptafluorpropyl 1,2,2,2-Tetrafluorethylether, Beekman 2016). Alle diese Ersatzstoffe tragen mehrere C-CF_3-Gruppen und könnten somit potentiell TFA beim atmosphärischen Abbau bilden.

Für HFE und chlorierte HFE (HCFE) ist ein atmosphärischer Abbau nur teilweise als realistisch einzustufen, da eine gasförmige Emission in die Atmosphäre bei vielen Verwendungen als Wärmeüberträger-Flüssigkeit („heat transfer fluid“, HTF) unwahrscheinlich ist. Nach Einschätzungen von Experten aus der Wissenschaft[100] gehen zumindest langkettigere HFE wahrscheinlich nicht in die Gasphase über und auch die durch einen Abbau möglicherweise entstehenden Alkohole wären nicht zwingend gasförmig. Newsted et al. (2002) gehen jedoch für das HFE-7500 ($C_7F_{15}OC_2H_5$, mit drei C-CF_3-Gruppen) davon aus, dass dieses in der Atmosphäre möglicherweise vollständig zu TFA abgebaut werden könnte. Andere Vertreter der HFE-7000er Reihe, tragen wie HFE-7500 C-CF_3-Gruppen und sind kurzkettiger. Diese könnten damit ebenfalls TFA beim atmosphärischen Abbau bilden. Ein Beispiel für die Verwendung eines Vertreters dieser HFE-Reihe in möglichen neuen Anwendungsgebieten ist HFE-7200. Es besteht aus zwei Isomeren ($(CF_3)_2CFCF_2OC_2$ und $CF_3CF_2CF_2CF_2OC_2H_5H$), wird als High-Tech-Flüssigkeit vertrieben und könnte in der Batteriekühlung von Elektrofahrzeugen in Zukunft Verwendung finden[101]. Einige Hersteller elektrischer Pkw nutzen dagegen Luftkühlung (z.B. Nissan Leaf) oder eine Wasser-Glykol-Mischung (z.B. Tesla).[102] BMW verwendet in seinem e-Pkw Modell i3 zur Batteriekühlung das Kältemittel der Pkw-Klimaanlage (derzeit u-HFKW-1234yf).

Hinsichtlich einer möglichen TFA-Bildung über atmosphärischen Abbau sind **kurzkettigere HFE und HCFE**, die C-CF_3-Gruppen tragen und gasförmig emittiert werden, wahrscheinlich von größerer Bedeutung. Nennenswert sind hier die Inhalationsanästhetika, da diese bei der Verwendung praktisch vollständig als Gas in die Atmosphäre entlassen werden. Dies betrifft HCFE-235da2 (Isofluran), HFE-236ea2 (Desfluran) und HFE-347 (Sevofluran), von denen nur die beiden letzten in signifikanter

[100] Persönliches Gespräch mit Prof. Thomas Braun, Dr. Mike Ahrens und Dr. Gisa Meißner (Humboldt-Universität Berlin, Institut für Chemie, 26.06.2018).

[101] https://chargedevs.com/newswire/xing-mobilitys-electric-supercar-uses-novel-battery-cooling-system/ (letzter Zugriff 18.01.2018)

[102] https://jingweizhu.weebly.com/blog/summary-of-electric-vehicle-battery-cooling-systems (letzter Zugriff 18.01.2018)

Menge in Deutschland im Bereich der Humanmedizin eingesetzt werden (Warncke et al. 2017). Isofluran ist jedoch weiterhin das Standard-Inhalationsanästhetikum in der Veterinärmedizin in Deutschland[103] und ist auch für die eigentlich seit Januar 2017 (dann auf Januar 2019 und nunmehr auf Januar 2021 verschobene[104]) verpflichtende Betäubung bei der Ferkelkastration zugelassen[105].

Isofluran wird in der Atmosphäre durch OH-Radikal-Angriff zu einem relativ inerten Esther ($CF_3COOCHF_2$) abgebaut, der wahrscheinlich erst durch Kontakt mit einem Wasserkörper zu TFA hydrolysiert (Wallington et al. 2002). Dabei beträgt die molare Ausbeute circa 95 %. TFA kann auch beim atmosphärischen Abbau von **Desfluran** entstehen, wobei Sulbaek Andersen et al. (2012b) davon ausgehen, dass nur 17 % des Abbaus über die Bildung des CF_3CHFO-Radikals erfolgt. Dieses reagiert wiederum zu 18 % mit Sauerstoff zu TFF und damit zu TFA. Die TFA-Ausbeute beträgt bei Desfluran demnach etwa 3 % (siehe auch Tabelle 15). **Sevofluran** wird in der Atmosphäre zu 93 % zu $(CF_3)_2CHOCOF$ oxidiert und zu 7 % über Dekomposition zu Formylfluorid (HCFO) und CF_3COCF_3 abgebaut, wobei das Letztere vollständig zu TFA hydrolysiert (Sulbaek Andersen et al. 2012b, siehe auch Tabelle 15). $(CF_3)_2CHOCOF$ wird nach Sulbaek Andersen et al. (2012b) wahrscheinlich innerhalb von ein bis drei Jahren in Meerwasser gelöst. Die TFA-Ausbeute von **Sevofluran**, bezogen auf nicht-marine Senken, beträgt daher ca. 7 %.

HFE und HCFE, zusammen mit FKW, SF_6 und Alkoholen machten im Jahr 2018 etwa zwei bis drei Prozent der berichteten Gesamtverwendungsmenge an fluorierten Gasen aus (Expertenaussage, die genauen Zahlen sind vertraulich). Daher stellen HFE und HCFE bisher keine mengenmäßig relevante Stoffgruppe dar.

Weiterhin wurden als Ersatzstoffe für FCKW und HFCKW für bestimmte Anwendungen **teilfluorierte Alkohole** (**PFA**) in Erwägung gezogen (Sellevåg et al. 2004b). Diese entstehen auch beim atmosphärischen Abbau von u.a. FCKW und deren Ersatzstoffen und können, wenn sie eine C-CF_3-Gruppe tragen, atmosphärisch zu TFA abgebaut werden (Hurley et al. 2004b, Burkholder et al. 2015). Die TFA-Ausbeute ist hierbei teilweise untersucht. So führt der atmosphärische Abbau von 2,2,2-Trifluorethanol (TFE, CF_3CH_2OH) über die Reaktion mit OH-Radikalen zu Trifluoracetaldehyd (Sellevåg et al. 2004b, Vasil'ev et al. 2006). Weiterhin macht der Anteil der nassen Deposition an der Gesamtdeposition von 2,2,2-Trifluorethanol ca. 30 % aus (Chen et al. 2003).

PFA werden teilweise gezielt produziert, so z.B. 2,2,2-Trifluorethanol, 2,2,3,3,3-Pentafluor-1-propanol ($CF_3CF_2CH_2OH$) oder 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluor-1-butanol ($CF_3CF_2CF_2CH_2OH$). 2,2,2-Trifluorethanol wird u.a. als Lösemittel eingesetzt (Bégué et al. 2004), während 2,2,3,3,3-Pentafluor-1-propanol als Derivatisierungsreagenz in der Labordiagnostik Verwendung findet[106]. 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluor-1-butanol dient ebenfalls als Derivatisierungsreagenz (Northen et al. 2008) und ist zudem das Isomer des HFE-7000, ist jedoch deutlich reaktiver als dieses (Díaz-de-Mera et al. 2008).

Als weitere wichtige Gruppe können **ungesättigte perfluorierte FKW** genannt werden. Diese bestehen ausschließlich aus Kohlenstoff und Fluor, haben jedoch eine sehr kurze atmosphärische Lebensdauer (Acerboni et al. 2001). Interessante Vertreter dieser Gruppe sind insbesondere R1114 und R1216, deren Tonnage in der EU unter REACH jeweils mit 10.000 bis 100.000 Tonnen beziffert

---

103 Persönliche Kommunikation mit Personal von Klein- und Großtierkliniken in Deutschland.

104 https://www.bundestag.de/dokumente/textarchiv/2018/kw45-de-tierschutzgesetz-577236 (letzter Zugriff 06.03.2020)

105 https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Fachmeldungen/05_tierarzneimittel/2018/2018_11_23_Fa_Isofluran.html (letzter Zugriff 06.03.2020)

106 https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/257478?lang=de&region=DE (letzter Zugriff: 20.08.2018)

ist[107,108]. R1114 ist besser bekannt als Tetrafluorethen (Tetrafluorethylen[109], CF_2=CF_2) und dient als Monomer bei der Produktion von Polytetrafluorethylen (PTFE). Die Produktion von Tetrafluorethen erfolgt unter Verwendung von HFCKW-22. Tetrafluorethen wird wiederum als Ausgangssubstanz für die Produktion von R1216 (Hexafluorpropen, CF_3CF=CF_2) eingesetzt (Freudenreich et al. 1993). Dieses dient als Co-Monomer in der Fluorpolymerproduktion. Als ungewolltes Produkt kann es, neben Tetrafluorethen, jedoch auch bei der Verbrennung von Fluorpolymeren freigesetzt werden und in die Atmosphäre emittieren (Ellis et al. 2001b). Dort angekommen wird es vollständig zu TFA abgebaut (Mashino et al. 2000). Tetrafluorethen kann dagegen nicht zu TFA degradieren. Die Verbrennung von Fluorpolymeren kann auch direkt zur Bildung und Emission von TFA in die Atmosphäre führen (Ellis et al. 2001b).

Grundsätzlich können viele weitere fluorierte Substanzen mit C-CF_3-Körper potentielle Quellen für TFA aus der Atmosphäre sein. Diese sind allerdings oft wenig untersucht oder spielen derzeit mengenmäßig keine relevante Rolle. So berichten beispielsweise Jackson et al. (2011) die theoretisch mögliche Bildung von TFA über den photolytischen Abbau des flüssigen Löschmittels Novec 1230 (PFMP, Perfluor(2-methyl-3-pentanon), $CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$).

2.9 Trifluoressigsäure (TFA) und Trifluoracetat in der Umwelt

2.9.1 Eintragspfad von Trifluoressigsäure (TFA) in die Umwelt

Als mengenmäßig wichtigstes persistentes Abbauprodukt aus halogenierten Kälte- und Treibmitteln wurde im Rahmen dieses Vorhabens Trifluoressigsäure (TFA) identifiziert (Tabelle 16). TFA entsteht in wässriger Lösung durch Hydrolyse insbesondere von Trifluoracetylfluorid (TFF)[110], z.B. in Form von Luftfeuchtigkeit oder Niederschlägen, aber auch durch den Abbau von Trifluoracetaldehyd. Da TFA in Wasser gut löslich ist, kommt es bei Niederschlagsereignissen zu einer nassen Deposition in Oberflächenwasser. Weiterhin kann eine trockene Deposition, in Form von Ablagerung von in der Luft vorhandenen festen und gasförmigen Teilchen, unter anderem auf Böden und Vegetation erfolgen.

In die Umwelt eingetragenes TFA bildet Salze (Trifluoracetate) mit Ionen wie Natrium, Kalium, Magnesium oder Kalzium (Solomon et al. 2016, siehe auch Tabelle 16) und kann schließlich in Gewässer, wie beispielsweise die Ozeane, eingetragen werden. In Oberflächengewässern kann Trifluoracetat ebenfalls längerfristig verbleiben, beispielsweise unter Bedingungen fehlenden Abflusses und hoher Transpirationsraten.

Trifluoracetat wird im **Boden** nur wenig zurückgehalten (Likens et al. 1997, Richey et al. 1997) und verbleibt in der Hydrosphäre. Der Stofftransport im Boden wird durch die Vorgänge konservativer Transportprozesse (Diffusion und Dispersion) sowie nicht-konservativer Transportprozesse (Adsorption und chemische und biologische Abbaureaktionen) beeinflusst. Trifluoracetat scheint hierbei in Abhängigkeit des Bodenwassersättigungsgrads Unterschiede im speziellen Transportprozess aufzuzeigen (Likens et al. 1997). Mineralische aerobe Böden können hierbei Diffusion und Abtransport mit dem Bodenwasser begünstigen. In wasserbeeinflussten Ökosystemen wird Trifluoracetat im Boden sowie in der Vegetation in höherem Maße zurückgehalten. Aufgrund der vermehrten Bioakkumulation

---

107 https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/15453 (letzter Zugriff: 06.04.2020)

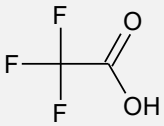
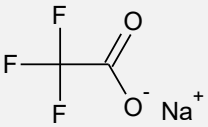
108 https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/15192 (letzter Zugriff: 06.04.2020)

109 Die Abkürzung TFE ist identisch zu der von 2,2,2-Trifluorethanol. Um Verwechslungen zu vermeiden, wird die Abkürzung TFE in diesem Bericht nicht verwendet.

110 TFA kann auch. mit einer sehr hohen molaren Ausbeute, durch Hydrolyse von TFAC (Trifluoracetylchlorid) entstehen. Die im Rahmen dieses Berichtes besprochenen Substanzen werden aber i.d.R. atmosphärisch über TFF oder Trifluoracetaldehyd abgebaut, da sie im Falle von HFKW kein Chlor enthalten und die bisher untersuchten u-HFCKW nicht über TFAC abgebaut werden (siehe Kapitel 2.7.2).

von Trifluoracetat in Pflanzengesellschaften wassergesättigter Böden ist hier ein erhöhtes Schädigungspotential vorhanden.

Tabelle 16: Einige Kenndaten zu Trifluoressigsäure (TFA) und Trifluoracetat (hier beispielhaft das Natriumsalz der Trifluoressigsäure, Na-Trifluoracetat).

Name	Trifluoressigsäure	Na-Trifluoracetat
Strukturformel		
Synonyme	Perfluoressigsäure, Trifluorethansäure, 2,2,2-Trifluorethansäure, TFA	Natriumtrifluoracetat, Natriumsalz der Trifluoressigsäure, Natrium 2,2,2-trifluoracetat, teilweise ebenfalls „TFA“ (in diesem Bericht bezieht sich TFA immer auf Trifluoressigsäure)
Summenformel	CF_3COOH, $C_2HF_3O_2$	$CF_3COO^- Na^+$, $C_2F_3NaO_2$
Chemikalienfamilie	Perfluorcarbonsäure	Salz der Perfluorcarbonsäure
CAS-Nummer	76-05-1	2923-18-4
Molare Masse	114,023 g/mol	136,005 g/mol

Standley & Bott (1998) untersuchten die biomolekulare Aufnahme von Trifluoracetat in **aquatischen Organismen**. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von Na-Trifluoracetat (dem Natriumsalz der Trifluoressigsäure, siehe Tabelle 16) mit dem Salz der Essigsäure (CH_3COO^-), einem biochemischen Zwischenprodukt und mikrobiellen Nährstoff, wird Trifluoracetat von Organismen potentiell in Lipiden oder acetylierten Eiweißen verwendet. Tatsächlich wurden durch Standley & Bott (1998) in Mesokosmen-Experimenten mittels radioaktiv markiertem Na-Trifluoracetat eine Aufnahme und metabolische Transformation von Trifluoracetat in aquatischen Organismen wie Ringelwürmern (Wenigborster), Käferlarven, Wassersternen (*Callitriche spec.*), Wasserlinsen (*Lemna sp.*), und dem orangeroten Springkraut (*Impatiens capensis*) nachgewiesen.

Trifluoracetat wird von höheren Pflanzen über den Saftstrom (Transpiration) aufgenommen (Rollins et al. 1989, Likens et al. 1997) und reichert sich in Blättern an (Jordan & Frank 1999, Benesch et al. 2002). In Experimenten an der Sonnenblume (*Helianthus annuus*) wurden in unterschiedlichem Ausmaß Anreicherungen in Blättern, Stamm und Wurzeln gemessen (Boutonnet et al. 1999).

Aufgrund der Persistenz und hohen Mobilität ist TFA bzw. Trifluoracetat hinsichtlich der Umweltwirkung und insbesondere in Bezug auf Anreicherungen im **Grund- und Trinkwasser** als problematisch einzustufen. Trifluoracetat-Messungen für Deutschland sind in der einschlägigen Fachliteratur bisher nur in wenigen Arbeiten vorgenommen worden (Tabelle 17). Dabei wurden maximale Konzentrationen in Regenwasser und Gewässern ermittelt, die sowohl deutlich unter der Toxizitätsschwelle für aquatische Organismen als auch unter dem Vorsorge-Maßnahmenwert[111] von 10 µg/L (UBA 2008) liegen. Es ist zu beachten, dass viele dieser Messungen bis zu 20 Jahre zurückliegen.

[111] Überschreitung dieses Wertes soll Sofortmaßnahmen auslösen, die der vorsorglichen Abwehr von vermeidbar hohen Belastungen dienen (UBA 2011).

Tabelle 17: Konzentrationen von Trifluoracetat basierend auf Messungen in der Hydrosphäre für verschiedene Standorte in Deutschland und modellierte Trifluoressigsäure- (TFA-) Konzentrationen weltweit.

Medium	Ort	Zeitraum	Trifluoracetat-Konzentration	Quelle
Regenwasser				
	Bayreuth	1995	25-280 ng/L (Mittel: 100 ng/L)	Frank et al. (1996)
	Bayreuth	1995-1996	10-410 ng/L (Mittel: 110 ng/L)	Jordan & Frank (1999)
	Waldstein (Gebirgszug in Nordost-Bayern)	1998-1999	Meerluftspeisung: 3-64 ng/L (Median: 35 ng/L), Landluftspeisung: 3-141 ng/L (Median: 15 ng/L)	Römpp et al. (2001)
	Karlsruhe	2017	<50-2.400 ng/L	TZW-interne Messungen (2017)
	Berlin	2018[a]	1.556 ng/L (nach langer Trockenperiode), 370 ng/L (nach 12 h Regen)	Dorgerloh et al. (2019)
Oberflächenwasser				
	Fichtelsee (Bayern)	1995	70 ng/L	Frank et al. (1996)
	Weißenstädter See (Bayern)	1995	115 ng/L	Frank et al. (1996)
	Bodensee (Baden-Württemberg)	1995	60 ng/L	Frank et al. (1996)
	Bayreuth (Roter Main)	1995	60-280 ng/L (Mittel: 140 ng/L)	Frank et al. (1996)
	Bayreuth	1995-1996	60-280 ng/L (Mittel: 140 ng/L)	Jordan & Frank (1999)
	Karlsruhe (Rhein)	2017	350-490 ng/L	TZW-interne Messungen (2017)
	Basel (Rhein)	2017	350-510 ng/L	TZW-interne Messungen (2017)
Quellwasser				
	Fichtelgebirge	1995	70-320 ng/L	Frank et al. (1996)
	Antonien Quelle (<1 % jüngerer Quellwasseranteil[b])	1995-1996	<10 ng/l	Jordan & Frank (1999)

Medium	Ort	Zeitraum	Trifluoracetat-Konzentration	Quelle
	Quelle Thüringer Wald (<1 % jüngerer Quellwasseranteil)	1995-1996	<10 ng/l	Jordan & Frank (1999)
	Bayern Quelle (10 % jüngerer Quellwasseranteil)	1995-1996	13 ng/L	Jordan & Frank (1999)
	Rennsteig Quelle (15 % jüngerer Quellwasseranteil)	1995-1996	25 ng/L	Jordan & Frank (1999)
	Gallusquelle (Schwäbische Alb)	2017	440-500 ng/L	TZW-interne Messungen (2017)
Nebelwasser				
	Waldstein (Gebirgszug in Nordost-Bayern)	1998-1999	Meerluftspeisung: 20-930 ng/L (Median: 100 ng/L), Landluftspeisung: 20-420 ng/L (Median: 230 ng/L)	Römpp et al. (2001)
Modellrechnungen für die Konzentration von TFA in Regenwasser aus verschiedenen HFCKW, HFKW und u-HFKW				
	Weltweit[c]	2010	160 ng/L	Tromp et al. (1995)
	Weltweit[c]	2010	120 ng/L	Kotamarthi et al. (1998)
	Europa im Juli[c]	2010	300 ng/L	Kotamarthi et al. (1998)
	Europa (EU-28 + Norwegen, Schweiz & Türkei)[d]	2016[e]	Jahresmittel: 620 ng/L[f], Max.: 2.099 ng/L[f]	Wang et al. (2018)
	Europa (EU-28 + Norwegen, Schweiz & Türkei)[d]	2020[e]	Jahresmittel: 600-800 ng/L[g], Max. Sommer: 12.000 ng/L[h]	Henne et al. (2012)
	Süddeutschland[d]	2020[d]	Max. Jahr: 2.000 ng/L[g]	Henne et al. (2012)

[a] Hierbei handelt es sich um eine Annahme. In dem genannten Artikel von Dorgerloh et al. (2019) wird nicht angegeben, wann die Regenwasserproben entnommen wurde.

[b] Jüngeres Quellwasser ist anthropogen beeinflusst, z.B. weil es an Wasserkreisläufe angeschlossen ist, die durch menschliches Zutun mit Trifluoracetat belastet sind und somit auch Trifluoracetat in das Quellwasser eintragen. Der Nachweis des Alters von Quellwasser erfolgt über Radioisotopenanalyse (Jordan & Frank 1999).

[c] Nur für TFA aus der Emission von HFCKW-123, HFCKW-124 und HFKW-134a.

[d] Nur für TFA aus der Emission von u-HFKW-1234yf aus Pkw-Klimaanlagen.

[e] Unter Annahme des vollständigen Ersatzes von HFKW-134a mit u-HFKW-1234yf in Pkw-Klimaanlagen.

[f] Basierend auf dem hohen Emissionsszenario aus Henne et al. (2012).

[g] Hohes Emissionsszenario, Simulation über das ganze Jahr.

[h] Hohes Emissionsszenario, Simulation für Sommer (Mitte Juni bis Ende August), Spitzenwerte nur in mediterranen Gebieten mit niedrigem Niederschlag.

Aktuelle Messungen des TZW (Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe) ergaben Trifluoracetat-Konzentrationen in Regenwasser, Oberflächengewässern und Quellwasser, die teilweise deutlich über den älteren Messungen liegen (siehe auch Kapitel 4). Betrachtet man die TFA-Konzentration in Regenwasser, die nach dem vollständigen Ersatz von HFKW-134a durch u-HFKW-1234yf aus Pkw von Henne et al. (2012) berechnet wurden, liegen diese prognostizierten Werte in Europa[112] im Extremfall deutlich höher und mit bis zu 12 µg/L (12.000 ng/L) über dem gesundheitlichen Orientierungswert[113] (3 µg/L) (UBA 2019) sowie dem Vorsorge-Maßnahmenwert (10 µg/L) (UBA 2008).

Trifluoracetat lässt sich nicht in älteren Quellwassern nachweisen (Tabelle 17), was darauf hindeutet, dass der maßgebliche Eintrag von Trifluoracetat in die Umwelt anthropogenen Ursprungs ist (Jordan & Frank 1999). Dies wird durch die Tatsache gestützt, dass Flüsse in weniger industrialisierten Gebieten niedrigere Trifluoracetat-Konzentrationen aufweisen. Insgesamt muss mit einer langfristigen Akkumulation von Trifluoracetat gerechnet werden. Tatsächlich kann Trifluoracetat in anthropogen beeinflussten Gewässern mittlerweile ubiquitär nachgewiesen werden.

Aufgrund erheblicher industrieller Einträge (beispielsweise in den Neckar im Jahre 2016) ist TFA bzw. Trifluoracetat stark in den Fokus von Trinkwasserversorgern und analytischen Forschungsinstituten gerückt. Die in diesem Zusammenhang gefundenen maximalen Trifluoracetat-Konzentrationen von >100 µg/L im Neckar (Scheurer et al. 2017) haben systematische Untersuchungen zur Entfernung von Trifluoracetat bei der Trinkwasseraufbereitung induziert. Das TZW Karlsruhe prüfte daher sowohl die Eignung gängiger Wasseraufbereitungsverfahren wie Aktivkohlebehandlung, Ozonung und Chlorung als auch spezieller Methoden wie Ionenaustausch und Umkehrosmose. Von den getesteten Verfahren ist eine effektive Entfernung von Trifluoracetat nur mit der sehr kostenintensiven Umkehrosmose möglich (Scheurer et al. 2017).

Bisher angewendete Simulationsmodelle zur zukünftigen Konzentration von TFA in Regenwasser basieren auf der Annahme, dass alle Autoklimaanlagen mit dem Kältemittel u-HFKW-1234yf betrieben werden. Davon ausgehend wurde ein 2,5-monatiges, regionales 3D-Atmosphärenmodell für Nordamerika von Luecken et al. (2010) entwickelt. Hierbei ergab sich eine örtlich unterschiedliche Ablagerung und Konzentration von TFA mit weniger globalem Transport im Vergleich zu HFKW-134a. Dies lässt sich auf den schnelleren atmosphärischen Abbau von u-HFKW-1234yf zurückführen. Im Mittel lag bei Luecken et al. (2010) die Ablagerung mit 0,24 kg/m^2 TFA deutlich über den höchsten Schätzungen basierend auf allen HFKW-Quellen, mit Konzentrationsspitzen im Regen von 1.264 ng/L, was um den Faktor 44 unter der niedrigsten Konzentration für die keine Schädigung von aquatischen Organismen angenommen wird (PNEC = 56.000 ng/L[114]) liegen würde.

Eine weitere Simulation wurde für Europa[115] von Henne et al. (2012) durchgeführt, die ebenfalls von der Annahme ausgingen, dass alle Autoklimaanlagen mit dem Kältemittel u-HFKW-1234yf betrieben werden. Basierend auf den eingesetzten Modellen FLEXPART und CRI-STOCHEM kamen die Autoren auf eine Gesamtemissionsmenge von u-HFKW-1234yf für Europa in 2020 (nach dem im Modell vollzogenen vollständigen Ersatz von HFKW-134a) von 11,0-19,2 Kilotonnen pro Jahr. Ca. 30-40 % dieser

---

112 EU-28 plus Norwegen, Schweiz und Türkei

113 Dieser Wert dient der frühzeitigen Orientierung, die eine Möglichkeit der spezifischen Vorsorge, zur Wiederherstellung eines störungsfreien Zustandes, erlaubt (UBA 2011).

114 Predicted No-Effect Concentration (PNEC) aus dem REACH Registrierungsdossier für TFA (https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/5203, letzter Zugriff: 28.03.2020)

115 EU-28 plus Norwegen, Schweiz und Türkei

Emissionen werden innerhalb Europas in Form von TFA abgelagert, der Rest wird in der Atmosphäre Richtung Atlantik, Mittelasien und Afrika transportiert. Die maximale jährliche Konzentration im Regenwasser wird für Süddeutschland auf 2.000 ng/L geschätzt. Diese Konzentration wäre 28-fach niedriger als die PNEC für aquatische Organismen. Im Maximum kamen Henne et al. (2012) auf 12.000 ng/L TFA, was nur weniger als 5-fach unter der PNEC liegen würde.

In ähnlicher Weise kamen Wang et al. (2018) für Europa[116] in einer Simulationsstudie auf eine maximale jährliche Konzentration von TFA in Regenwasser von 2.099 ng/L. Dabei gingen sie davon aus, dass alle Klimaanlagen des gesamten Bestandes an Pkw im Jahr 2016 ausschließlich mit u-HFKW-1234yf betrieben wurden. Die jährliche Depositionsrate von TFA betrug nach dieser Annahme 5,87 Kilotonnen pro Jahr. Wang et al. (2018) berechneten jährliche Depositionsrate von TFA auch unter der Annahme, dass die Anzahl der Pkw bis 2030 steigt und durch die größere Anzahl an Fahrzeugen ergab sich dann eine jährliche Depositionsrate von 6,14 Kilotonnen pro Jahr.

Der atmosphärische Abbau von HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW stellt eine relevante TFA-Quelle dar, da die Menge an kontinuierlich gebildetem TFA aus halogenierten Stoffen in Zukunft vor allem aufgrund der vermehrten Nutzung des Kältemittels u-HFKW-1234yf in mobilen Pkw-Klimaanlagen und in Kältemittelgemischen für mobile und insbesondere stationäre Anlagen stark ansteigen wird. Der Eintrag von TFA bzw. Trifluoracetat in Gewässern (inkl. Trinkwasser) wurde im Verlauf dieses Vorhabens durch ein deutschlandweites Messprogramm überprüft (Kapitel 4).

Aufgrund dieser aktuellen Forschungsergebnisse ist eine Abschätzung der zukünftigen Entwicklung der TFA- bzw. Trifluoracetat-Einträge in Gewässer auch im Sinne eines nachhaltigen Ressourcenschutzes unerlässlich.

2.9.2 Natürliche TFA-Quellen

TFA wird einerseits anthropogen durch den Abbau fluorierter Stoffe in die Umwelt eingetragen (siehe Kapitel 2.7), andererseits wird TFA auch natürlich gebildet. So lässt sich eine gewisse Menge an TFA in den Ozeanen nachweisen, die an einzelnen Stellen gemessen wurde. Im Nordatlantik betrug die Konzentration von TFA 70 ng/L (Irland) und 250 ng/L (Frankreich), im Südatlantik (Südafrika) 160 ng/L und im Südpazifik (Australien) 200 ng/L (Frank et al. 1996, Jordan & Frank 1999).

Frank et al. (2002) haben weitere Messungen in verschiedenen Tiefen im südlichen Nordatlantik und im Südlichen Ozean durchgeführt, wobei Konzentration von 190 bis 220 ng/L TFA gemessen wurden. Frank et al. (2002) gehen auf der Grundlage aller oben genannten Messungen von einer homogenen Konzentration von TFA in den Ozeanen von weltweit ungefähr 200 ng/L aus. Unter der Annahme von $1{,}34 \times 10^{21}$ L Wasser in den Ozeanen, gehen die Autoren von einer Gesamtmenge von 268 Millionen Tonnen TFA in den Ozeanen aus.

Dagegen haben Scott et al. (2005) sehr heterogene TFA-Konzentrationen in den Ozeanen gemessen, die von weniger als 10 ng/L im Pazifik bis über 150 ng/L im Atlantik reichen. Während im Arktischen Ozean (Kanada Becken) bis 700 m Tiefe 60 bis 160 ng/L TFA gemessen wurden, war die Konzentration in tieferen Gewässern (Wasser älter als 1.000 Jahre) konstant bei 150 ng/L. Im Nordwestpazifik war die TFA-Konzentration in bis zu 100 m Tiefe niedrig und ab dann bis zu max. 60 ng/L. Im Südpazifik war die TFA-Konzentration generell niedrig, nur an einigen Stellen mit mehr als 800 m Tiefe lag sie bei 50 ng/L oder mehr. Generell wurden von Scott et al. (2005) hohe und homogene Werte in Gewässern des Atlantiks und Arktischen Ozeans gemessen, im Pazifik jedoch niedrigere und weniger homogene Werte. Ausgehend von ihren eigenen Messungen gehen Scott et al. (2005) von einer Menge von 61 bis 205 Millionen Tonnen TFA in den Ozeanen aus. Die Herkunft von TFA in den Ozeanen ist dabei

[116] EU-28 plus Norwegen, Schweiz und Türkei

laut den Autoren nicht allein durch den natürlichen Eintrag aus Tiefseeschloten zu erklären. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass gegenwärtig nur ein eingeschränkter Kenntnisstand hinsichtlich des Vorkommens von TFA in den Ozeanen existiert, wobei sich, wie oben ausgeführt, die Ergebnisse und Aussagen verschiedener Autoren (Frank et al. 2002, Scott et al 2005) einander zum Teil widersprechen. Aktuelle Messungen von TFA im Meerwasser könnten dazu beitragen, bestehende Widersprüche und Fragen zu klären und zudem Erkenntnisse hinsichtlich der Existenz und Art natürlicher TFA-Quellen liefern.

Die im Ozean befindliche TFA entstammt nach bisherigem Wissenstand sowohl natürlichen Quellen als auch dem Eintrag von anthropogen in die Umwelt eingebrachte TFA, die in die Wasserphase übergeht und darüber in die Ozeane gelangt. TFA-Salze können dabei auch aus den Ozeanen wieder ins Festland transportiert werden. Dieser Austrag verläuft wahrscheinlich analog zu anderen Salzen, die durch physikalische Prozesse wie das Platzen von Luftblasen an der Meeresoberfläche als Aerosole abtransportiert werden können (Gong et al. 1997). In einem „Special Review“ schätzt das EFCTC die Menge an TFA, die global aus den Ozeanen auf das Festland transportiert wird auf circa 4.000 Tonnen pro Jahr (EFCTC 2016). Zu dieser Einschätzung kommen die Autoren des „Special Review“ anhand des Konzentrationsverhältnisses von Chlorid zu TFA in Meerwasser. Da eine weitere Methodenbeschreibung auch auf Nachfrage bei EFCTC nicht erfolgte, können die die Ergebnisse nicht nachvollzogen und validiert werden.

Geht man jedoch - wie das EFCTC es tut - davon aus, dass sich TFA wie Chlorid verhält, ergibt sich ein anderes Szenario: Meerwasser hat im Durchschnitt einen Salzgehalt von 35 g pro Liter, wobei der Anteil des Chlorids bei 55 % liegt. Daraus ergibt sich eine Konzentration von ca. 19 g Chlorid pro Liter Meerwasser. Die relevanten Studien zur Konzentration von TFA in Meerwasser wurden weiter oben zitiert, wobei 150 ng/L als realistisch angesehen werden können und den 200 Millionen Tonnen TFA entspricht, die das EFCTC in ihrem „Special Review“ angibt[117]. Die Konzentration von Chlorid im Niederschlag über dem Festland liegt bei ca. 10 bis 20 mg/L. Geht man davon aus, dass sich eine maximale Konzentration von 20 mg/L nur aus dem Meerwasseraustrag speist, würde der Austrag von TFA analog global pro Jahr knapp 0,16 ng/L betragen, also sehr klein sein. Folgt man der Annahme des EFCTC bezüglich der Vergleichbarkeit von Chlorid und TFA hinsichtlich des Austrags aus dem Meer, kann der der Beitrag von TFA aus dem Meer demnach als vernachlässigbar eingeschätzt werden.

2.9.3 Weitere Reaktionen von Trifluoressigsäure (TFA) in der Atmosphäre

Trifluoressigsäure (TFA) ist in der Atmosphäre hoch persistent, allerdings bestehen zwei chemische Reaktionswege, die teilweise zum Abbau von TFA in der Atmosphäre führen können. Diese sind jedoch weit weniger wahrscheinlich als der Eintrag von TFA in die Umwelt über die Abregnung aus der Atmosphäre.

2.9.3.1 Reaktion mit OH-Radikalen

TFA kann zum einen mit OH-Radikalen reagieren, wobei CF_3COO-Radikale und Wasser entstehen (Møgelberg et al. 1994). Wie in Kapitel 2.7.3 beschrieben, werden diese Radikale in der Atmosphäre weiter zu HF und CO_2 abgebaut. TFA hat in Bezug auf die Reaktion mit OH-Radikalen allerdings eine atmosphärische Lebensdauer von ca. 230 Tagen (Hurley et al. 2004a), was weit länger ist als die Lebensdauer hinsichtlich nasser und trockener Deposition von respektive 9 Tagen (Kotamarthi et al. 1998) und 10 bis 30 Tagen (Tromp et al. 1995). Daher kann, entgegen der Schätzung von Møgelberg et

[117] Ausgehend von der Annahme, dass das Volumen der Ozeane global ca. $1{,}3 \times 10^9$ km^3 und damit $1{,}3 \times 10^{21}$ L beträgt, ergibt dies bei 150 ng TFA pro Liter eine Gesamtmenge von 200 Millionen Tonnen TFA.

al. (1994), dass die Reaktion mit OH-Radikalen 10-20 % des TFA-Verlustes in der Atmosphäre ausmacht[118], dieser Abbaupfad mit großer Wahrscheinlichkeit vernachlässigt werden. So schätzen Kanakidou et al. (1995), dass der Verlust von TFA durch die Reaktion mit OH-Radikalen die Menge von TFA in Regenwasser um maximal 5 % reduziert. Daher beziehen Kotamarthi et al. (1998), beispielsweise, den Verlust durch OH-Radikale in ihrer Modellstudie zur Bildung von TFA durch den Abbau von HFCKW und HFKW nicht mit ein. Henne et al. (2012) kamen in ihren Modellierungen auf eine Abbaurate von TFA durch OH-Radikale von ca. 1 % bis 3 %.

2.9.3.2 Reaktion mit Criegee-Zwitterionen

Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass TFA-Moleküle in der Atmosphäre mit Criegee-Zwitterionen[119] reagieren (Chhantyal-Pun et al. 2017). Die Reaktion mit Criegee-Zwitterionen könnte nach Chhantyal-Pun et al. (2017) mit 4 Tagen atmosphärischer Lebensdauer, im Gegensatz zu ca. 10 Tagen für nasse und trockene Deposition[120], den dominanten Reaktionspfad von TFA über bewaldeten Gebieten darstellen[121]. Modellrechnungen ergaben, dass die Reaktion von TFA mit Criegee-Zwitterionen in der Atmosphäre für Mitteleuropa ca. 13,5 % und für Deutschland ca. 9,2 % bis 17,1 % aller Abbauprozesse (inklusive Abbau durch OH-Radikale, sowie nasser und trockener Deposition) ausmachen könnte.[122]

Bei der Reaktion von TFA mit Criegee-Zwitterionen entstehen Hydroperoxyester (HPE)-Addukte[123] , die wiederum durch OH-Radikale abgebaut werden können. Reagiert ein TFA-Molekül beispielsweise mit dem Criegee-Zwitterion CH_2OO, entsteht der HPE $CF_3C(O)OCH_2OOH$. Dieser kann in der Atmosphäre weiter mit OH-Radikalen reagieren[124]:

---

118 Grund für diese Schätzung ist die Annahme von Møgelberg et al. (1994), dass die atmosphärische Lebensdauer von TFA hinsichtlich OH-Radikal-Abbau 68 Tage beträgt. Dies wurde von Hurley et al. (2004a) deutlich nach oben korrigiert. Hierzu sollte erwähnt werden, dass Timothy J. Wallington und Michael D. Hurley an beiden genannten Publikation beteiligt waren.

119 Criegee-Zwitterionen bzw. -Intermediate sind kurzlebige Carbonyloxide mit zwei individuellen radikalischen Zentren (https://www.internetchemie.info/chemie-lexikon/stoffe/c/criegee-intermediat.php, letzter Zugriff 20.07.2020). Sie entstehen bei der Reaktion von Alkenen mit Ozon in der Luft und in Pflanzenzellen (Quelle: Lexikon waldschädigende Luftverunreinigungen und Klimawandel, http://bfw.ac.at/rz/wlv.lexikon?keywin=375, letzter Zugriff 20.07.2020)

120 Chhantyal-Pun et al. (2017) gehen für TFA hinsichtlich nasser und trockener Deposition von einer Rate von ca. 10 Tagen aus, mit Verweis auf Hurley et al. (2004a), die aber nur Raten für die Reaktion von TFA mit OH-Radikalen bestimmt haben. Hurley et al. (2004a) zitieren in ihrer Studie die Depositionsraten aus Kotamarthi et al. (1998) und Tromp et al. (1995) und fassen beide Depositionsraten für Perfluorcarbonsäuren mit jeweils ca. 10 Tagen zusammen.

121 Bewaldete Gebiete sind weltweit die größte Quelle von Alkenen, die durch die Reaktion mit Ozon Criegee-Zwitterionen erzeugen (persönliche Kommunikation mit Dr. Rabi Chhantyal-Pun, School of Chemistry, University of Bristol am 20.09.2018)

122 Persönliche Kommunikation mit Dr. Anwar Khan (School of Chemistry, University of Bristol am 30.04.2020). Die 13,5 % beziehen sich auf das ungefähre Zentrum Mitteleuropas im Norden von Tschechien (Koordinaten: 50°22'42.4992"N 14°58'14.1528"O), die 9,2 % bis 17,1 % auf die Standorte der Regenwasser-Messstationen aus Kapitel 4 (Koordinaten siehe Tabelle 29 in Kapitel 4.3). Die Zahlen wurden von Dr. Anwar Khan basierend auf Modellrechnungen mit dem aktualisierten Criegee-Feld aus Holland et al. (2020) ermittelt. Diese Aktualisierung senkt den modellierten Wert des Beitrags der Reaktion von TFA und anderen Perfluorcarbonsäuren mit Criegee-Zwitterionen im Verhältnis zur Gesamtdeposition aus Chhantyal-Pun et al. (2017) und Chhantyal-Pun et al. (2018) deutlich ab.

123 Zusammengesetzte Moleküle aus den beiden Ursprungsmolekülen ohne die Bildung von Nebenprodukten

124 Persönliche Kommunikation mit Dr. Rabi Chhantyal-Pun (School of Chemistry, University of Bristol) am 24.09.2018

1. $CF_3C(O)OCH_2OOH$ (HPE) + OH → $CF_3C(O)OCH_2OO + H_2O$
2. $CF_3C(O)OCH_2OO + NO \rightarrow CF_3C(O)OCH_2O + NO_2$
    a. $CF_3C(O)OCH_2O + N_2 \rightarrow CF_3C(O)O + H_2CO$ (C-C-Bindungsbruch)
    b. $CF_3C(O)OCH_2O + O_2 \rightarrow CF_3C(O)OC(O)H + HO_2$
        i. $CF_3C(O)OC(O)H + H_2O \rightarrow$ **$CF_3C(O)OH$ (TFA)** + HC(O)OH (Hydrolyse)

Hierbei konkurrieren C-C-Bindungsbruch und Hydrolyse, wobei ersterer TFA irreversibel zerstört (siehe Abbaupfad des CF_3COO-Radikals in Abbildung 8 in Kapitel 2.7.3.2), während durch Hydrolyse TFA wieder neu gebildet wird. Neueste Untersuchungen ergaben, dass Perfluoroctansäure (PFOA) mit Criegee-Zwitterionen zu einem HPE reagiert, das mit großer Sicherheit nass deponiert wird, was zur Neubildung von PFOA führt und damit den Eintrag von PFOA in die Wasserphase beschleunigt (Holland et al. 2020). Dies gilt sehr wahrscheinlich in gleicher Weise für andere Perfluorcarbonsäuren wie TFA, so dass deren irreversible Zerstörung nur ca. 10 % betragen sollte [125]. Für Deutschland würden damit ca. 0,9 % bis 1,7 % der TFA-Moleküle in der Atmosphäre über Criegee-Zwitterionen zerstört. Die Reaktion mit Criegee-Zwitterionen stellt somit keinen signifikanten Abbaupfad für TFA in Deutschland dar, sondern beschleunigt lediglich die nasse Deposition.

Dies könnte auch erklären, warum Jordan & Frank (1999) eine 2,6-fach höhere TFA-Konzentration in Regen messen konnten, der durch das Kronendach eines Fichtenwaldes gefallen war, als jener, der in einer benachbarten Freifläche gesammelt wurde. Die Autoren erklären dies mit einer evaporativen Aufkonzentrierung des Regens auf der Blattoberfläche, als auch mit einer trockenen Deposition von TFA an der Pflanzenoberfläche mit anschließendem Abspülen durch Regen. Es wäre jedoch auch möglich, dass die nasse Deposition von TFA über dem bewaldeten Gebiet durch die höhere Konzentration an Criegee-Zwitterionen beschleunigt stattfand.

2.10 Biologische Abbaubarkeit und Ökotoxizität halogenierter Kälte- und Treibmittel mit kleinem GWP und deren persistente atmosphärische Abbauprodukte

2.10.1 Halogenierte Kälte- und Treibmittel mit kleinem GWP

2.10.1.1 Biologische Abbaubarkeit

Die Datenlage zur biologischen Abbaubarkeit der in dieser Studie näher betrachteten halogenierten Kälte- und Treibmittel mit kleinem GWP ist lückenhaft und beruht zum Teil auf Abschätzungen. Die Daten belegen jedoch übereinstimmend, dass die Stoffe nicht hydrolytisch gespalten werden und keinem biologischen Abbau zugänglich sind. Im et al. (2014) führten aerobe und anoxische Mikrokosmenversuche mit u-HFKW-1234yf in geschlossenen Serumflaschen durch, die mit 5 g/100 mL Sediment oder Boden angeimpft wurden (keine Standardtests). Hierbei war u-HFKW-1234yf weder einem mikrobiellen noch einem cometabolischen[126] oder abiotischem Abbau zugänglich. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus geschlossenen Systemen auf die reale Umwelt und damit die Frage, ob u-HFKW-1234yf in das Grundwasser gelangen kann, wird allerdings kontrovers diskutiert (Im et al. 2015). Auch in neueren Arbeiten werden keine neueren Daten aufgeführt (Fleet et al. 2017). Übersichtsartikel zur Abbaubarkeit und Ökotoxizität von HFKW und HFCKW auf Basis der entsprechenden ECETOC-Stoffdossiers

[125] Persönliche Kommunikation mit Dr. Rabi Chhantyal-Pun und Prof. Dr. Dudley E. Shallcross (School of Chemistry, University of Bristol) am 22.04.2020

[126] Cometabolimus: Verstoffwechslung eines Stoffes durch eine Zelle oder einen Mikroorganismus, bei dem die Zelle weder Energiegewinn aus dem Stoffwechsel bezieht noch die Produkte dieses Stoffwechsels weiter verwerten kann.

betreffen zwar andere als die betrachteten Verbindungen, belegen aber die schlechte Abbaubarkeit und moderate Ökotoxizität dieser Substanzgruppen (Berends et al. 1999b).

2.10.1.2 Ökotoxizität

Mit Ausnahme von u-HFKW-1234yf, u-HFKW-1234ze, u-HFCKW-1233zd und u-HFKW-1336mzz ist die Datenlage bzgl. der Ökotoxizität schwach und basiert überwiegend auf QSAR-Abschätzungen. Die verfügbaren Informationen sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Detaillierte Informationen zur biologischen Abbaubarkeit und Ökotoxizität der genannten Stoffe sind in Anhang A.8 hinterlegt.

Tabelle 18: Toxizität für verschiedener halogenierter Kälte- und Treibmittel mit kleinem GWP laut REACH Registrierungsdossier. LC_{50}, mittlere letale Konzentration (Tod von 50 % der untersuchten Population). EC_{50}, mittlere effektive Konzentration (Effekt bei 50 % der untersuchten Population). LOEC, „lowest observed effect concentration“ (geringste Konzentration bei der ein Effekt auf den Organismus eintritt). NOEC, „no observed effect concentration“ (höchste Dosis bei der keine Wirkung auf den Organismus eintritt). -, keine Daten verfügbar. (Stand: März 2020)

Organismengruppe	u-HFKW-1234yf	u-HFKW-1234ze	u-HFCKW-1233zd	u-HFKW-1336mzz
Fische (akut)	33 mg/L (LC_{50})	>117 mg/L (LC_{50})	38 mg/L (LC_{50})	76,1 mg/L (LC_{50})
Fische (chronisch)	2,7 mg/L (NOEC) 5,4 mg/L (LOEC) 22 mg/L (EC_{50})	-	-	9,58 mg/L (NOEC)
Daphnien (akut)	34 mg/L (NOEC) 65 mg/L (EC_{50})	160 mg/L (EC_{50})	82 mg/L (EC_{50})	22,5 mg/L (EC_{50})
Daphnien (chronisch)	15,2 mg/L (NOEC)	-	-	10,2 mg/L (NOEC)
Aquatische Algen und Cyanobakterien	>75 mg/L (NOEC) >100 mg/L (EC_{50})	170 mg/L (NOEC)	115 mg/L (NOEC) 215 mg/L (EC_{50})	6,92 mg/L (NOEC) 23,7 mg/L (EC_{50})
Mikroorganismen	-	-	-	1.000 mg/L (EC_{50})

Basierend auf den Daten der verschiedenen Tests aus Tabelle 18 werden unter REACH Konzentrationen für Stoffe genannt, bei denen keine negative Umweltwirkung zu erwarten ist („Predicted No-Effect Concentration“, PNEC). Der PNEC wird dabei ausgehend von den niedrigsten verfügbaren NOEC bzw. EC_{10} Werten abgeleitet, die in chronischen Tests erhoben wurden. Je nach Anzahl und Art der verfügbaren Tests wird der NOEC bzw. der EC_{10} Wert durch einen Sicherheitsfaktor von bis zu 100 dividiert (ECHA 2017). Verfügbare PNECs sind in Tabelle 19 für einige teilhalogenierte Treibhausgase mit kleinem GWP gelistet.

Tabelle 19: Ökotoxikologische Informationen für u-HFKW-1234yf, u-HFKW-1234ze(E) und u-HFCKW-1233zd(E) aus den REACH Dossiers. Angegeben ist die Konzentration, bei der keine negative Umweltwirkung zu erwarten ist (engl. PNEC, "Predicted No-Effect Concentration"). -, keine Daten verfügbar. (Stand: März 2020)

Gefahr für	u-HFKW-1234yf	u-HFKW-1234ze(E)	u-HFCKW-1233zd(E)
Aquatische Organismen			
Frischwasser	100 - 250 µg/L	100 µg/L	38 µg/L
Frischwasser (stoßweise Abgabe)	330 - 1.000 µg/L	1 mg/L	380 µg/L
Meerwasser	25 µg/L	-	3,8 µg/L
Meerwasser (stoßweise Abgabe)	keine Gefahren festgestellt	-	-
Kläranlage	keine Emissionen zu erwarten	-	keine Gefahren festgestellt
Sediment (Frischwasser)	1,35 mg/kg Trockengewicht	-	691 µg/kg Trockengewicht
Sediment (Meerwasser)	135 µg/kg Trockengewicht	-	69,1 µg/kg Trockengewicht
Luft	keine Gefahren festgestellt	-	keine Gefahren festgestellt
Terrestrische Organismen (Boden)	720 µg/kg Trockengewicht	-	126 µg/kg Trockengewicht
Prädatoren (Sekundäre Vergiftung)	Kein Bioakkumulationspotential	-	Kein Bioakkumulationspotential

2.10.1.3 Toxizität

Im Allgemeinen weisen HFKW eine eher geringe Toxizität auf. Wegen ihrer niedrigen Siedepunkte sind sie leicht flüchtig. HFKW-Gase und -Dämpfe sind schwerer als Luft, können sich in geschlossenen Räumen ansammeln, insbesondere am Boden oder in tiefergelegenen Bereichen und hohe Konzentrationen erreichen. Sehr hohe Konzentrationen an HFKW können zu lebensgefährdenden Herzrhythmusstörungen und durch Sauerstoffverdrängung zum Ersticken führen.

Im Zusammenhang mit u-HFKW und u-HFCKW gibt es einige Risikopotentiale, wobei die Brennbarkeit, insbesondere bei u-HFKW, sowie das Potential zur Bildung von Flusssäure und TFA zu erwähnen sind.

Verbrennungsprodukte

Flusssäure ist die Bezeichnung für die wässrige Lösung des Gases Fluorwasserstoff (HF), die wie das Gas stark ätzend und sehr giftig ist. Im Zusammenhang mit der Diskussion um die Sicherheit in Pkw-Klimaanlagen wurde vielfach gezeigt, dass bei Verbrennung des Kältemittels u-HFKW-1234yf u.a. Fluorwasserstoff entstehen kann (siehe Kapitel 2.6.1). Während HFKW-134a nach der Kältemittelnorm

ISO 817[127] als A1, also als gering toxisch und unbrennbar eingestuft ist, hat u-HFKW-1234yf die Einstufung A2L und gilt damit als Kältemittel mit geringer Toxizität und geringer Brennbarkeit. Der u-HFKW-1234yf bildet bei hohen Temperaturen, an heißen Oberflächen und bei Bränden Fluorwasserstoff, der bei Kontakt mit Luftfeuchte oder Wasser ätzende Flusssäure bildet (BAM 2010, KBA 2013). Auch bei u-HFKW-1234ze(E) bilden sich bei Entzündung oder im Brandfall giftige fluorierte Gase wie Fluorwasserstoff (siehe Kapitel 2.6.1).

Arbeitsplatzgrenzwert

Im Jahr 2014 veröffentlichte die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) einen 8-Stunden-Arbeitsplatzgrenzwert (Maximale Arbeitsplatzkonzentration, MAK) für 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (u-HFKW-1234yf) von 100 mL/m^3 (ppm) (DFG 2014), der nach Einsprüchen im Jahr 2015 auf 200 ml/m^3 (ppm) angehoben wurde (DFG 2015a, DFG 2015b) und weiterhin so angegeben wird (DFG 2018). Seit der Veröffentlichung im Gemeinsamen Ministerialblatt (GMBl 2016) im Juni 2016 ist der Wert von 200 ppm als Arbeitsplatzgrenzwert in Deutschland rechtlich bindend einzuhalten und in den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 900)[128] aufgeführt.

Nach der internationalen Norm ISO 817 Nr. 6.1.2 wird ein Kältemittel mit einem Arbeitsplatzgrenzwert unter 400 ppm in die Klasse B (höhere chronische Toxizität) eingestuft, wobei Arbeitsplatzgrenzwerte wie der MAK-Wert zugrunde zu legen sind (ISO 2017). Bei einem Arbeitsplatzgrenzwert von 200 ppm würde eine Einstufung des Kältemittels in die Klasse B (höhere chronische Toxizität) erfolgen. Der u-HFKW-1234yf wird dort derzeit jedoch als Kältemittel der Klasse A (geringere chronische Toxizität) gelistet. Die Einstufung von u-HFKW-1234yf in der ISO 817 und in der US-amerikanischen Kältemittelnorm ASHRAE 34 (ASHRAE 2016) in Klasse A beruht auf dem Wert von 500 ppm des Komitees für „Workplace Environmental Exposure Levels“ (WEEL) aus dem Jahr 2008. Die US-Behörde EPA („Environmental Protection Agency“) hatte jedoch bereits im Jahr 2011 in der Zulassung von u-HFKW-1234yf für Pkw und wiederholt im Jahr 2016 für größere Fahrzeuge jeweils einen strengeren Arbeitsplatzgrenzwert von 250 ppm über 8 Stunden festgelegt (EPA 2011, EPA 2016). Bisher sind weder ASHRAE noch ISO der Bitte des deutschen Normungsinstitutes DIN von 2017 nachgekommen, für u-HFKW-1234yf auf der Basis des neuen MAK-Wertes der DFG von 200 ppm eine Einstufung von u-HFKW-1234yf als Kältemittel der Klasse B (höhere chronische Toxizität) vorzunehmen. Stattdessen werden von den Kältemittelherstellern neue Kriterien zur Klassifizierung der Kältemittel diskutiert, um die Einstufung in Klasse A beizubehalten.

In einigen deutschsprachigen Sicherheitsdatenblättern für u-HFKW-1234yf wurde der Wert von 200 ppm angegeben (Honeywell 2016, Friedrichs 2017), in einem aktuellen deutschsprachigen Sicherheitsdatenblatt findet sich jedoch wieder der Wert von 500 ppm (Honeywell 2018) oder die Angabe fehlt vollständig (Linde 2016).

Stoffbewertung u-HFKW-1234yf

Wegen der gefährlichen Abbauprodukte, der Verbraucherexposition, der hohen zu erwartenden Einsatzmengen im Bereich der mobilen Klimatisierung, der weitverbreiteten Anwendung und der hohen

---

127 ISO 817 unterteilt Kältemittel in verschiedene Klassen der Toxizität und Brennbarkeit. A steht für geringe Toxizität („lower toxicity“), B für erhöhte Toxizität („higher toxicity“). Die Zahl 1 steht für unbrennbar („No flame propagation“), 2L für geringere Brennbarkeit („lower flammability“), 2 für brennbar („flammable“) und 3 für stärkere Brennbarkeit („higher flammability“).

128 TRGS 900: Technische Regeln für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte. BArBl Heft 1/2006 S. 41-55, Ausgabe: Januar 2006, zul. geändert und ergänzt: GMBl 2018 S.542-545 [Nr.28] (Fassung 07.06.2018) https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-900.pdf?__blob=publicationFile (letzter Zugriff: 23.10.2018)

Umweltbelastung wurde u-HFKW-1234yf[129] im Jahr 2012 in den fortlaufenden Aktionsplan der Gemeinschaft (Community Rolling Action Plan, CoRAP[130]) zur Stoffbewertung von Chemikalien nach der europäischen REACH Verordnung in Europa aufgenommen. Zielstellung der Stoffbewertung ist es, die genannten risikobasierten Bedenken zum Einsatz von u-HFKW-1234yf zu prüfen und ggf. Nachforderungen zu stellen oder Maßnahmen vorzuschlagen. Die Veröffentlichung der Stoffbewertung steht aufgrund von Nachforderungen seitens der EU-Kommission an die Registranten in Hinsicht auf eine mögliche Mutagenität noch aus. Eine Publikation der Stoffbewertung durch die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) ist noch nicht erfolgt (Stand: September 2020).

Angaben zur Toxizität aus der ECHA-Datenbank

Für u-HFKW-1234yf, u-HFKW-1234ze(E) und u-HFCKW-1233zd(E) liegen Registrierungsdossiers gemäß der EU-REACH-Verordnung in der ECHA-Datenbank vor[131]: Für **u-HFKW-1234yf** wurde eine geringe Gefahr bei Inhalations-, Haut-, Augen- oder oraler Exposition beschrieben, wobei nur ein Langzeit-Grenzwert („derived no-effect level", DNEL) für die wiederholte Aufnahme mit 950 mg/m^3 für Arbeiter definiert wurde.[132] Für **u-HFKW-1234ze** wurde bisher keine Gefahr bei Inhalationsexposition identifiziert, wobei der Langzeit-Grenzwert für die wiederholte Aufnahme mit 3.902 mg/m^3 für Arbeiter und 830 mg/m^3 für die allgemeine Bevölkerung liegt. Es gibt keine Angaben für Haut-, Augen- und orale Exposition. Für lokale Effekte bei Inhalation ist die Gefahr für die allgemeine Bevölkerung nicht bekannt.[133] Beide u-HFKW werden laut REACH-Dossier nur gering absorbiert, minimal metabolisiert und schnell aus dem Körper ausgeschieden. Für **u-HFCKW-1233zd** wurde bisher keine Gefahr bei Inhalations-, Haut-, Augen- oder oraler Exposition nachgewiesen. Jedoch liegt ein Langzeit-Grenzwert für die Inhalation von 1.779 mg/m^3 für Arbeiter sowie von 379 mg/m^3 für die allgemeine Bevölkerung vor. Zudem existiert ein Langzeit-Grenzwert für die orale Exposition für die allgemeine Bevölkerung von 109 mg/kg Körpergewicht pro Tag.[134]

Weitere Toxizitätspotentiale

Halogenierte Verbindungen mit einer $=CF_2$ Gruppe sind oft mit toxischen Effekten assoziiert, da diese Gruppe sehr reaktiv ist (McLinden et al. 2017), was auch als „$=CF_2$ structural alert" bezeichnet wird (Lindley & Noakes 2010). Als relevant einzustufende Stoffe, die eine $=CF_2$ Gruppe tragen, sind unter anderem u-HFKW-1345czf, u-FCKW-1113, Tetrafluorethen (R1114) und Hexafluorpropen (R1216) zu nennen (Lindley & Noakes 2010). Auch bei u-HFKW-1225zc, der ebenfalls eine $=CF_2$ Gruppe besitzt, zeigt sich die hohe Korrelation von Reaktivität und Toxizität.

Lediglich u-HFKW-1123, das als Kältemittel vertrieben wird, stellt eine Ausnahme dar, da der Stoff eine $=CF_2$ Gruppe trägt, aber in seiner akuten Toxizität mit dem aktuell verwendeten Kältemittel u-HFKW-1234ze(E) vergleichbar ist (Fukushima & Hashimoto 2015, McLinden et al. 2017). Zur chronischen Toxizität von u-HFKW-1123 sind bisher keine Daten verfügbar (McLinden et al. 2017).

Einige anfangs vielversprechende Ersatzstoffe für HFKW werden heute aufgrund ihrer (potentiellen) Toxizität nicht weiter in Erwägung gezogen bzw. verwendet. Hierzu zählen beide Isomere (Z und E) von u-HFKW-1225ye, die potentiell sub-chronische und chronische Toxizität aufweisen (Lindley & No-

---

129 Der u-HFKW-1234yf wird dort als „polyhaloalkene" bezeichnet.

130 https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/evaluation/community-rolling-action-plan/corap-table/-/dislist/details/0b0236e1807e4409 (letzter Zugriff: 08.04.2020)

131 Für u-HFKW-1336mzz(Z) liegt ein Dossier vor, jedoch enthält dies keine verwertbare toxikologische Information.

132 https://echa.europa.eu/de/brief-profile/-/briefprofile/100.104.879 (letzter Zugriff: 08.04.2020)

133 https://echa.europa.eu/de/brief-profile/-/briefprofile/100.104.972 (letzter Zugriff: 08.04.2020)

134 https://echa.europa.eu/de/brief-profile/-/briefprofile/100.149.148 (letzter Zugriff: 08.04.2020)

akes 2010). Der u-HFKW-1225ye ist auch ein Nebenbestandteil von u-HFKW1234yf, ebenso sind weitere mögliche Nebenbestanteile von u-HFKW und u-HFCKW nachweislich gesundheitsschädlich, so z.B. das krebserregende u-HFCKW-1140, das bei der Produktion von u-HFKW-1234yf entstehen kann (siehe Kapitel 2.4.4).

2.10.2 Trifluoressigsäure (TFA)

Als Hauptquelle für TFA in der Umwelt wurde im Jahr 2000 der photolytische Abbau von HFCKW-123, HFCKW-124 und HFKW-134a genannt (Berg et al. 2000). Von Ellis und Mabury (2000) wurde als weitere Quelle das in den großen Seen gegen parasitäre Meerneunaugen eingesetzte 3-Trifluormethyl-4-nitrophenol (TFM) identifiziert, das bei einer Wellenlänge des Lichtes von 365 nm photolytisch zu TFA abgebaut wird. Auch die oberflächenaktive Perfluoroctansäure (PFOA), die selbst als persistent eingestuft ist, wird durch elektrochemische Behandlung zur TFA umgesetzt (Gong et al. 2014). Bei der Ozonung von Kläranlagenabläufen kann sich aus mehreren Vorläufersubstanzen TFA bilden. Zudem entsteht TFA auch bei der Verbrennung von Fluorpolymeren wie Polytetrafluorethen (Handelsname Teflon) (Scheurer et al. 2017). Zu TFA liegt eine ausführliche Umweltrisikoanalyse von Boutonnet et al. (1999) vor, so dass sich die folgenden Recherchen auf den Zeitraum ab dem Jahr 2000 konzentrierten.

2.10.2.1 Biologische Abbaubarkeit

Es liegen verschiedene Abbauergebnisse aus Standardtests mit (verlängerten) Closed Bottle Tests (OECD 301 D) oder dem SCAS-Test (OECD 302 A) vor. Die Tests berichten übereinstimmend eine vernachlässigbare Abbaubarkeit von TFA. Es gibt zwar Hinweise, dass Trifluoressigsäure sowohl in oxischen (Sauerstoff enthaltenden) als auch in anoxischen (sauerstofffreien) marinen Sedimenten abgebaut wird (Visscher et al. 1994, Oremland et al. 1995). Die Ergebnisse ließen sich jedoch nicht reproduzieren und werden daher u.a. von Boutonnet et al. (1999) in Frage gestellt. Bei der Uferfiltration (26 Meter in 8 Tagen) zeigte TFA ein konservatives Verhalten (Berg et al., 2000). Scheurer et al. (2017) bestätigen, dass TFA weder in Kläranlagen noch in Bodenfiltern abgebaut wird. Franco et al. (2014) beschreiben, dass der Mykorrhizapilz *Pisolithus tinctorius* TFA toleriert und abzubauen vermag. Ellis et al. (2001a) beobachteten in einer Feldstudie selbst nach einem Jahr keinen Abbau von TFA. Kim et al (2000) berichten von einem anaeroben TFA-Abbau über Cometabolismus[135] mittels reduktiver Dehalogenierung in einer 90-wöchigen Studie.

2.10.2.2 Toxizität und Ökotoxizität

Trifluoressigsäure (TFA) kann als konzentrierte Säure für den Menschen bei Kontakt und Aufnahme eine Gefahr darstellen. Eine derartige Exposition ist jedoch durch die verhältnismäßig niedrige Konzentration in der Atmosphäre sehr unwahrscheinlich (Solomon et al. 2016). Für Arbeitsplätze, an denen auch sehr hoch konzentrierte TFA-Säure gehandhabt werden kann, gelten Grenzwerte für die langzeitige und kurzzeitige Inhalation von 2,67 mg/m^3 und 16 mg/m^3 und 42 µg/kg Körpergewicht pro Tag für die wiederholte orale Aufnahme[136]. TFA wird nach Tang et al. (1998) in Säugetieren nicht metabolisiert[137] und Trifluoracetat zeigt nach Blake et al. (1981) keine Gentoxizität.

Zu Trifluoracetat liegen zahlreiche Ökotoxizitätsstudien vor, die insgesamt auf ein geringes ökotoxisches Potential hinweisen (siehe REACH-Registrierungsdossier für TFA[136], Tabelle 20). Es zeigt sich, dass Trifluoracetat für die untersuchten Organismen wenig ökotoxikologische Wirkung zeigt, am ehesten jedoch für die Süßwasser-Grünalge *Raphidocelis subcapitata*.

---

135 Cometabolischer Abbau wurde hier in einer gemischten Kultur nachgewiesen, die natürlich vorkommende Mikroorganismen enthält, die gewöhnlich in natürlichen Wassersystemen gefunden werden.

136 https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/5203 (letzter Zugriff: 28.03.2020)

137 Orale Aufnahme- und Inhalationsstudien an Mäusen und Ratten.

Tabelle 20: Ökotoxikologische Wirkung von Trifluoressigsäure (TFA) auf verschiedene Algen und Landpflanzen (REACH Registrierungsdossier für TFA[a]). EC_{10}, mittlere effektive Konzentration (Effekt bei 10 % der untersuchten Population). EC_{50}, mittlere effektive Konzentration (Effekt bei 50 % der untersuchten Population). LC_{50}, mittlere letale Konzentration (Tod von 50 % der untersuchten Population). LOEC, „Lowest observed effect concentration" (geringste Konzentration bei der ein Effekt auf den Organismus eintritt). NOEC, „No observed effect concentration" (höchste Dosis bei der keine Wirkung auf den Organismus eintritt). -, keine Daten verfügbar. (Stand: März 2020)

Organismus	EC_{10} (mg/L)	EC_{50} (mg/L)	LC_{50} (mg/L)	LOEC (mg/L)	NOEC (mg/L)
Raphidocelis subcapitata (Süßwasser-Grünalge, frühere Bezeichnung *Selenastrum capricornutum*)	5,59	237	-	-	2,5
Lemna gibba (Wasserlinse)	-	915[b], 999[c]	-	-	250[b,c]
Daphnia magna (Wasserfloh), Kurzzeittest	-	>999	-	-	999
Daphnia magna (Wasserfloh), Langzeittest	-	>25	-	>25	≥25
Danio rerio (Zebrafisch), Kurzzeittest	-	-	>999	-	≥999
Mikroorganismen einer Abwasseraufbereitungsanlage in der Nähe von Darmstadt (Deutschland)	>832	>832	-	-	>832

[a] https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/5203 (letzter Zugriff: 28.03.2020)
[b] Wirkung auf Anzahl der Wedel
[c] Wirkung auf Biomasse

Der niedrigste TFA-Schwellenwert (0,12 mg/L) wurde bis zum Jahr 2017 für die Süßwasseralge *Raphidocelis subcapitata* (ehemals *Selenastrum capricornutum*) gemessen (Boutonnet et al. 1999). Da sich die Alge bei Zugabe von Zitronensäure erholte, vermuten die Verfasser einen möglichen Einfluss von Trifluoracetat auf den Zitronensäurezyklus. Für andere Organismen wie Wasserlinse und verschiedene Tierarten und Mikroorganismen wurden höhere Schwellenwerte gefunden (Tabelle 20). Im anaeroben Milieu wurden keine störenden Effekte von TFA beobachtet (Emptage et al. 1997). 2017 wurden die Ergebnisse der bisherigen Studien zur Wirkung von TFA auf aquatische Organismen und insbesondere die Süßwasseralge *Raphidocelis subcapitata* in einer neuen Studie von INERIS erneut überprüft (Chabot, 2017). Diese Studie erfüllte die Anforderungen der OECD TG 201 (OECD Testing Guideline 201, Version von 23.03.2006) und ergab für die Wachstumshemmung durch TFA über 72 Stunden einen EC_{50}[138] von 237 mg/L, einen EC_{10}[139] von 5,59 mg/L und eine NOEC[140] von 2,5 mg/L.

An neueren Arbeiten ist die von Smit et al. (2009) zu erwähnen, die die Wirkung von Trifluoracetat gegenüber Gartenbohnen (*Phaseolus vulgaris*) und Mais (*Zea mays*) untersuchten. Eine deutliche Inhibierung photosynthetischer Parameter wurde bei erhöhten Trifluoracetat-Konzentrationen nachgewiesen. Das Wachstum der Gartenbohne von Tag 7 bis 14 zeigte eine dosisabhängige Hemmung von 13 % bei 0,625 mg/L Na-TFA und 76 % bei 160 mg/L Na-TFA. Die entsprechenden Werte für Mais lagen bei 17 % bis 70 %.

Hanson et al. (2002) untersuchten die Mischungstoxizität der Trichloressigsäure (TCA) und Trifluoressigsäure in aquatischen Mikrokosmen für 49 Tage im Konzentrationsbereich von je 0,1 bis 10 mg/L

138 Mittlere effektive Konzentration (Effekt bei 50 % der untersuchten Population).
139 Mittlere effektive Konzentration (Effekt bei 10 % der untersuchten Population).
140 „No observed effect concentration" (höchste Dosis bei der keine Wirkung auf den Organismus eintritt).

und fanden kein signifikantes Risiko durch TCA/TFA-Mischungstoxizitäten im umweltrelevanten Konzentrationsbereich.

Ulhaq et al. (2013) untersuchten die Wirkung von TFA im Fischembryotest mit *Danio rerio* und bestimmten einen EC_{50} (6 Tage nach der Befruchtung) von 700 mg/L. Weitere Ökotoxizitätsdaten werden u.a. von Fleet et al. (2017) zitiert und runden das Gesamtbild ab ohne wesentliche neue Erkenntnisse zu bringen: Berends et al. (1999a) berichten von der Hemmwirkung von Trifluoracetat gegenüber verschiedenen Algenspezies (EC_{50} immer >100 mg/L). Hanson et al. (2002) untersuchten die Trifluoracetat-Toxizität gegenüber den Wasserpflanzen *Myriophyllum sibiricum* und *Myriophyllum spicatum* (EC_{50} = 357 mg/L bzw. 313 mg/L).

Für TFA liegt ein REACH-Registrierungsdossier vor, in dem weitere Ökotoxizitätsdaten dokumentiert werden.[141] Im akuten Daphnientest nach OECD-Leitlinie 202 wurde keine Toxizität von TFA gegenüber *Daphnia magna* (großer Wasserfloh) bei Konzentrationen bis 999 mg/L nach 48 Stunden beobachtet. Im chronischen Daphnientest nach OECD-Leitlinie 211 wurde nach 21 Tagen ein NOEC („No Observed Effect Concentration“) ≥ 25 mg/L in Bezug auf die Überlebensrate der Elterntiere und die Reproduktionsrate beobachtet. Zur akuten Toxizität in Zebrafischen über vier Tage ergab eine Studie nach OECD-Leitlinien 203 ein NOEC von 999 mg/L. Es liegen jedoch keine chronischen Daten für Fische vor (z.B. „Fish early life stage test“, FELS OECD-Leitlinie 210). Ferner wurde eine Studie nach der OECD-Leitlinie 209 an Mikroorganismen durchgeführt, die ein NOEC von über 832 mg/L ergab.

Basierend auf den verschiedenen Toxizitätstests wurde die PNEC („Predicted No-Effect Concentration“) für TFA, die der Einschätzung des Umweltrisikos eines Stoffes dient, seitens der ECHA für die verschiedenen Medien ermittelt (Tabelle 21). In Süßgewässern liegt sie laut REACH Dossier bei 560 µg/L. Der gesundheitliche Orientierungswert (GOW) liegt bei 3 µg/L (UBA 2019). Der nur vorübergehend hinnehmbare Vorsorge-Maßnahmenwert für TFA wird vom Umweltbundesamt, einer EU-Empfehlung folgend, mit 10 µg/L angegeben (SANCO 2003, UBA 2008)[142].

In den Labortests an verschiedenen Organismengruppen zeigten sich bei TFA-Konzentrationen, wie sie bisher in der Umwelt gefunden werden, keine schädigenden Auswirkungen. Aufgrund der Persistenz des Stoffes TFA ist jedoch mit einer langfristigen Konzentrationserhöhung in der Umwelt zu rechnen.

[141] https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/5203 (letzter Zugriff: 28.03.2020)

[142] Die Ableitung eines Trinkwasserleitwertes für TFA ist in der Diskussion (Stand Mai 2020)

Tabelle 21: Ökotoxikologische Information für Trifluoressigsäure (TFA) aus den REACH Dossiers. Angegeben ist, falls verfügbar, die Konzentration, bei der keine negative Umweltwirkung zu erwarten ist („Predicted No-Effect Concentration“, PNEC). (Stand: März 2020)

Gefahr für	TFA
Aquatische Organismen	
Frischwasser	560 µg/L
Frischwasser (stoßweise Abgabe)	2,37 mg/L
Meerwasser	56 µg/L
Meerwasser (stoßweise Abgabe)	Keine Daten verfügbar
Kläranlage	83,2 mg/L
Sediment (Frischwasser)	2,36 mg/kg Trockengewicht
Sediment (Meerwasser)	236 µg/kg Trockengewicht
Luft	keine Gefahren festgestellt
Terrestrische Organismen (Boden)	4,7 µg/kg Trockengewicht
Prädatoren (Sekundäre Vergiftung)	Kein Bioakkumulationspotential

3 Projektionen halogenierter Kälte- und Treibmittel bis zum Jahr 2050

3.1 Zielsetzung

In diesem Kapitel werden die Verbrauchs- und Emissionsmengen halogenierter Kälte- und Treibmittel in einem Maximalszenario der zukünftigen Verwendung und Emission halogenierter Ersatzstoffe mit kleinem GWP (u-HFKW und u-HFCKW) quantifiziert, um daraus heutige und zukünftige Maximalmengen in Deutschland und den EU-28 Ländern[143] gebildeter persistenter Abbauprodukte abschätzen zu können. Dabei sollen folgende Fragen beantwortet werden:

1. Welche halogenierten Kälte- und Treibmittel werden bis zum Jahr 2050 allein oder in Gemischen als Ersatz für treibhausrelevante Stoffe in welchen Anwendungen, in welchen Mengen und in welchen Zusammensetzungen in Deutschland und in Europa (EU-28) eingesetzt werden, basierend auf einem u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario ab dem Jahr 2018?
2. Welche Emissionen (Art und Menge) werden bis zum Jahr 2050 bei der Produktion, Verwendung und Entsorgung anfallen?
3. Welche Abbauprodukte sind in welchen Mengen bis zum Jahr 2050 zu erwarten?

Zur Beantwortung dieser Fragestellungen werden frühere, aktuelle und künftige Verwendungsmengen (im Folgenden als „Bedarf“ bezeichnet, d.h. benötigte Mengen für die Erstbefüllung von Neugeräten und Nachfüllmengen bei bestehenden Geräten) und Emissionen von halogenierten Kälte- und Treibmitteln in einem geeigneten Modell abgebildet.

u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario zur Abschätzung der Umweltbelastung

Da die vorliegende Studie eine Einschätzung der Umweltbelastung mit persistenten Abbauprodukten halogenierter Kälte- und Treibmittel zum Fokus hat, wurden zukünftige Bedarfs- und Emissionsmengen von Kälte- und Treibmitteln in Deutschland und der EU-28, sowie die daraus abgeleiteten Mengen an atmosphärischen Abbauprodukten, im Rahmen eines Szenarios mit maximaler Verwendung und Emission von halogenierten Ersatzstoffen mit kleinem GWP projiziert. Das bedeutet, dass der Umstellung von HFKW auf u-HFKW und u-HFCKW Vorrang vor der Umstellung auf nicht-halogenierte Stoffe (z.B. Propan und CO_2) gegeben wurde. Ausnahme stellen nur Sektoren dar, in denen nicht-halogenierte Stoffe bereits am Markt etabliert sind (z.B. Ammoniak in großindustriellen Kälteanlagen). Für alle Sektoren wurde zudem angenommen, dass die Umstellung auf halogenierte Kälte- und Treibmittel mit kleinem GWP nicht mit einer Reduktion der Leckageraten oder einer Zunahme der Rückgewinnung von Gasmengen einhergeht. Die hier präsentierten Projektionen bilden daher nicht zwingend die reale Entwicklung am Kälte- und Treibmittelmarkt bzw. die Emissionsentwicklung ab, sondern erlauben eine Abschätzung der möglichen Maximalmenge persistenter Abbauprodukte.

[143] Das Vereinigte Königreich wurde auch nach 2020 nicht aus der Analyse ausgeschlossen, da das Ziel der Projektionen eine möglichst umfassende Bewertung der Umweltbelastung war.

3.2 Methodenbeschreibung

3.2.1 Beschreibung des Modells und dessen Weiterentwicklung

Für die Projektion wurde auf ein bereits entwickeltes Modell zurückgegriffen, das für die Revision der EU F-Gas-Verordnung von Öko-Recherche und Öko-Institut im Auftrag der EU-Kommission entwickelt wurde (Schwarz et al. 2011). Das so genannte AnaFgas-Modell („Analysis of fluorinated greenhouse gases in EU-27"), das Bedarf und Emissionen fluorierter Treibhausgase in der EU in verschiedenen Szenarien abbildet, konnte an die spezifischen Fragestellungen dieses Projekts angepasst werden.

Das AnaFgas-Modell ist ein „Bottom-up" Bestands-Modell, das Bedarfs- und Emissionsszenarien für F-Gase in relevanten Sektoren und Unter-Sektoren für die EU-27[144] Mitgliedsstaaten ermittelt (Schwarz et al. 2011). Es modelliert Bedarf und Emissionen von HFKW sowie HFCKW-22 für die Zeit von 1995 bis 2050, basierend auf Marktdaten und Schätzungen der jährlich verkauften Menge an Geräten[145] , die diese Stoffe enthalten und der Menge an Stoffen, die innerhalb der EU benötigt werden, um Geräte herzustellen und/oder zu warten.

Alle Bedarfs- und Emissionsschätzungen sind von Bottom-up-Verfahren abgleitet, Bedarf und Emissionen werden pro Sektor anhand von zugrundeliegenden Faktoren errechnet (Abbildung 10). Diese beinhalten jährliche Veränderungen im Geräte-Bestand, Zusammensetzung und Befüllung von Geräten, sowie Leckage-Raten während der Nutzungsphase und der Zerstörung der Geräte am Ende deren Lebensdauer. Einige dieser Komponenten werden von weiteren Faktoren beeinflusst, so beispielsweise von der Bevölkerungsentwicklung, der Zunahme des Bruttoinlandsprodukts oder technologischen Veränderungen. Basierend auf diesen Faktoren können jährliche Bestände und Emissionen sowie der Verbrauch für jedes Jahr nach Subsektor und EU-Mitgliedsstaat berechnet werden.

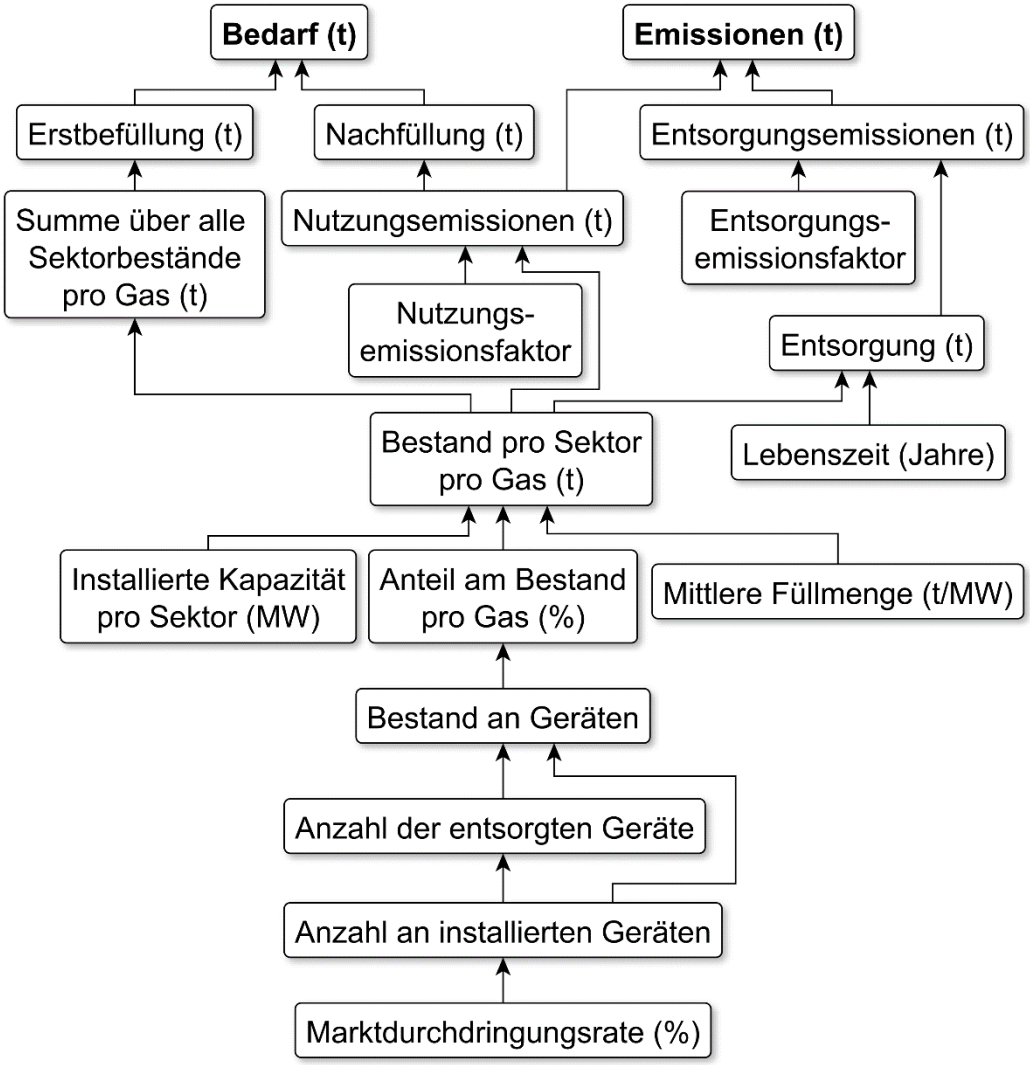
Grundsätzlich ergibt sich der Bedarf aus der Menge der Erstbefüllung von Geräten in Europa (EU-28) und der Menge an Gas, die benötigt wird, um die während der Nutzungsphase emittierte Menge aus dem Bestand an Geräten in Europa im Rahmen der Gerätewartung aufzufüllen (Abbildung 10). Diese Geräte können entweder in Europa produziert und befüllt oder vorbefüllt aus dem europäischen Ausland importiert worden sein. Die Menge an Emissionen ergibt sich aus den Emissionen während der Nutzungsphase und den Emissionen aus der Entsorgung von Altgeräten. Dabei werden spezifische Emissionsfaktoren für die Nutzung und Entsorgung je Gas und Sektor angenommen, die sich durch technologische Entwicklungen im Laufe der Zeit verändern können.

---

144 EU-27 bezieht sich hier auf die 27 EU-Mitgliedsstaaten in 2011. Kroatien trat der EU erst 2013 bei und ist, im Gegensatz zum Vereinigten Königreich, nicht Teil der hier erwähnten EU-27.

145 Der Begriff Geräte umfasst hier Anlagen (z.B. Kühlmöbel oder Klimaanlagen) und Produkte (z.B. Dämmschaum oder Druckgasbehälter).

Abbildung 10: Stark vereinfachte Darstellung der grundsätzlichen Struktur des AnaFgas-Modells zur Berechnung von Bedarf und Emissionen von halogenierten HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in Europa (EU-28) pro Sektor und Gas in metrischen Tonnen. Die tatsächlichen Berechnungen sind hochgradig sektorspezifisch und berücksichtigen weitere Faktoren wie z.B. die Bevölkerungsentwicklung in den verschiedenen EU-Mitgliedsstaaten und technologische Entwicklungen. Die Erstbefüllung bezieht sich nur auf in Europa (EU-28) befüllte Geräte.



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche

AnaFgas verwendet Marktinformationen, um Inventare des Bestandes von Geräten in jedem Anwendungssektor in jedem EU-Land zu erheben. Dies schließt den Prozentsatz des Geräte-Bestandes mit ein, der die verschiedenen F-Gase enthält. Diese modellierten Bestands-Inventare werden durch das jährliche Hinzufügen von neuen Geräten bzw. neuen F-Gasen und die Stilllegung von Altgeräten nach einer angemessenen Anzahl von Jahren aufrechterhalten. Jährliche Leckage-Raten, Wartungsemissionen und Entsorgungsemissionen werden für jede Endanwendung einzeln geschätzt.

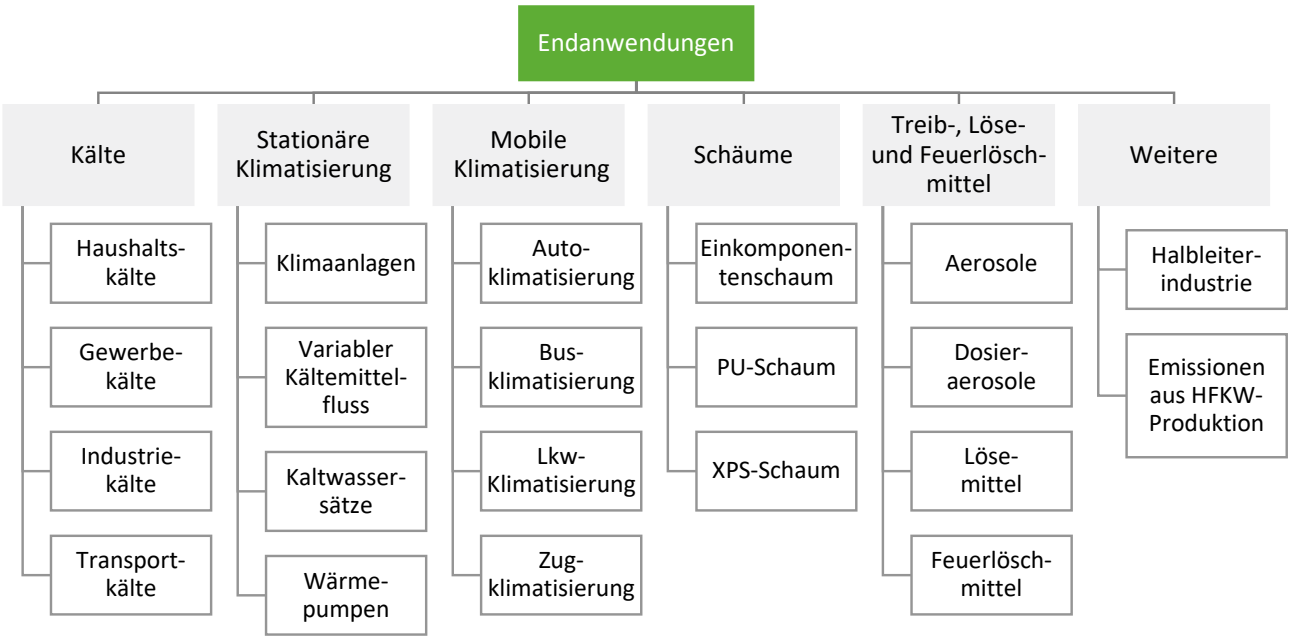
Für Aussagen im Hinblick auf die Verwendung und Emissionen von u-HFKW im Jahre 2050 wird der Schwerpunkt der Projektionen auf Europa (EU-28) gelegt. Damit können von großräumigen Emissi-

onsabschätzungen, unter Nutzung der in der Analyse des Ist-Zustandes genannten Atmosphären-Simulationsstudien (z.B. von Henne et al. 2012), Aussagen zu den Depositionen von möglichen Abbauprodukten (insbesondere TFA) abgeleitet werden.

Folgende Anpassungen am AnaFgas-Modell wurden im Rahmen dieses Vorhabens in den in Abbildung 11 dargestellten Sektoren der stationären Kälte und Klimatisierung, mobilen Klimatisierung, Schäume, sowie Treibmitteln vorgenommen:

- Aktualisierung der Datenbasis bis in das Jahr 2016 für Kälte- und Treibmittel
- Integration der neuen Kälte- und Treibmittel (siehe Tabelle 22)
- Integration der Länderdaten für Kroatien für die gesamte Zeitreihe[146,147]
- Für die Anwendungen der Sektoren Lösemittel und Feuerlöschmittel sowie der Kategorie „Weitere“ in Abbildung 11 wurden keine Anpassungen vorgenommen, da es sich nicht um Kälte- oder Treibmittel handelt. Die Projektionen zu diesen Sektoren aus dem ursprünglichen AnaFgas-Modell wurden für HFCKW und HFKW dennoch unverändert übernommen, da so eine realistischere Projektion möglich war. Zudem enthalten die Sektoren dieser Gruppe einige Substanzen, die beim Abbau in der Atmosphäre TFA bilden können.

Abbildung 11: Anwendungsbereiche von HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW im für dieses Vorhaben angepassten AnaFgas-Modell; PU steht für Polyurethan, XPS für extrudiertes Polystyrol.



Quelle: Schwarz et al. (2011), eigene Darstellung, Öko-Recherche

146 Hierzu wurden im Rahmen eines Workshops mit dem Projektpartner Öko-Institut nötige Anpassungen am AnaFgas-Modell erarbeitet und umgesetzt.

147 Das Vereinigte Königreich blieb im angepassten AnaFgas-Modell in Absprache mit dem Umweltbundesamt über März 2019 hinaus enthalten, da Emissionen auf europäischer Ebene – und nicht nur auf EU-Ebene – analysiert werden sollen.

Das ursprüngliche AnaFgas-Modell umfasst 30 verschiedene Einzelstoffe und vier Gemische. Für das aktuelle Vorhaben wurde die Auswahl der zu berücksichtigenden Stoffe und Gemische anhand der Ergebnisse aus der Analyse des Ist-Zustandes erweitert und dann entsprechend der Fokussierung des Vorhabens auf halogenierte Kälte- und Treibmittel wieder eingeengt (Tabelle 22).

Teilweise bieten verschiedene Gasproduzenten nahezu identische Gemische für den gleichen Anwendungsbereich an. Da einige dieser Gemische noch nicht am Markt etabliert sind, kann keine Aussage darüber getroffen werden, welches Gemisch sich schließlich durchsetzt bzw. in welchem Verhältnis die Marktanteile zueinanderstehen werden. In diesen Fällen wurden die jeweiligen Gemische zur Modellierung vereinheitlicht, indem die einzelnen Gemisch-Bestandteile gemittelt wurden[148]. Die Gemische R454C und R455A sowie R448A und R449A wurden stets vereinheitlicht. R513A und R450A wurden in den Sektoren Industriekälte, in der Transportkälte für Kühl-Lkws und Kühlanhänger und in der Zugklimatisierung zusammengefasst.

Für den Schaumsektor war zum Zeitpunkt der Modellierung noch nicht klar, wie stark sich die neueren u-HFKW und u-HFCKW am Markt etablieren werden. Für gasförmige Schaumtreibmittel ist hier insbesondere u-HFKW-1234ze(E) zu nennen. Weiterhin wird u-HFCKW-1224yd(Z) auch als Schaumtreibmittel verkauft, wobei der Fokus auf dem Einsatz als Kältemittel liegt. Für die Projektionen wurde u-HFCKW-1224yd(Z) nicht berücksichtigt, da sich bisher nicht abzeichnet, ob es sich gegen die starke Konkurrenz am EU-Markt behaupten können wird. Kandidaten für flüssige Schaumtreibmittel auf dem EU-Markt sind u-HFKW-1336mzz(Z) und u-HFCKW-1233zd(E).

Tabelle 22: Liste der Stoffe und Gemische im AnaFgas-Modell für die Berechnungen in diesem Projekt. Die dem Modell aus dem Jahr 2011 neu hinzugefügten Stoffe und Gemische sind kursiv geschrieben. Die doppelt bezeichneten Mischungen R448A/R449A, R450A/R513A, R454C/R455A sind keine existierenden Kältemittel, sondern wurden für die Projektionen zusammengeführt.

Stoffgruppe	Stoffbezeichnung	Chemische Formel bzw. Zusammensetzung bei Gemischen
HFCKW		
	HFCKW-22	$CHClF_2$
HFKW		
	HFKW-23	CHF_3
	HFKW-32	CH_2F_2
	HFKW-125	CHF_2CF_3
	HFKW-134a	CH_2FCF_3
	HFKW-143a	CH_3CHF_2
	HFKW-152a	CH_3CHF_2
	HFKW-227ea	CF_3CHFCF_3
	HFKW-236fa	$CF_3CH_2CF_3$
	HFKW-245fa	$CHF_2CH_2CF_3$

148 Beispielsweise haben das Gemisch R454C und das R455A beide ein GWP von 148 und werden vornehmlich als Ersatz für R404A angeboten. R454C besteht zu 21,5 % aus HFKW-32 und zu 78,5 % aus u-HFKW-1234yf. R455A dagegen zu 21,5 % aus HFKW-32, 75,5 % u-HFKW-1234yf und 3 % CO_2. Beide Gemische wurden für die Modellierung in AnaFgas ihren Anteilen gemäß gemittelt: R454C/R455A besteht somit aus 21,5 % HFKW-32, 77 % u-HFKW-1234yf und 1,5 % CO_2.

Stoffgruppe	Stoffbezeichnung	Chemische Formel bzw. Zusammensetzung bei Gemischen
	HFKW-365mfc	$CH_3CF_2CH_2CF_3$
	HFKW-43-10-mee	$CF_3CHFCHFCF_2CF_3$
u-HFKW und u-HFCKW		
	u-HFKW-1234yf	$CF_3CF=CH_2$
	u-HFKW-1234ze(E)	*trans-$CF_3CH=CHF$*
	u-HFKW-1336mzz(Z)	*cis-$CF_3CH=CHCF_3$*
	u-HFCKW-1233zd(E)	*trans-$CF_3CH=CHCl$*
Gemische		
	R404A	HFKW-125 (44 %), HFKW-134a (4 %), HFKW-143a (42 %)
	R407C	HFKW-32 (23 %), HFKW-125 (25 %), HFKW-134a (52 %)
	R410A	HFKW-32 (50 %), HFKW-125 (50 %)
	R507A	HFKW-125 (50 %), HFKW-143a (50 %)
	R448A	*HFKW-32 (26 %), HFKW-125 (26 %), HFKW-134a (21 %), u-HFKW-1234yf (20 %), u-HFKW-1234ze(E) (7 %)*
	R449A	*HFKW-32 (24,3 %), HFKW-125 (24,7 %), HFKW-134a (25,7 %), u-HFKW-1234yf (25,3 %)*
	R450A	*HFKW-134a (42 %), u-HFKW-1234ze(E) (58 %)*
	R452A	*HFKW-32 (11 %), HFKW-125 (59 %), u-HFKW-1234yf (30 %)*
	R454C	*HFKW-32 (21,5 %), u-HFKW-1234yf (78,5 %)*
	R455A	*HFKW-32 (21,5 %), u-HFKW-1234yf (75,5 %), CO_2 (3 %)*
	R466A	*HFKW-32 (49 %), HFKW-125 (11,5 %), CF_3I (39,5 %)*
	R513A	*HFKW-134a (44 %), u-HFKW-1234yf (56 %)*
Für Projektionen zusammengeführte Gemische		
	R448A/R449A	*HFKW-32 (25,15 %), HFKW-125 (25,35 %), HFKW-134a (23,35 %), u-HFKW-1234yf (22,65 %), u-HFKW-1234ze(E) (3,5 %)*
	R450A/R513A	*HFKW-134a (43 %), u-HFKW-1234yf (28 %), u-HFKW-1234ze (29 %)*
	R454C/R455A	*HFKW-32 (21,5 %), u-HFKW-1234yf (77 %), CO_2 (1,5 %)*

Das AnaFgas-Modell enthält bereits ein WAM-Szenario („with-additional-measures-scenario“, Szenario mit weiteren Maßnahmen), das einem Szenario zum HFKW-Phase-down in Europa (EU-28) entspricht. Das WAM-Szenario basiert auf Annahmen zur Einführung von Alternativen zu HFKW in allen Anwendungen und damit zur Verringerung des HFKW-Verbrauchs und der HFKW-Emissionen. Dabei wurden die identifizierten technischen Ersatzoptionen mit möglichen Marktdurchdringungsraten in den Jahren 2015, 2020 und 2030 berücksichtigt. Die Marktdurchdringungsraten wurden für die verschiedenen Anwendungen von Experten abgeschätzt. Es wurde eine Kostenschwelle der Emissionsvermeidung von 50 Euro pro Tonne CO_2-Äquivalent angesetzt. Die Höhe der Vermeidungskosten diente auch als Kriterium für die Auswahl der HFKW-freien Alternativen, wenn mehr als eine alternative Option technologisch machbar und finanziell tragbar ist ("penetration mix"). Diese Annahme wurde bei der

Aktualisierung des Modells nicht mehr berücksichtigt. Alle neuen Ersatzstoffe mit kleinem GWP wurden unabhängig von jeglicher Kostenschwelle abgeschätzt. Bestehende Daten zu älteren Kälte und-Treibmitteln mit hohem GWP wurden jedoch nicht verändert.

Im AnaFgas-Modell ist die Verwendung von u-HFKW als Alternative zu HFKW in verschiedenen Sektoren bereits angelegt (vor allem mit Blick auf die Kältemittel u-HFKW-1234yf und u-HFKW-1234ze(E)) und wurde im Zuge dieses Vorhabens weiter detailliert. Hierzu wurden Hintergrundrecherchen und Gespräche mit Herstellern, Importeuren und Händlern von Kältemitteln in verschiedenen EU-Ländern sowie wichtigen Marktteilnehmern in allen Anwendungsbereichen von Kältemitteln durchgeführt (siehe Kapitel 2.2.4). Vor allem im nächsten Jahrzehnt ist mit der Nutzung von Kältemittelgemischen, bestehend aus u-HFKW- und HFKW, für Umrüstungen von Bestandsanlagen (derzeit noch mit HFKW), die erst in einigen Jahren das Ende ihrer Lebensdauer erreichen, zu rechnen. Im Zuge dieser Hintergrundrecherchen und Gespräche konnte eine überschaubare Anzahl an neueren u-HFKW-Einzelstoffen und Gemischen ermittelt werden, die heute und in Zukunft als relevant einzustufen sind (siehe Kapitel 2.3 und 2.5.1). Diese wurden in das angepasste AnaFgas-Modell mit einbezogen und deren Bedarf und Emissionen bis 2050 projiziert.

Nach der Weiterentwicklung des WAM-Szenarios zu einem „u-HFKW und u-HFCKW-Maximalszenario“ für die Verwendung von u-HFKW und u-HFCKW (siehe Kapitel 3.3), konnten mittels einer Analyse der Modellierungsergebnisse diejenigen Sektoren identifiziert werden, in denen relevante Verwendungsmengen von u-HFKW und u-HFCKW künftig zu erwarten sind. In der Zusammenschau mit den Erkenntnissen aus Kapitel 2 wurden diese Annahmen für relevante Bereiche validiert und, falls erforderlich, angepasst.

Als Grundlage für die Annahmen des Maximalszenarios (Kapitel 3.3) ließ sich ein weiteres Modell einbeziehen: das deutsche F-Gas-Modell, das grundsätzlich für die jährliche Emissionsberichterstattung herangezogen wird**.** Dieses wurde analog zur Berechnungsmethodik für die EU (Modell AnaFgas) im Rahmen eines Vorhabens für das Umweltbundesamt weiterentwickelt.[149] Das deutsche F-Gas-Modell wird im Rahmen der nationalen F-Gas-Berichterstattung für das UBA jährlich durch aktuelle Daten ergänzt. Methodische Fortentwicklungen und Anpassungen des Modells an geänderte Anforderungen der Berichterstattung von F-Gas-Emissionen wurden in den letzten Jahren in verschiedenen UBA-Vorhaben[150,151] von Öko-Recherche erarbeitet und umgesetzt.

In diesem Projekt wurde das deutsche F-Gas-Modell verwendet, um den Datensatz für Deutschland im angepassten AnaFgas-Modell zu aktualisieren und die Annahmen für die Einführung von u-HFKW und u-HFCKW in der EU zu validieren.

Hierfür ist das so genannte MIN-Szenario (Szenario des minimalen HFKW-Verbrauchs bzw. der minimalen HFKW-Emissionen) des deutschen F-Gas-Modells relevant, das die Entwicklung von F-Gas-Verbrauch und -Emissionen für alle analysierten 28 HFKW-Sektoren bis 2030 unter der Annahme einer Umstellung auf Alternativen zu HFKW projiziert. Ebenso wie im AnaFgas-Modell ergibt sich die Reduzierung der HKFW-Nachfrage aus der Zunahme der Nachfrage nach Technologien und Verfahren ohne HFKW, die ihrerseits den im Modell enthaltenen Marktdurchdringungsraten folgen.

---

149 Im Unterschied zum Modell AnaFgas für die EU-27 (ohne Kroatien) ist der Ausgangsdatensatz im deutschen F-Gas-Modell detaillierter und berücksichtigt an zahlreichen Stellen landesspezifische Unterschiede. Über die EU-Gesetzgebung hinaus werden zudem spezifische deutsche Vorgaben berücksichtigt (Gschrey et al. 2015a).

150 Siehe Schwarz et al. (2012)

151 Siehe Gschrey et al. (2015b)

Als Ergebnis der Modellierungen können entsprechend Aussagen zu Verwendung und Emissionen von u-HFKW und u-HFCKW in der EU bis zum Jahr 2050 getroffen werden.

3.2.2 Umrechnung von Emissionen relevanter Substanzen in TFA-Mengen

Basierend auf den ermittelten stoffspezifischen TFA-Bildungsraten (siehe Kapitel 2.7.4) erfolgte eine Umrechnung der durch die Modellierung abgeschätzten jährlichen Emissionen von relevanten HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in Europa (EU-28) bis zum Jahr 2050 in zu erwartende TFA-Mengen. Hierzu wurde die jährliche Emissionsmenge jeder Substanz (S) in metrischen Tonnen mit ihrer jeweiligen TFA-Bildungsrate multipliziert und um das Verhältnis der molaren Masse[152] (M) von TFA zur jeweiligen Substanz korrigiert:

$$TFA\text{-}Menge\ (S)_{Jahr} = Emissionsmenge\ (S)_{Jahr} \cdot TFA\text{-}Bildungsrate\ (S) \cdot \frac{M\ (TFA)}{M\ (S)}$$

3.2.3 Umrechnung von Emissionen relevanter Substanzen in Fluorwasserstoff-Mengen

Analog zur Berechnung der TFA-Menge wurde die Menge an erzeugtem Fluorwasserstoff (HF) aus den emittierten Mengen der relevanten HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in Europa (EU-28) bis zum Jahr 2050 berechnet. Die Anzahl der gebildeten HF-Moleküle jeder Substanz wurde in Abhängigkeit deren TFA-Bildungsrate und Anzahl an Fluoratomen ermittelt. Die Annahme war grundsätzlich, dass jedes Fluoratom einer Substanz, welches nicht in TFA gebunden wird, beim Abbau in der Umwelt schließlich ein HF-Molekül erzeugt. TFA enthält drei Fluoratome und beim Abbau über das Trifluoracetylfluorid (TFF) entsteht neben TFA auch immer ein HF-Molekül. Für u-HFKW-1234yf, welches vollständig zu TFF und schließlich TFA abgebaut wird, verbleiben demnach drei der vier Fluoratome in dem gebildeten TFA-Molekül und ein Fluoratom wird als HF-Molekül frei.

Für jene Substanzen, die beim atmosphärischen Abbau nicht vollständig zu TFA abgebaut werden, ist die HF-Bildungsrate nicht eindeutig bestimmbar. Dies gilt für HFKW-134a und insbesondere für alle Substanzen, die beim Abbau Trifluoracetaldehyd bilden, da 10 % der Trifluoracetaldehyd-Moleküle zu TFA reagieren und 90 % zu drei HF-Molekülen[153]. Um alle Abbaupfade zu berücksichtigen wurde für jede Substanz jeweils ein gewichteter arithmetischer Mittelwert der HF-Bildungsrate berechnet. Für den HFKW-134a ergibt diese Rechnung beispielsweise 3,4 HF-Moleküle, da HFKW-134a zu 20 % zu TFA und einem HF-Molekül abgebaut wird und zu 80 % zu vier HF-Molekülen:

$$mittlere\ HF\text{-}Bildungsrate\ (\text{HFKW-134a}) = 0{,}2 \cdot 1 + 0{,}8 \cdot 4 = 3{,}4$$

In gleicher Weise lässt sich die mittlere HF-Bildungsrate für jede Substanz (S) berechnen, die beim Abbau Trifluoracetaldehyd bildet[154]:

$$mittlere\ HF\text{-}Bildungsrate\ (S) = 0{,}1 \cdot (Anzahl\ Fluoratome\ (S) - 3) + 0{,}9 \cdot Anzahl\ Fluoratome\ (S)$$

Die mittlere HF-Bildungsrate kann schließlich analog zur TFA- Bildungsrate genutzt werden, um die gebildete HF-Menge aus der Emissionsmenge für jede Substanz in jedem Jahr zu berechnen:

$$HF\text{-}Menge\ (S)_{Jahr} = Emissionsmenge\ (S)_{Jahr} \cdot mittlere\ HF\text{-}Bildungsrate\ (S) \cdot \frac{M\ (HF)}{M\ (S)}$$

---

152 Die molaren Massen aller Substanzen wurden der öffentlich zugänglichen PubChem-Datenbank entnommen (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/, letzter Zugriff: 27.06.2019).

153 Trifluoracetaldehyd (CF_3CHO) enthält drei Fluoratome und kann somit drei HF-Moleküle bilden.

154 Ausnahmen stellen HFKW-236fa und u-HFKW-1336mzz dar, da diese jeweils zwei CF_3CO-Radikale bzw. zwei Trifluoracetaldehyd-Moleküle bilden können. Alle sechs Fluoratome können demnach in je zwei TFA-Molekülen gebunden werden wobei kein HF-Molekül erzeugt wird.

3.3 Annahmen für ein u-HFKW und u-HFCKW-Maximalszenario bis zum Jahr 2050

3.3.1 Rechtliche und politische Vorgaben

In dem hier modellierten u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario von Emissionen fluorierter Gase bis ins Jahr 2050 wurde der Rahmen der aktuellen Gesetzgebung folgendermaßen abgebildet:

Die Implementierung der EU F-Gas-Verordnung Nr. 517/2014 wurde im Modell durch Berücksichtigung der in Anhang III der Verordnung genannten Verbote für das Inverkehrbringen von Erzeugnissen und Einrichtungen sichergestellt. Insbesondere wurden die Verbote in den Sektoren Kälteanlagen, Klimatisierung, Schäume und Aerosole bei der Ermittlung der Marktpenetrationsraten berücksichtigt und durch entsprechende Annahmen abgebildet. Die getroffenen Annahmen sind in Absprache mit Branchenexperten entwickelt worden. Das Szenario betrachtet im Sinne einer umweltrelevanten Schätzung vornehmlich den Einsatz der u-HFKW und u-HFCKW und entsprechender Mischungen in verschiedenen Anwendungssektoren. Die bisherige Einführung von Alternativen zu fluorierten Treibhausgasen mit kleinem GWP, die keine u-HFKW und u-HFCKW enthalten, also mit halogenfreien, so genannten natürlichen Kälte- und Treibmitteln, wurde anteilsmäßig in den Annahmen für die verschiedenen Sektoren berücksichtigt.

Für Automobil-Klimaanlagen wurde dem Modell die europäische Richtlinie 2006/40/EG über Fahrzeugklimaanlagen (MAC-Richtlinie) zu Grunde gelegt, nach der seit 2011 das bisher verwendete Kältemittel HFKW-134a in neuen Fahrzeugtypen von Pkw und kleinen Nutzfahrzeugen nicht mehr zulässig war. Seit 2017 ist in Klimaanlagen von allen neuen Pkw und kleinen Nutzfahrzeugen nur noch Kältemittel mit einem GWP kleiner 150 zulässig.

Über das Jahr 2030 hinaus wird die Einhaltung des Beschlusses von Kigali zum HFKW-Phase-down vorausgesetzt, dessen Ziele teilweise über die Anforderungen und den Zeitrahmen der aktuellen EU-Gesetzgebung hinausgehen.

3.3.2 Datenbasis für Deutschland

Im Rahmen der deutschen Emissionsberichterstattung (deutsches F-Gas-Modell) wurde in den letzten zwei Jahren unter anderem detailliert analysiert, in welchem Maße sich die Verbreitung von halogenfreien Alternativen in der Gewerbekälte sowie in der Pkw-Klimatisierung verändert hat (für die Jahre 2010 bis 2016, siehe Tabelle A 5 in Anhang A.9). Anhand des deutschen F-Gas-Modells können realistische Basiswerte für die Marktdurchdringung verschiedener halogenierter Treibhausgase in den unterschiedlichen Sektoren für Deutschland angenommen werden und darauf aufbauend zukünftige Entwicklungen in anderen EU-Ländern abgeschätzt werden.

3.3.3 Annahmen für Europa (EU-28)

Für die Schätzung der zukünftigen Marktdurchdringungsraten von u-HFKW- und u-HFCKW-Einzelstoffen und neueren Gemischen wurden Branchenexperten befragt. Die getroffenen Annahmen wurden auf der Jahrestagung des Deutschen Kälte- und Klimatechnischen Vereins (DKV e.V.) in Aachen vom 21. bis zum 23.11.2018 präsentiert und mit den Teilnehmenden zum Zwecke einer etwaigen Anpassung diskutiert.[155] Für den Vortrag wurden alle Experteninterviews ausgewertet und die Marktdurchdringung von ungesättigten Alternativen in den verschiedenen Anwendungsbereichen geschätzt, vor dem Hintergrund der Umstellung von fluorierten Stoffen mit hohem (z.B. HFKW-134a) und mittleren

[155] Der Vortrag wurde mit dem Titel „Perspektiven von HFKW-Alternativen in Europa“ am 23.11.2018 von Felix Heydel und David Behringer vorgetragen.

GWP (z.B. HFKW-32) auf fluorierte Stoffe mit niedrigem GWP (u-HFKW und u-HFCKW) und verfügbare natürliche Stoffe mit niedrigem GWP (z.B. Propan oder CO_2). Mit den anwesenden Experten wurden im Nachgang der Präsentation intensive Gespräche geführt, die eine Abschätzung der Annahmen zur Marktdurchdringung fluorierter Treibhausgase erlaubten. Die Ergebnisse der Experteneinschätzungen sind eingeflossen in die hier getroffenen Annahmen für die verschiedenen Stoffe bis zum Jahr 2050, die in Tabelle A 6 in Anhang A.9 zusammengefasst sind. Diese evaluierten Annahmen gingen schließlich in das angepasste AnaFgas-Modell ein, um den Verbrauch und die Emissionen bis 2050 zu projizieren.

In der EU sind im Bereich der **Haushaltskühlgeräte** (Kühlschränke und Tiefkühltruhen) fluorierte Kältemittel bereits nahezu vollständig durch natürliche Kältemittel ersetzt.[156] Seit 1995 dürfen Neugeräte in Deutschland keine FCKW mehr als Kältemittel enthalten[157]. Im Gegensatz zu beispielsweise den USA hat sich in der EU die Verwendung von natürlichen Kältemitteln in diesem Bereich durchgesetzt und es ist nicht davon auszugehen, dass sich in Zukunft halogenierte Stoffe in diesem Sektor finden werden. Gemäß der EU F-Gas-Verordnung ist seit 2015 das Inverkehrbringen von Haushaltskühlgeräten mit Kältemitteln mit einem GWP größer 150 nicht mehr erlaubt.

Im Bereich der **Gewerbekälte** gehen wir generell von einem dynamischen Umstieg von Hoch-GWP-Kältemitteln (HFKW-134a und R404A), teilweise über Gemische mit einem mittlerem GWP von ca. 600 (z.B. R513A als Ersatz für R404A, auch in der Tiefkühlung[158]), zu Niedrig-GWP-Gemischen aus. Letztere müssten, um auch in Zukunft neben natürlichen Kältemitteln am Markt konkurrenzfähig zu sein, einen GWP von unter 150 haben.

Bei steckerfertigen Einzelgeräten haben natürliche Kältemittel (Propan und CO_2) bereits einen gewissen Marktanteil und werden diesen in Zukunft wahrscheinlich auch halten können. Mit der Reduktion der Verfügbarkeit von HFKW-134a wird sich zunehmend ein u-HFKW-Gemisch mit einem GWP kleiner 150 etablieren (z.B. R454C oder R455A).

Auch für zentralisierte Kälteanlagen in der Gewerbekälte gehen wir von dem oben beschriebenen dynamischen Umstieg auf Niedrig-GWP-Gemische mit einem GWP kleiner 150 aus. Grund hierfür ist vor allem die EU-F-Gas-Verordnung, die ab Januar 2022 für mehrteilige zentralisierte Kälteanlagen mit einer Nennleistung ab 40 kW nur noch Kältemittel mit einem GWP kleiner 150 vorsieht. Nur im primären Kältemittelkreislauf in Kaskadensystemen dürfen noch fluorierte Treibhausgase mit einem GWP bis zu 1.500 verwendet werden. Daher gehen wir davon aus, dass Gemische mit mittlerem GWP, wie beispielsweise R513A, auch in Zukunft am Kältemittelmarkt vorhanden sein werden.

Das Kältemittel CO_2 wird bei den zentralisierten Kälteanlagen heute, und wohl auch in der Zukunft, vermehrt eingesetzt werden, wobei auch in diesem Bereich davon auszugehen ist, dass sich u-HFKW- und u-HFCKW-Gemische mit niedrigem GWP am EU-Markt etablieren werden, vor allem in Südeuropa[159]. Zudem gehen wir davon aus, dass ein Teil der Anwendungen statt eines Kältemittelwechsels einen Technologiewechsel hin u.a. zu steckerfertigen Geräten und Flüssigkeitskühlsätzen vollziehen wird.

---

156 Unter dem Begriff Haushaltskühlgeräte werden nur Kältemittel betrachtet. Treibmittel für Dämmschäume in Kühlschränken und Tiefkühltruhen sind im Sektor Schäume inkludiert.

157 FCKW-Halon-Verbots-Verordnung vom 6. Mai 1991.

158 https://www.kka-online.info/artikel/kka_R-513A_geeignet_fuer_TK-Anwendungen_3241612.html (letzter Zugriff: 06.04.2020)

159 Diese Annahme beruht auf der Tatsache, dass CO_2-Systeme bei steigender Verflüssigungstemperatur stärker an Effizienz verlieren als F-Gas-Systeme. Daher bedarf es bei einer Nutzung von CO_2-Systemen in Regionen mit hoher Umgebungstemperatur, wie Südeuropa, komplexerer Technologien, die mit einem erhöhten Preis verbunden sein können.

Bei Verflüssigungssätzen werden wahrscheinlich neben Propan und CO_2 in Zukunft auch u-HFKW-Gemische mit kleinem GWP und u-HFKW-1234ze(E) als Reinstoff eine große Rolle spielen. Der Einsatz von R448A und R449 stellt hier voraussichtlich nur eine Übergangslösung vor allem für Bestandsanlagen dar, da diese Gemische noch ein recht hohes GWP von knapp unter 1.400 aufweisen. Damit würden sie im GWP nur gegenüber R404A einen Vorteil bieten. Auch Gemische mit einem mittlerem GWP von ca. 600, wie R513A, werden ebenfalls ab dem Jahr 2020 zunehmend vom Markt verdrängt werden.

Im Bereich der großen **Industriekälte**-Anlagen hat Ammoniak einen sehr hohen Marktanteil, der noch steigen wird. Bisher werden vorrangig HFKW-134a und R404A eingesetzt, die jedoch aufgrund der F-Gas-Verordnung sehr bald von Niedrig-GWP-Lösungen verdrängt werden. Wir gehen davon aus, dass ein Übergang von u-HFKW-Gemischen mit mittlerem GWP von ca. 600 hin zu u-HFKW-1234ze(E) und zu einem kleineren Teil auch zu Kohlenwasserstoffen erfolgen wird, welche dann gemeinsam mit Ammoniak den Markt dominieren werden.

Im Sektor **Transportkälte** werden derzeit hauptsächlich HFKW-134a oder die Gemische R404A und R452A verwendet. Im Bereich der Lkw, Anhänger und Kühlcontainer wird insbesondere auf das Ersatzkältemittelgemisch R452A umgestellt, das im Zuge der F-Gas-Verordnung aufgrund seines hohen GWP zukünftig voraussichtlich auch wieder ersetzt werden muss. Im Bereich kleinerer Kühlfahrzeuge wird heute vorrangig der HFKW-134a eingesetzt, sowie die Gemische R404A und R452A. In der Transportkälte ist für beide genannten Bereiche eine Entwicklung über u-HFKW-Gemische mit mittlerem GWP hin zu Niedrig-GWP-Gemischen wahrscheinlich. Das Gemisch R513A ist in kleineren Kühlfahrzeugen, zumindest zwischenzeitlich, als Ersatz für HFKW-134a aufgrund der vergleichbaren Kälteleistung und Effizienz[160] denkbar und wird aller Wahrscheinlichkeit nach zukünftig eine größere Rolle spielen. Brennbare natürliche Kältemittel sind aufgrund von Sicherheitsbedenken für die Transportkühlung in der EU in direkten Kühlkreisen bisher nicht eingeführt worden. Die Entwicklung von Anlagen mit dem Kältemittel CO_2 wurde nicht weiter vorangetrieben.

Im Bereich der **stationären Klimatisierung** wird derzeit insbesondere das Kältemittel-Gemisch R410A und der HFKW-32 verwendet. Wir gehen davon aus, dass diese durch u-HFKW-Gemische mit niedrigem GWP ersetzt werden und sich natürliche Kältemittel (insbesondere Propan) und reine u-HFKW nur Nischenanwendungen sein werden. Generell wird für diesen Sektor langfristig ein Übergang zu einem Gemisch mit GWP unter 150 angenommen. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass sich der HFKW-32 mit einem GWP von 675 zumindest temporär am Markt etablieren wird und die noch im Jahre 2018 hauptsächlich verwendeten Hoch-GWP-Stoffe (R410A und R407C) verdrängen wird. Aufgrund der im Vergleich zu mobilen Raum- und Split-Klimageräten deutlich größeren Füllmenge von VRF-Anlagen[161], könnte sich das nicht-brennbare Gemisch R466A am Markt etablieren. Bei Sicherheitsbedenken aufgrund der Füllmenge würde R466A die bisher einzige bekannte Alternative der Sicherheitslasse A1 sein, mit dem Nachteil eines GWP von 733. Ob und wie sich das R466A am Markt behaupten wird, ist derzeit nicht einzuordnen, da zum Zeitpunkt der Datenerhebung die ASHRAE-Zertifizierung noch nicht abgeschlossen war und das Gemisch aufgrund des enthaltenden Trifluorjodmethan (CF_3I) ein ozonabbauendes Potential besitzt. In Experteninterviews wurde das R466A sehr ambivalent eingeschätzt. Einige Experten gaben dem Gemisch keinerlei Chancen am Markt, andere konstatierten, dass der Bedarf für ein A1-Kältemittel in diesem Bereich so groß sei, dass aufgrund der fehlenden Alternative R466A den Markt dominieren könnte. In unseren Annahmen gehen wir konservativ davon aus, dass sich R466A nur in geringem Ausmaß am Markt behaupten kann.

---

160 https://www.opteon.de/products/refrigerants/xp10 (letzter Zugriff: 06.04.2020)

161 Multisplit-Klimaanlagen mit einem variablen Kältemittelstrom.

Für den Bereich der **mobilen Klimatisierung** kann davon ausgegangen werden, dass sich u-HFKW-1234yf als Ersatz für HFKW-134a durchsetzt. Obgleich hier mit CO_2 eine natürliche Alternative zur Verfügung stehen würde, waren Autohersteller bisher sehr zögerlich, diese Alternative umzusetzen. Im Bereich der Elektromobilität kann potentiell von einer signifikanten Nutzung dieser Technologie ausgegangen werden[162] oder alternativ von Kohlenwasserstoffen, die ebenfalls entwickelt wird[163]. Entgegen erster Erwartungen zum Zeitpunkt der Marktrecherche im Jahr 2018, werden neue Elektroautos vorwiegend mit u-HFKW-1234yf als Kältemittel vertrieben, so beispielsweise der neue ID.3 von VW. Der Einbau einer Wärmepumpe mit CO_2 als Kältemittel ist nur als kostenpflichtige Zubuchung verfügbar.[164]

Für den Bereich der Zugklimatisierung wird von einer vornehmlichen Verwendung eines nicht-brennbaren u-HFKW-Kältemittel-Gemisches als Ersatz für HFKW-134a ausgegangen. Halogenfreie Alternativen sind Systeme mit komprimierter Luft, die am Markt bisher nur zögerlich Verwendung finden, und in der Entwicklung befindliche Systeme mit CO_2 oder Kohlenwasserstoffen.

Bei **Flüssigkeitskühlsätzen** gehen wir bei Anlagen mit Verdränger-Verdichtern davon aus, dass, ebenso wie bei Klimaanlagen, ein Übergang von den Hoch-GWP-Gemischen R407C und R404A zu u-HFKW-Gemischen mit niedrigem GWP erfolgen wird. Neben dem natürlichen Kältemittel Ammoniak wird u-HFKW-1234ze(E) einen gewissen Marktanteil erlangen. Im Bereich der Zentrifugalverdichter (Turboverdichter) gehen wir dagegen davon aus, dass sich u-HFKW-1234ze(E) und u-HFCKW-1233zd(E) klar durchsetzen werden. In welchem Verhältnis sich diese beiden u-HFKW-Kältemittel am Markt etablieren werden, ist derzeit jedoch noch nicht absehbar. Daher gehen wir jeweils von einem Anteil von 50 % für beide Kältemittel aus.

Auch bei den **Schaumtreibmitteln** für PU- und XPS-Schaum gehen wir davon aus, dass sich reine u-HFKW und u-HFCKW stark etablieren werden. Für den XPS-Bereich sehen wir u-HFKW-1234ze(E) als den wahrscheinlichsten Kandidaten. Im Bereich des PU-Schaum ist jedoch noch nicht absehbar, in welcher Form die möglichen Substanzen (u-HFKW-1336mzz(Z) und u-HFCKW-1233zd(E)) letztlich am Markt eingesetzt werden. Daher projizieren wir diese Substanzen als Gruppe und berechnen einen mittleren GWP, sowie ein mittleres TFA-Bildungspotential. Für Einkomponentenschäume sehen wir in der Zukunft eine klare Dominanz von Kohlenwasserstoffen.

Als **Treibmittel** in Aerosolen erwarten wir in Zukunft vorrangig u-HFKW-1234ze(E), der HFKW-134a ablöst bzw. bereits abgelöst hat. Für die medizinische Anwendung der Dosieraerosole („metered-dose inhaler“, MDI) ist derzeit noch kein Nachfolger ersichtlich und HFKW-134a ist hier weiterhin das wichtigste Treibmittel. Der Ersatz ist in diesem Bereich deutlich schwieriger als in anderen Sektoren, da an Treibmittel in medizinischen Anwendungen, wie beispielsweise Asthmasprays, erhöhte Anforderungen an Sicherheit und Toxizität gestellt werden. Daher ist die Verwendung von HFKW in MDIs in der F-Gas-Verordnung seit Januar 2018 ausgenommen[165].

---

162 Da Elektroautos keinen Verbrennungsmotor besitzen, besteht der Bedarf, bei kalten Umgebungstemperaturen den Innenraum des Fahrzeugs ohne Motorabwärme zu heizen. Die Nutzung der Klimaanlage in Form einer Wärmepumpe bietet sich hier an. Diese Lösung ist klar vorzuziehen, da hierdurch keine zusätzlichen Komponenten in das Fahrzeug verbaut werden müssen. Die Nutzung von CO_2 hat sich hier als energieeffizienteste Option herausgestellt, insbesondere für Europa (Westerloh et al. 2018).

163 OPTEMUS tests R290 heat pump in electric vehicles (URL: https://hydrocarbons21.com/articles/8919/optemus_tests_r290_heat_pump_in_electric_vehicles, letzter Zugriff 30.04.2019)

164 Offizielle Information zur Fahrzeugausstattung des ID.3 Serienmodells der Volkswagen AG auf eine Anfrage am 06.08.2020.

165 Artikel 15 2 (f), Verordnung (EU) No. 517/2014

Der Bereich **Weitere** enthält verschiedene Sektoren, in denen halogenierte Treibhausgase Verwendung finden, die jedoch nicht als Kälte- oder Treibmittel zum Einsatz kommen. Für Lösemittel wird im AnaFgas-Modell nur der Bedarf und die Emissionen von HFKW-43-10mee projiziert. Weitere Lösemittel sind nicht enthalten, daher kann hier keine Marktdurchdringungsrate angegeben werden. Bei Feuerlöschmitteln gehen wir davon aus, dass HFKW vollständig von Fluorketonen abgelöst werden und bereits heute nur noch einen sehr kleinen Anteil am Markt von 10 % haben. Wir gehen davon aus, dass der HFKW-Einsatz in der Halbleiterindustrie nur einen sehr kleinen Teil des Marktes ausmacht. Flüchtige Emissionen und Nebenprodukt-Emissionen aus der Produktion halogenierter Kohlenwasserstoffe werden als gleichbleibend angenommen und umfassen diverse HFKW. Den größten Anteil hat HFKW-23, das als Nebenprodukt bei der Herstellung u.a. von HFCKW-22 entsteht.

3.4 Ergebnisse der Projektionen zu Bedarf, Emissionen und Abbauprodukten

3.4.1 Bedarf- und Emissionsmengen von HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in der EU-28 bis zum Jahr 2050

Der projizierte Bedarf, der in diesem Projekt untersuchten HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW (siehe Tabelle 22 in Kapitel 3.2.1), nimmt in dem Zeitraum der Jahre 2000 bis 2010 von ca. 45.000 Tonnen auf ca. 90.000 Tonnen auf das Doppelte zu (Abbildung 12 und Tabelle 23). Ab dem Jahr 2010 steigt der Bedarf an halogenierten Kälte- und Treibmitteln nur noch moderat an. Im Jahr 2050 besteht ein projizierter Bedarf von ca. 92.000 Tonnen an halogenierten Kälte- und Treibmitteln.

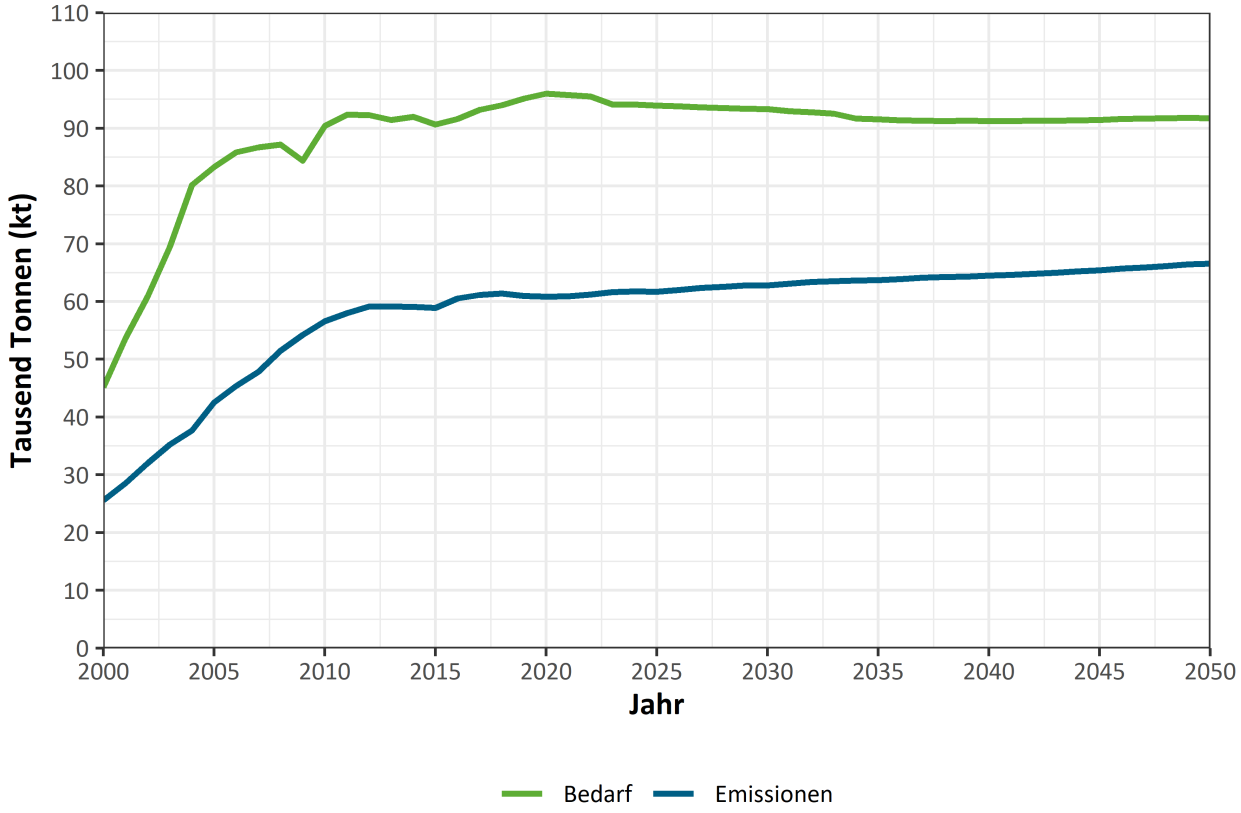
Die projizierten Emissionsmengen der untersuchten Stoffe in der EU belaufen sich über alle Anwendungssektoren auf ca. 26.000 Tonnen im Jahr 2000 und steigen bis zum Jahr 2010 auf ca. 57.000 Tonnen um mehr als das Doppelte an (Abbildung 12 und Tabelle 23). Die Emissionen steigen bis zum Jahr 2010 stark an und nehmen in den folgenden Jahren nur noch langsam zu. Die Gesamtmenge der Emissionen in der EU beläuft sich im Jahr 2050 auf ca. 67.000 Tonnen.

Betrachtet man den Bedarf und insbesondere die Emissionen der projizierten HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW nach dem Verwendungssektor, stellt sich der Bereich der **mobilen Klimatisierung** als der größte Sektor dar (Abbildung 13 und Tabelle 23). In diesem folgt die Zunahme von Bedarf und Emissionen dem jeweiligen Verlauf, der sich auch über alle Sektoren abzeichnet, das heißt nach einem anfänglich starken Zuwachs folgt ein gleichbleibender jährlicher Bedarf.

Für die Projektionen stammen die Daten zur Produktion von Pkw in der EU für die Jahre 1999 bis 2017 aus der Statistik der Internationalen Automobilherstellervereinigung („Organisation Internationale des Constructeurs d'Automobiles", OICA)[166]. Die Produktionsmenge von Pkw in der EU hat sich demnach in den Jahren von 1999 bis 2017 nicht signifikant geändert (Abbildung A 1 in Anhang A.9). Daher wird für den Zeitraum von 2018 bis 2050 von einer konstanten Produktionsrate, basierend auf den Zahlen der OICA aus dem Jahr 2017, ausgegangen.

[166] http://www.oica.net/category/production-statistics/ (letzter Zugriff: 08.03.2019)

Abbildung 12: Bedarf und Emissionen von HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in der EU-28 in metrischen Kilotonnen für den Zeitraum der Jahre 2000 bis 2050 unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“.



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche

Bei der mobilen Klimatisierung übersteigen die Emissionen im Zeitraum zwischen 2035 und 2050 den Bedarf. Grund hierfür liegt im Anteil der in die EU importierten Pkw am Gesamtbestand aller Pkw in der EU. Mobile Klimaanlagen importierter Pkw werden im EU-Ausland erstbefüllt und diese Erstfüll-Menge wird nicht zum Bedarf dieser Pkw hinzugerechnet. Der Bedarf ergibt sich hier nur aus dem Ausgleich der Emissionen während der Nutzungsphase. Das erstbefüllte Kältemittel emittiert jedoch ausschließlich innerhalb der EU[167]. Im Gegensatz dazu werden die in der EU produzierten Pkw innerhalb der EU erstbefüllt. Wenn die Pkw für die Nutzung in der EU produziert wurden, emittieren sie das Kältemittel auch vollständig in der EU. Die Emissionsmengen sind bei importierten und in der EU (und für die EU) produzierten Pkw identisch, der Kältemittelbedarf ist bei importierten Fahrzeugen jedoch geringer. Da der Gesamtbestand an Pkw in der EU jedoch im Modell kontinuierlich ansteigt, nimmt der Anteil der in der EU produzierten Pkw ab dem Jahr 2018 kontinuierlich ab und der Anteil der importierten Fahrzeuge zu. Da importierte Pkw weniger zum Bedarf beitragen, jedoch in gleichem Maße zur Emission, übersteigt die Emission schließlich den Bedarf.

Der zweitgrößte Sektor, die **stationäre Klimatisierung** schließt Klimageräte, Wärmepumpen und Kaltwassersätze ein. Hier zeigen sich Unterschiede zwischen dem Verlauf des Bedarfes und der Emissionen. Während die Emissionen, ähnlich wie im Sektor der mobilen Klimatisierung, nach einem anfänglichen Wachstum eine kontinuierliche, geringe Zunahme aufweisen, steigt der Bedarf ab dem Jahr

[167] Im angepassten AnaFgas-Modell gehen wir, ebenso wie das ursprüngliche AnaFgas-Modell, von einer Emissionsrate während der Nutzungszeit von 10 % aus. Die Emissionsrate bei Zerstörung des Fahrzeugs beträgt bei Pkw 70 %.

2020 nicht mehr und ist bis zum Ende der Zeitreihe leicht rückläufig. Die Gründe für die Stagnation im Bedarf liegen insbesondere an der angenommenen Sättigung des Marktes bezogen auf Neuinstallationen von Klimageräten ab dem Jahr 2030 und sind zu einem geringen Teil auch der zunehmenden Verwendung nicht-halogenierter Kältemittel, nämlich Ammoniak, Propan und Wasser zuzuschreiben. Die Emissionen folgen dem Verlauf des Bedarfes zeitversetzt, daher ist bis zum Jahr 2050 noch keine Abnahme zu erkennen.

Der drittgrößte Sektor ist der Bereich der **Kälteerzeugung**. Hier steigen der Bedarf und insbesondere die Emissionen von HFCKW, HFKW, u-HFCKW und u-HFKW im Zeitraum 2000 bis 2010 stark an und fallen dann auf Werte ab, die leicht über denen des Jahres 2000 liegen. Der Rückgang des Bedarfs an fluorierten Treibhausgasen und damit auch deren Emission liegt an der projizierten zunehmenden Marktdurchdringung natürlicher Kältemittel und alternativer Technologien (siehe Kapitel 3.3.3).

Der **Schaumsektor** zeigt einen starken Anstieg im Bedarf in den Jahren von 2000 bis 2010. Der Bedarf sinkt dann bis zum Jahr 2020 wieder leicht und bleibt bis 2050 bei ca. 13.000 Tonnen stabil. Gleichzeitig nehmen die Emissionen bis ins Jahr 2030 leicht ab und steigen dann bis ins Jahr 2050 mit 6.125 Tonnen wieder auf ähnliche Werte wie im Jahr 2010. Grundsätzlich wird der Schaumsektor sehr stark von der Marktdurchdringung der verschiedenen Schaumtreibmittel bestimmt. Während beispielsweise im Bereich des PU-Schaums im Jahr 2000 HFKW-134a das mit Abstand wichtigste Treibmittel am Markt war, drängten in den frühen 2000er Jahren HFKW-365mfc und HFKW-245fa verstärkt in den Markt und führten zu einer Zunahme des Bedarfes des gesamten Sektors. Der Anteil von HFKW-134a nahm entsprechend ab. Im weiteren Verlauf gehen wir von einer Sättigung des Marktes aus und es folgen nur noch Verschiebungen der Marktdurchdringung einzelner Schaumtreibmittel. So nehmen wir an, dass im Bereich des XPS-Schaums u-HFKW-1234ze(E) und im Bereich des PU-Schaums u-HFKW-1336mzz(Z) und u-HFCKW-1233zd(E) die halogenierten Hoch-GWP-Schaumtreibmittel vom Markt verdrängen werden.

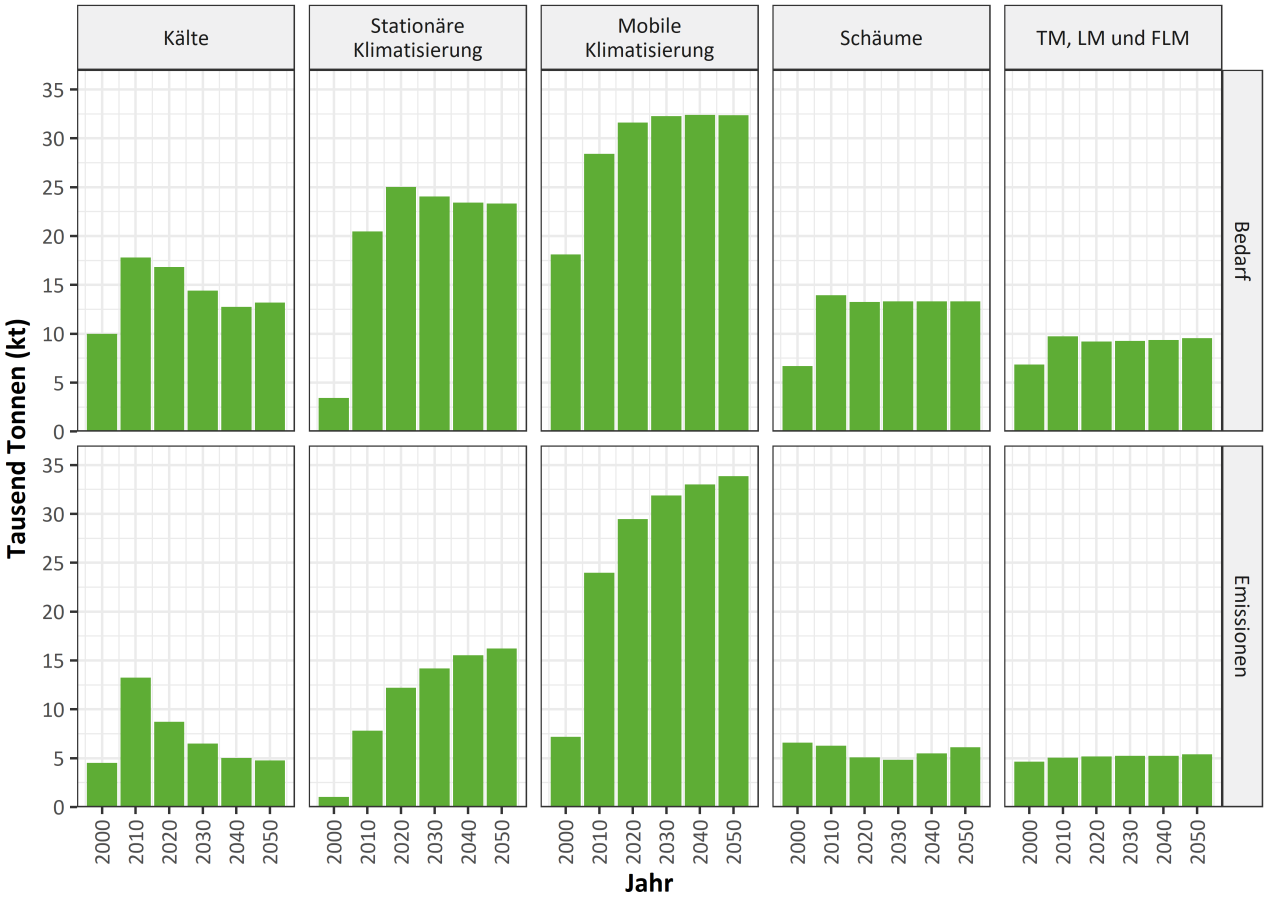
Der Bedarf von **Treib-, Löse- und Feuerlöschmittel** nimmt ebenfalls in den Jahren 2000 bis 2010 zu, jedoch weniger stark als im Schaumsektor und liegt schließlich im Jahr 2050 bei ca. 9.500 Tonnen. Die Emissionen steigen ebenfalls in den Jahren von 2000 bis 2010 um ca. 500 Tonnen und bleiben dann bis ins Jahr 2050 bei etwas mehr als 5.000 Tonnen.

Für den **weiteren** Sektor der Halbleiterindustrie wird ein konstanter HFKW-Bedarf von 27 Tonnen bis ins Jahr 2050 angenommen. Die Emissionen aus der Halbleiterindustrie, zusammen mit den Emissionen aus der HFKW-Produktion zeigen einen starken Rückgang in den Jahren von 2000 bis 2010 und bleiben schließlich konstant bei etwas über 200 Tonnen bis ins Jahr 2050.

Tabelle 23: Bedarf und Emissionen von HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in Europa (EU-28) in metrischen Tonnen in den Jahren von 2000 bis 2050 in 10-Jahres-Schritten über alle Sektoren unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“.

Jahr	2000	2010	2020	2030	2040	2050
Bedarf	**45.138**	**90.409**	**95.969**	**93.338**	**91.264**	**91.756**
Mobile Klimatisierung	18.116	28.427	31.616	32.264	32.413	32.361
Stationäre Klimatisierung	3.447	20.459	25.028	24.059	23.412	23.314
Kälte	10.002	17.815	16.825	14.417	12.742	13.190
Schäume	6.686	13.933	13.261	13.303	13.316	13.316
Treib-, Lösungs- und Feuerlöschmittel	6.860	9.748	9.212	9.268	9.354	9.548
Weitere (nur Halbleiterindustrie)	27	27	27	27	27	27
Emissionen	**25.597**	**56.606**	**60.859**	**62.825**	**64.524**	**66.554**
Mobile Klimatisierung	7.187	23.983	29.466	31.889	33.017	33.856
Stationäre Klimatisierung	1.030	7.799	12.193	14.189	15.533	16.208
Kälte	4.510	13.253	8.736	6.487	5.028	4.777
Schäume	6.584	6.277	5.074	4.829	5.505	6.125
Treib-, Lösungs- und Feuerlöschmittel	4.633	5.051	5.187	5.228	5.238	5.385
Weitere (Halbleiterindustrie und HFKW-Produktion)	1.653	243	203	203	203	203

Abbildung 13: Menge an projiziertem Bedarf und Emissionen von HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in Europa (EU-28) in metrischen Kilotonnen (kt) in den Jahren von 2000 bis 2050 in 10-Jahres-Schritten nach Sektor unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“. Der Sektor „Weitere“ wird nicht angezeigt, da die Mengen an Bedarf und Emissionen über den Zeitraum von 2000 bis 2050 im Mittel 0,03 kt und 0,45 kt betragen. TM = Treibmittel, LM = Lösemittel, FLM = Feuerlöschmittel.



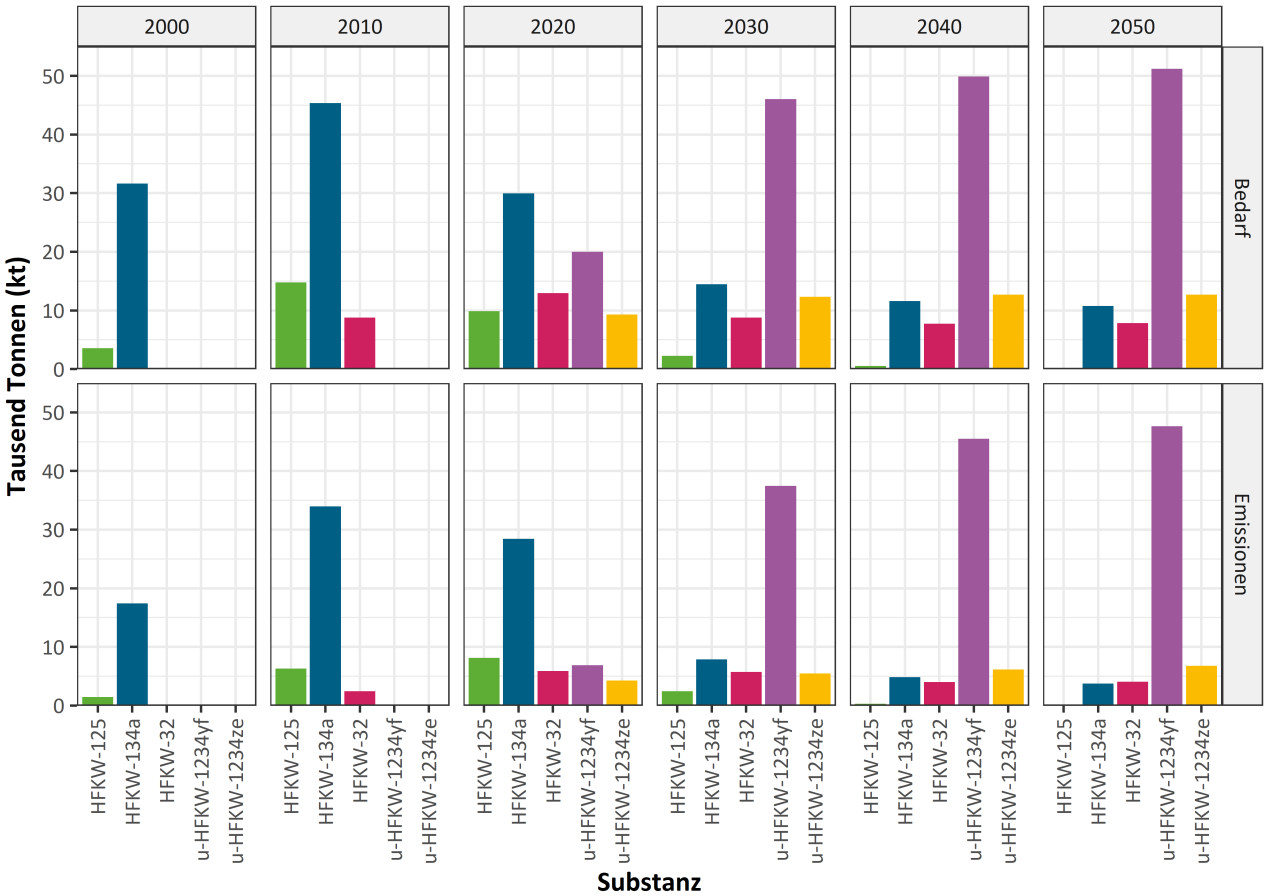
Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche

Die Aufschlüsselung der Bedarfs- und Emissionsmengen nach einzelnen Substanzen für den Zeitraum von 2000 bis 2050 zeigt insbesondere für HFKW-125, HFKW-134a, HFKW-32, u-HFKW-1234yf und u-HFKW-1234ze hohe Verwendungsmengen, wobei die HFKW mit hohem GWP durch Stoffe mit niedrigerem GWP ersetzt werden (Tabelle 24 und Abbildung 14).

Tabelle 24: Übersicht der Bedarf- und Emissionsmengen der einzelnen HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in Europa (EU-28) in metrischen Tonnen in den Jahren 2018, 2020, 2030 und 2050 unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“. B, Bedarf. E, Emissionen.

Jahr	2018		2020		2030		2050	
Substanz	**B**	**E**	**B**	**E**	**B**	**E**	**B**	**E**
HFCKW-22	86	159	0	0	0	0	0	0
HFKW-23	13.801	5.362	79	154	42	107	27	80
HFKW-32	13.975	8.235	12.951	5.916	8.762	5.731	7.865	4.056
HFKW-125	34.399	32.048	9.863	8.149	2.260	2.424	230	169
HFKW-134a	5.245	3.497	29.950	28.416	14.484	7.858	10.743	3.742
HFKW-143a	3.036	3.036	4.523	3.084	894	668	57	76
HFKW-152a	482	437	1.191	1.191	0	0	0	0
HFKW-227ea	10	8	468	435	376	374	342	292
HFKW-236fa	1.611	498	16	8	37	11	37	11
HFKW-245fa	5.343	1.518	1.220	469	0	281	0	214
HFKW-365mfc	201	201	4.048	1.432	0	872	0	680
HFKW-43-10mee	11.600	3.479	201	201	201	201	201	201
u-HFKW-1234yf	4.016	2.926	20.003	6.903	46.030	37.439	51.223	47.658
u-HFKW-1234ze	35	4	9.289	4.289	12.339	5.491	12.717	6.769
u-HFKW-1336mzz	129	8	878	99	3.513	637	3.513	1.159
u-HFCKW-1233zd	86	159	1.291	113	4.400	732	4.800	1.447
Summe	**93.971**	**61.415**	**95.970**	**60.860**	**93.339**	**62.825**	**91.757**	**66.554**

Abbildung 14: Bedarf und Emissionen von HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in Europa (EU-28) in metrischen Kilotonnen in den Jahren von 2000 bis 2050 in 10-Jahres-Schritten unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario". Dargestellt sind nur Substanzen, die zwischen 2000 und 2050 eine jährliche Bedarfsmenge von 10.000 Tonnen bzw. eine jährliche Emissionsmenge von 5.000 Tonnen überschritten haben.



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche

3.4.2 Validierung der Projektionen

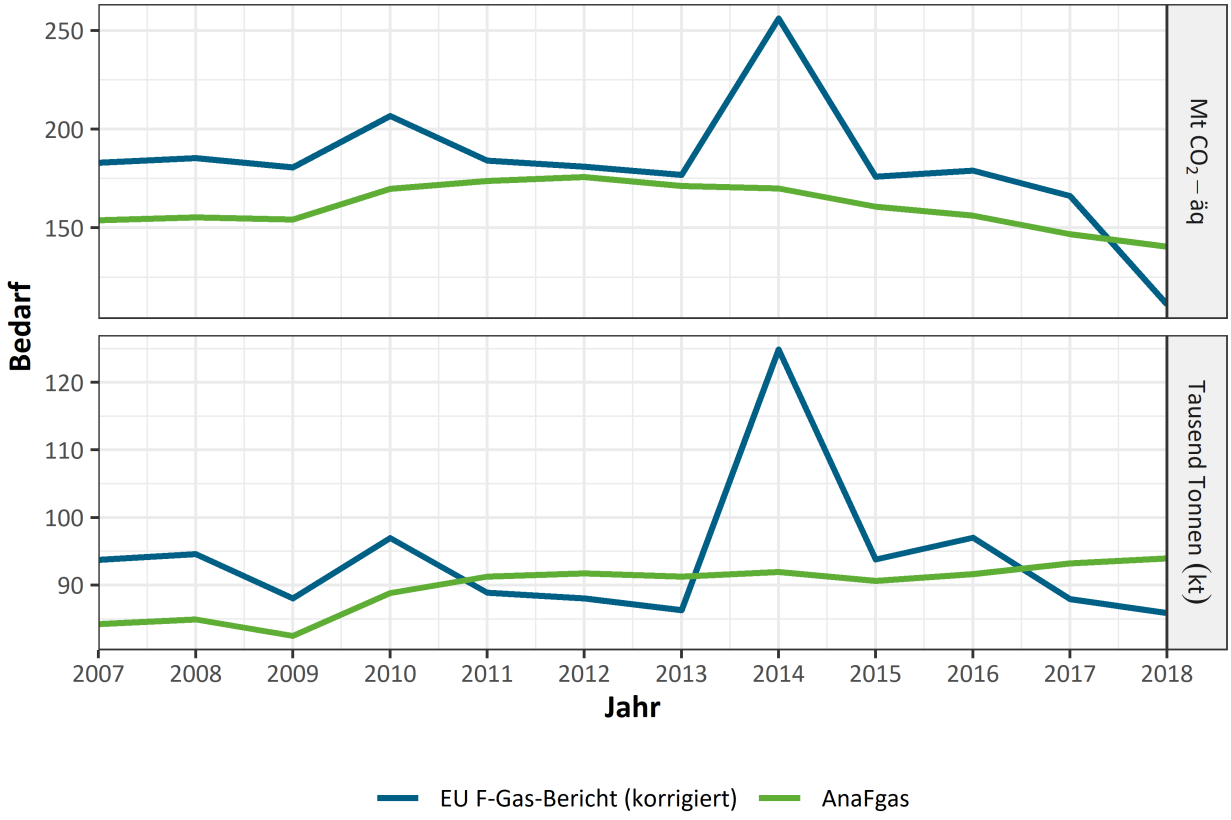
Um die Plausibilität der modellierten Mengen von Bedarf und Emissionen zu validieren, wurden die Ergebnisse für die Vergangenheit mit berichteten Daten verglichen. Daten zum Bedarf in metrischen Tonnen, als auch in CO_2-Äquivalenten (CO_2-äq) aus der jährlichen F-Gas Berichterstattung liegen für den Zeitraum von 2007 bis 2018 vor (EEA 2019). Hierbei ist zu beachten, dass vorbefüllte Geräte bis einschließlich 2013 nicht berichtet werden mussten. Ab 2014 sind diese in den Daten jedoch enthalten. Im AnaFgas-Modell werden auch die in vorbefüllten Geräten importieren Kälte- und Treibmittelmengen projiziert, daher wurden die Daten für den Bedarf in metrischen Tonnen und CO_2-Äquivalenten von 2007 bis 2013 aus der F-Gas-Berichterstattung um die näherungsweisen Mengen in vorbefüllten Geräten korrigiert, um eine Vergleichbarkeit der Daten sicherzustellen. Zudem wurden die berichteten Mengen für die Jahre 2007 und 2008 um die geschätzte Menge von Kroatien korrigiert[168]. Für die näherungsweise Bestimmung des Bedarfes von HFKW in vorbefüllten Geräten wurde der Mittelwert der berichteten HFKW-Menge in Geräten für die Jahre 2014 bis 2017 von 7.913 metrischen Tonnen bzw. 15,5 Millionen Tonnen CO_2-äq (EEA 2019) zu den berichteten HFKW-Mengen für die Jahre 2007

[168] Hierbei handelt es sich um eine Expertenschätzung des Öko-Instituts.

bis 2013 jeweils addiert. Abschließend wurde die Menge von HFKW, die nur zum Zwecke des Exportes in vorbefüllten Geräten importiert wurde von dem korrigierten Bedarf in metrischen Tonnen und CO_2-Äquivalenten abgezogen, da diese Mengen nicht auf dem EU-Markt verbleiben[169].

Der Vergleich des Bedarfs von HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in der EU von 2007 bis 2018 zeigt, dass die Projektion durch das AnaFgas-Modell in CO_2-Äquivalenten eher konservativ ist, da hier meist kleinere Bedarfsmengen ermittelt wurden als tatsächlich laut dem EU F-Gas-Bericht (EEA 2019) berichtet wurden (Abbildung 15). Generell stimmen die Datenreihen gut überein, insbesondere für metrische Tonnen, wobei die Daten aus dem AnaFgas-Modell erst leicht unter den berichteten Werten liegen und zum Ende des Vergleichszeitraums etwas darüber. Lediglich das Jahr 2014 stellt eine Ausnahme dar. Hier liegt der Bedarf gemäß den berichteten Daten in metrischen Tonnen und besonders in CO_2-Äquivalenten über den jeweils projizierten Werten. Grund hierfür ist, dass vor Inkrafttreten der EU F-Gas-Verordnung im Jahr 2015 noch uneingeschränkt fluorierte Gase auf dem EU-Markt gehandelt wurden und wegen der zu erwartenden Verknappung bevorratet wurden.

Abbildung 15: Vergleich des Bedarfs in Megatonnen CO_2-äq (oben) und metrischen Kilotonnen (unten) von HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in Europa (EU-28) von 2007 bis 2018 nach dem angepassten AnaFgas-Modell unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“ und dem EU F-Gas-Bericht (EEA 2019). Die berichteten Daten wurden korrigiert um die Vergleichbarkeit mit den projizierten Daten sicherzustellen.

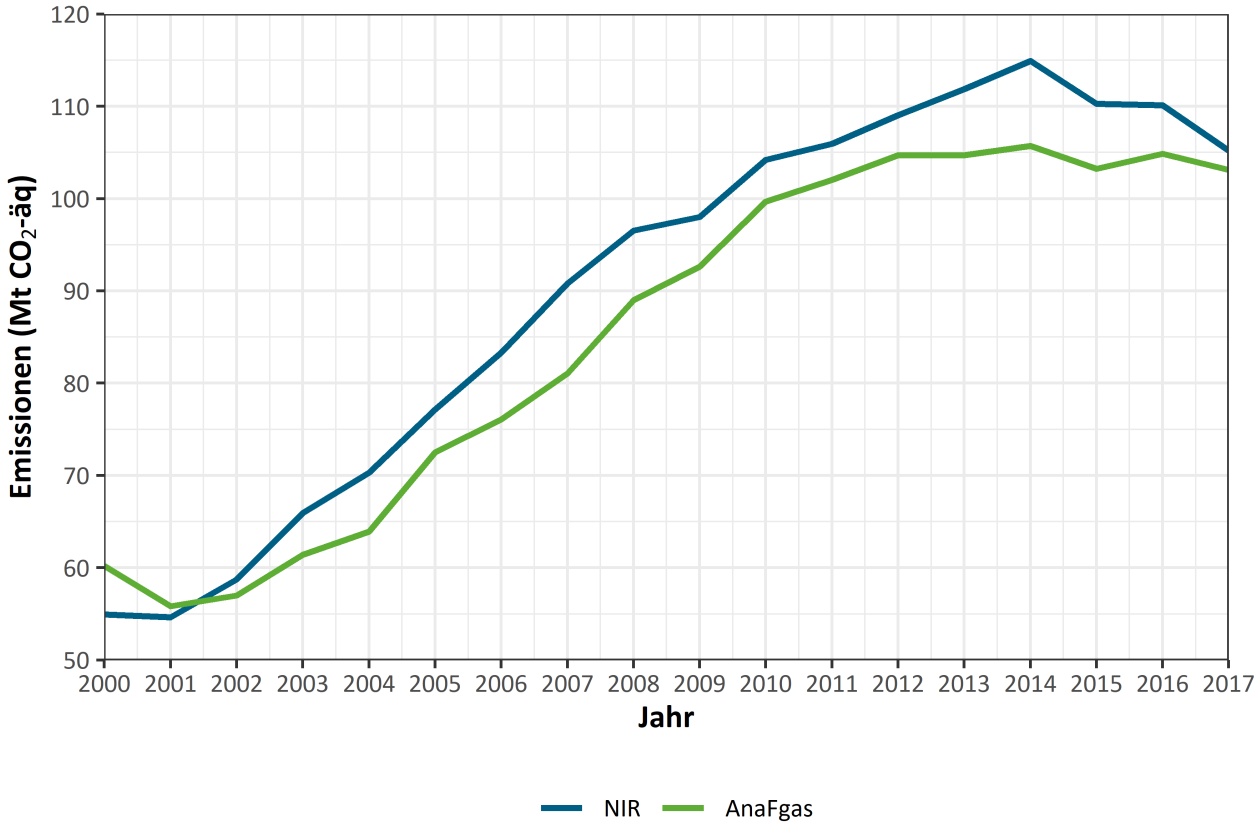


Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche und Öko-Institut

[169] Hierbei handelt es sich um eine Expertenschätzung des Öko-Instituts.

Alle EU-Mitgliedstaaten sowie die EU als Staatengemeinschaft haben sich verpflichtet, im Rahmen der Klimarahmenkonvention der UN (United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCCC) jährlich Emissionen von Treibhausgasen zu berichten. Diese nationalen Inventarberichte (National Inventory Report, NIR) mit ihren Datentabellen im Common-Reporting-Format (CRF) werden von allen Ländern jährlich abgegeben, sind im Internet frei verfügbar und wurden genutzt, um die Projektionen des angepassten AnaFgas-Modells zu validieren. Für die EU gibt es außerdem einen eigenen NIR, der zum Vergleich herangezogen wurde[170]. Da die Treibhausgasinventare nicht nach metrischen Tonnen, sondern nach Treibhausgaspotential erhoben werden, wurden die Ergebnisse der projizierten Emissionsdaten für die verschiedenen Substanzen entsprechend umgerechnet. Der Vergleich der Emissionsdaten von 2000 bis einschließlich 2017 zeigt einen hohen Grad an Übereinstimmung der berichteten und projizierten Mengen an HFKW, u-HFKW und u-HFCKW (Abbildung 16). Lediglich im Zeitraum von 2000 bis 2001 überschätzen die Projektionen die berichteten NIR-Emissionen für die EU. Von 2002 bis 2017 unterschätzen die projizierten Emissionsmengen die berichteten leicht, folgen aber einem analogen Verlauf und liegen 2017 wieder sehr nah beieinander.

Abbildung 16: Vergleich der Emissionen in Megatonnen (Mt) CO_2-äq von HFKW, u-HFKW und u-HFCKW in Europa (EU-28) von 2000 bis 2017 nach dem angepassten AnaFgas-Modell unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“ und dem „National Inventory Report“ (NIR) der EU-28.

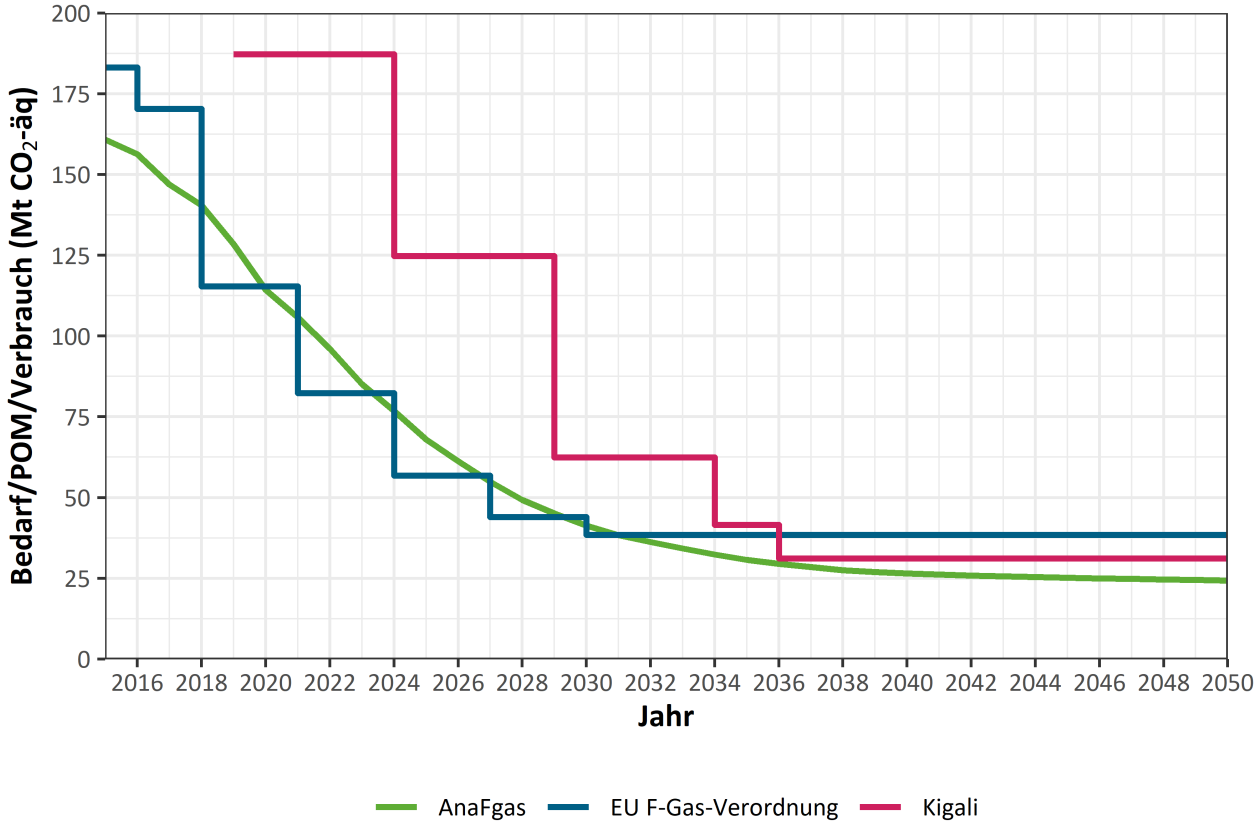


Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche

[170] https://unfccc.int/documents/194957 (letzter Zugriff: 08.04.2020)

Zur weiteren Validierung wurden die projizierten Bedarfsmengen aus dem AnaFgas-Modell mit den erlaubten Höchstmengen für das Inverkehrbringen (engl. „placing on the market“, POM) von HFKW in der EU nach der F-Gas-Verordnung und dem maximal erlaubten Verbrauch (engl. „consumption“) von HFKW nach dem Beschluss von Kigali verglichen. Wie in Abbildung 17 ersichtlich ist, entsprechen die Bedarfsmengen aus dem AnaFgas-Modell den erlaubten Höchstmengen für das Inverkehrbringen von HFKW in der EU im Zeitraum von 2015 bis 2030 gut, auch wenn die Reduktionsstufen der F-Gas-Verordnung nicht exakt jahresgenau widergespiegelt werden. Die Grenzen der HFKW-Reduktionsziele des Beschlussses von Kigali werden zudem nicht überschritten.

Abbildung 17: Abgleich des projizierten Bedarfs in Megatonnen (Mt) CO_2-äq von HFKW u-HFKW und u-HFCKW in Europa (EU-28) von 2015 bis 2050 nach dem angepassten AnaFgas-Modell unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“ mit der erlaubten Höchstmengen für das Inverkehrbringen (engl. „placing on the market“, POM) von HFKW in der EU-28 nach der EU F-Gas-Verordnung (F-Gas-VO) und dem maximal erlaubten Verbrauch (engl. „consumption“) von HFKW gemäß dem Beschluss von Kigali.



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche

3.4.3 Emissionen wichtiger TFA-Bildner und gebildete TFA-Mengen

3.4.3.1 Projektionen für Europa (EU-28)

Hinsichtlich der potentiellen Bildung von TFA beim atmosphärischen Abbau sind nicht alle projizierten HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW von Bedeutung. Die Emissionsmengen der relevanten Stoffe für den Zeitraum von 2000 bis 2050 sind in Tabelle 25 zusammengefasst. Insbesondere für HFKW-134a und u-HFKW-1234yf ergeben sich sehr hohe Emissionen. Andere Stoffe wie HFKW-236fa spielen dagegen in der Praxis nur eine geringe Rolle.

Tabelle 25: Emissionsmengen von Kälte- und Treibmitteln aus den Gruppen HFKW, u-HFKW und u-HFCKW, die beim atmosphärischen Abbau Trifluoressigsäure (TFA) bilden, für Europa (EU-28) in metrischen Tonnen in den Jahren von 2000 bis 2050 unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“.

Substanz	2000	2010	2020	2030	2040	2050
HFKW-134a	17.427	33.982	28.416	7.858	4.851	3.742
HFKW-143a	1.715	4.725	3.084	668	131	76
HFKW-227ea	75	363	435	374	276	292
HFKW-236fa	1	8	8	11	9	11
HFKW-245fa	0	396	469	281	245	214
HFKW-365mfc	0	1.160	1.432	872	770	680
HFKW-43-10mee	40	201	201	201	201	201
u-HFKW-1234yf	0	0	6.903	37.439	45.477	47.658
u-HFKW-1234ze	0	0	4.289	5.491	6.172	6.769
u-HFKW-1336mzz	0	0	99	637	911	1.159
u-HFCKW-1233zd	0	0	113	732	1.093	1.447
Summe	**19.258**	**40.835**	**45.449**	**54.564**	**60.136**	**62.249**

Wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben, wurden die zu erwartenden Gesamtemissionen an Kälte- und Treibmitteln entsprechend ihrer Abbauraten (Kapitel 2.7.4.2) in die sich daraus ergebenden TFA-Mengen umgerechnet. Tabelle 26 zeigt eine Zusammenfassung der TFA-Mengen in Europa (EU-28) für den Zeitraum von 2000 bis 2050. Sie wurden aus den Emissionen der projizierten TFA-bildenden HFKW, u-HFKW und u-HFCKW (Tabelle 25) und den stoffspezifischen TFA-Bildungsraten (siehe Kapitel 2.7.4) errechnet. Der atmosphärische Abbau von HFKW-134a und u-HFKW-1234yf liefert die höchsten TFA-Beiträge am Gesamteintrag der Kälte- und Treibmittel (siehe auch Abbildung 18).

Der Summe des TFA-Eintrags von HFKW-134a und u-HFKW-1234yf an der Gesamtsumme hat im Zeitraum der Jahre 2000 bis 2050 in der EU einen Anteil von 96 % (HFKW-134a: 14,7 %; u-HFKW-1234yf: 81,3 %) (Tabelle 26). Im zeitlichen Verlauf wird die gegenläufige Entwicklung des Einsatzes von HFKW-134a und u-HFKW-1234yf deutlich. HFKW-134a ist in den Jahren 2000 und 2010 für 93 % bzw. 87 % der projizierten Jahres-TFA-Menge verantwortlich. Ab dem Jahr 2020 geht der TFA-Anteil aus HFKW-134a auf 43 % zurück und der Anteil aus u-HFKW-1234yf überwiegt dann mit 47 %. Im Zeitraum von 2030 bis 2050 nimmt der Einsatz von HFKW-134a weiter ab. Der u-HFKW-1234yf dominiert nach 2020 die projizierte kälte- und treibmittelbedingte TFA-Menge und hat im Jahr 2050 schließlich einen Anteil von 96 % (47.650 t von 49.717 t). Alle weiteren projizierten TFA-bildenden Stoffe tragen im Zeitraum 2000 bis 2050 insgesamt im Mittel knapp 6 % zur jährlich projizierten TFA-Menge in der EU bei.

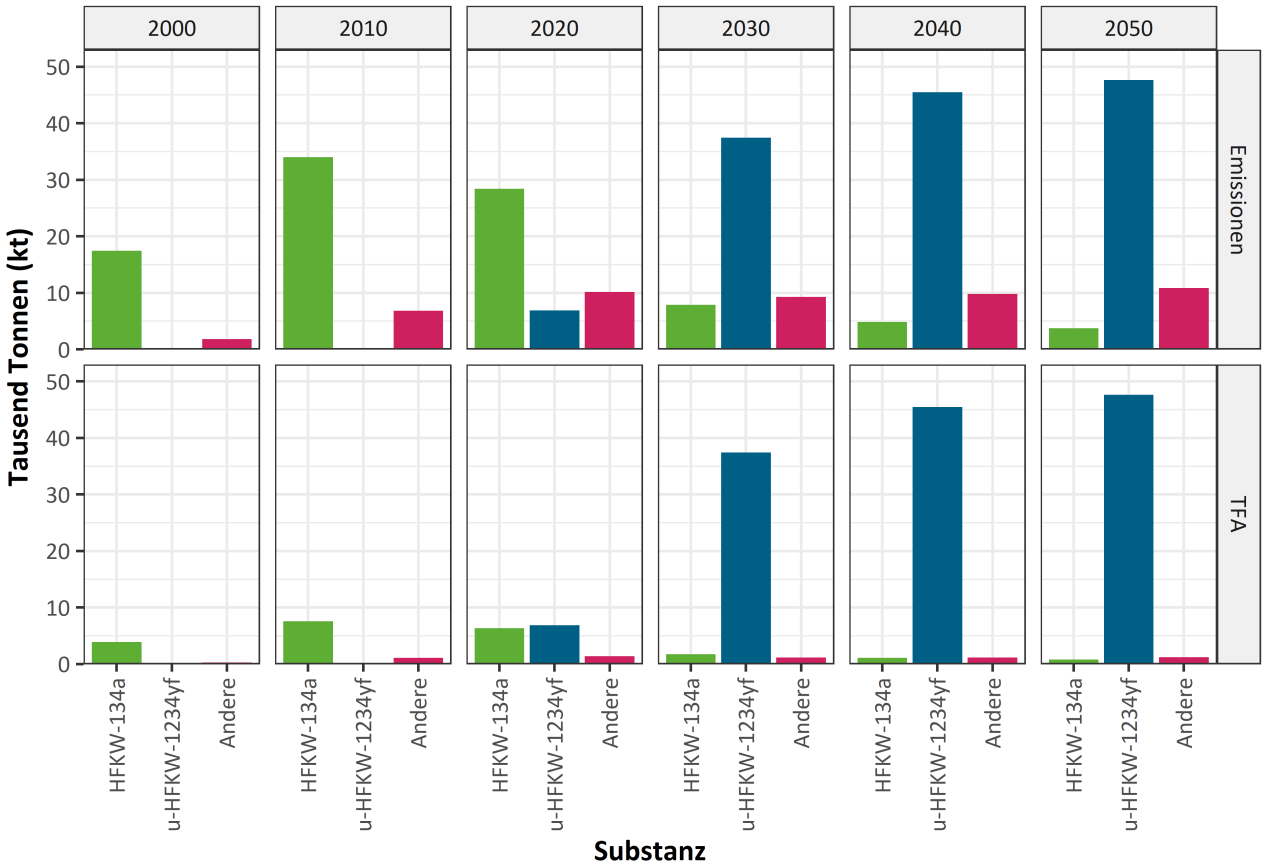
Erläuterung zu den aus den Emissionen berechneten TFA-Einträgen

Der eigentliche Eintrag eines TFA-Moleküls aus dem Abbau eines HFKW-, u-HFKW- oder u-HFCKW-Moleküls hängt vom Ort der nassen oder trockenen Deposition ab. Dieser wird zwar durch den Ort der Emission der Vorläufersubstanz beeinflusst, jedoch insbesondere auch von dessen Lebensdauer in der Atmosphäre und den Wetterbedingungen. Daher weisen die hier aus den Emissionen umgerechneten TFA-Mengen nicht den direkten zeitlichen und örtlichen Eintrag auf dem Gebiet der EU oder Deutschland aus. Eine Depositionsrate kann nur anhand einer Modellierung geschätzt werden (siehe Kapitel 5.2.2.5). Die folgenden TFA-Mengen werden jedoch als Konsequenz der Emissionen halogenierter Kälte- und Treibmittel entstehen, wenn die Stoffe in den hier projizierten Mengen verwendet werden. Der dem Kälte- und Treibmittelabbau folgende TFA-Eintrag wird dabei nicht vollständig in Deutschland oder der EU stattfinden, und insbesondere bei längerlebigen Stoffen nicht im Jahr der Kälte- oder Treibmittelemission. In absehbarer Zeit werden aber alle entstandenen TFA-Mengen und alle anderen Abbauprodukte in die Umwelt eingetragen werden.

Tabelle 26: Zusammenfassung der aus den europäischen (EU-28) Emissionen berechneten Mengen an Trifluoressigsäure (TFA) aller TFA-bildenden HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-haltigen Kälte- und Treibmittel in metrischen Tonnen in den Jahren von 2000 bis 2050 unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“.

Substanz	2000	2010	2020	2030	2040	2050	TFA Gesamtsumme (2000-2050)	Anteil an Gesamtsumme
HFKW-134a	3.895	7.595	6.351	1.756	1.084	836	202.781	14,7 %
HFKW-143a	233	641	418	91	18	10	12.736	0,9 %
HFKW-227ea	50	243	292	251	185	196	11.121	0,8 %
HFKW-236fa	0	1	1	1	1	1	31	0,0 %
HFKW-245fa	0	34	40	24	21	18	1.297	0,1 %
HFKW-365mfc	0	89	110	67	59	52	3.598	0,3 %
HFKW-43-10mee	18	91	91	91	91	91	4.295	0,3 %
u-HFKW-1234yf	0	0	6.902	37.432	45.469	47.650	1.125.699	81,3 %
u-HFKW-1234ze	0	0	429	549	617	677	18.741	1,4 %
u-HFKW-1336mzz	0	0	14	89	127	161	3.233	0,2 %
u-HFCKW-1233zd	0	0	2	13	19	25	486	0,0 %
Summe	**4.196**	**8.694**	**14.650**	**40.364**	**47.691**	**49.717**	**1.384.018**	**100 %**

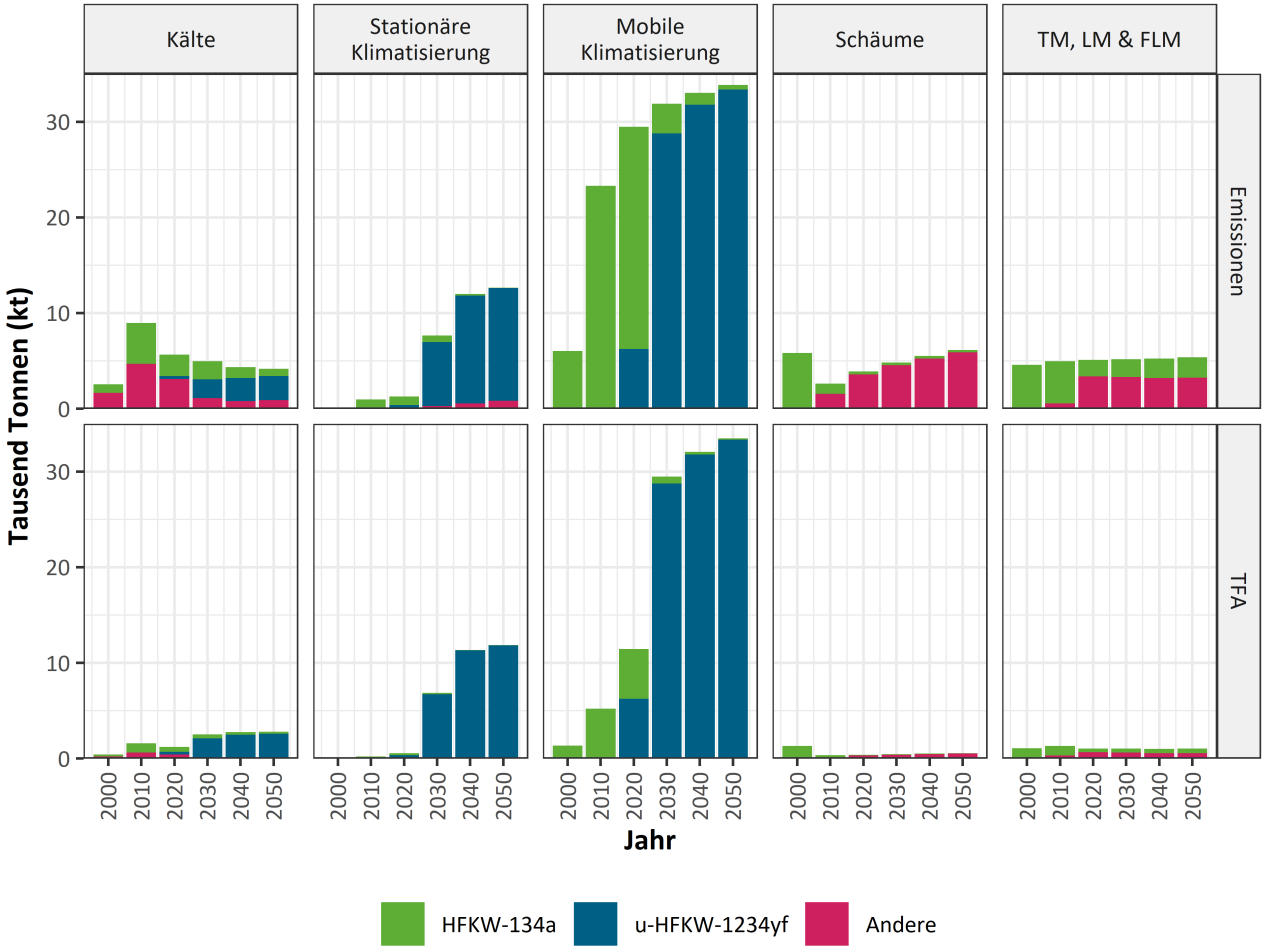
Abbildung 18: Entwicklung der europäischen (EU-28) Emissionen und daraus resultierenden Mengen an Trifluoressigsäure (TFA) von wichtigen, TFA-bildenden HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-haltigen Kälte- und Treibmitteln über alle Sektoren in metrischen Kilotonnen für die Jahre 2000 bis 2050 in 10-Jahres-Schritten unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“. Alle weiteren projizierten TFA-bildenden Substanzen sind unter der Bezeichnung „Andere“ subsummiert.



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche

Betrachtet man die gebildete TFA-Menge nach Sektor, spielt die mobile Klimatisierung im Jahr 2020 klar die größte Rolle (Abbildung 19). Während der Beitrag aus diesem Sektor bis 2030 um mehr als das Doppelte und bis 2050 moderat weiter steigt, zeigt insbesondere auch der Sektor der stationären Klimatisierung eine starke Zunahme in gebildeter TFA bis 2030 und weiteres Wachstum bis 2050. Auch der TFA-Beitrag aus dem Sektor Kälte steigt in den Jahren 2020 bis 2030 deutlich an und bleibt dann bis 2050 etwa gleich und liegt unter den Werten der Klimatisierung. Der Schaumsektor trägt aufgrund der Verwendung von weniger TFA-bildenden Stoffen, trotz steigender Emissionen, nur geringfügig zur TFA-Belastung der Umwelt bei. Ähnlich verhält es sich mit den übrigen projizierten Sektoren.

Abbildung 19: Mengen an europäischen (EU-28) Emissionen und gebildeter Trifluoressigsäure (TFA) von wichtigen, TFA-bildenden HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-haltigen Kälte- und Treibmitteln in metrischen Kilotonnen nach Sektor für die Jahre 2000 bis 2050 in 10-Jahres-Schritten unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“. Alle weiteren projizierten TFA-bildenden Substanzen sind unter der Bezeichnung „Andere“ subsummiert. Der Sektor „Weitere“ wird nicht gezeigt, da die TFA-Mengen hier im Maximum bei ca. 0,03 kt liegen. TM = Treibmittel, LM = Lösemittel, FLM = Feuerlöschmittel.



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche

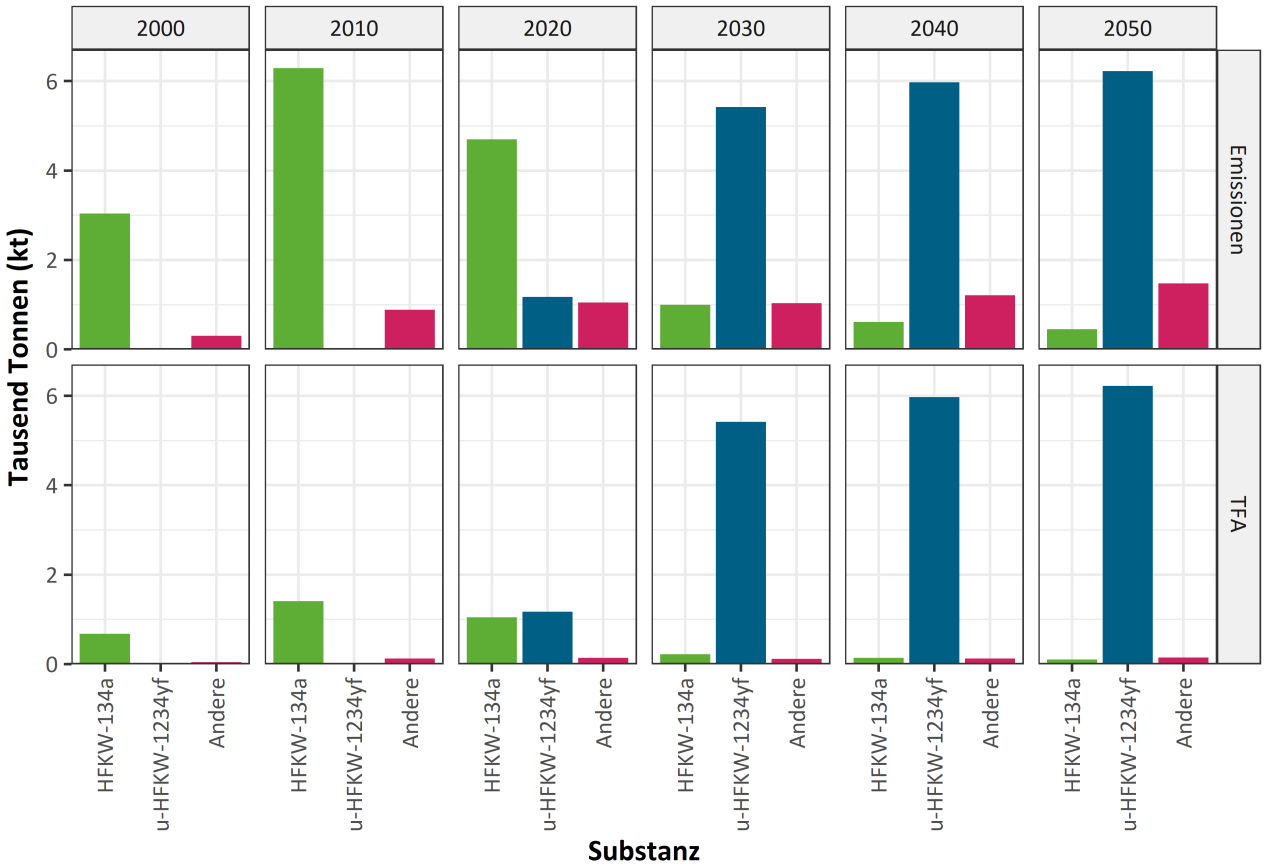
3.4.3.2 Projektionen für Deutschland

Deutschland zeigt hinsichtlich der aus Emissionen relevanter Stoffe gebildeten Menge an TFA ein ähnliches Bild wie die EU und trägt insgesamt mit ca.14 % zu der aus EU-Emissionen gebildeten TFA-Menge bei (Tabelle 27). Die mit Abstand wichtigsten Stoffe sind auch hier HFKW-134a und ab dem Jahr 2020 zunehmend u-HFKW-1234yf (Abbildung 20).

Tabelle 27: Zusammenfassung der aus den deutschen Emissionen berechneten Menge an Trifluoressigsäure (TFA) aller TFA-bildenden HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-haltigen Kälte- und Treibmittel in metrischen Tonnen in den Jahren von 2000 bis 2050 unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“. Der Anteil an der deutschen- (DE-), sowie der europäischen (EU-28) Gesamtsumme bezieht sich jeweils auf die entsprechende Substanz.

Substanz	2000	2010	2020	2030	2040	2050	TFA-Gesamtsumme Deutschland (2000-2050)	Anteil an DE-Gesamtsumme	Anteil an EU-28-Gesamtsumme
HFKW-134a	679	1.406	1.050	223	137	101	37.941	19,12 %	2,74 %
HFKW-143a	40	99	61	14	2	0	2.051	1,03 %	0,15 %
HFKW-227ea	1	15	26	22	21	22	927	0,47 %	0,07 %
HFKW-236fa	0	0	0	0	0	0	4	0,00 %	0,00 %
HFKW-245fa	0	4	3	2	2	1	112	0,06 %	0,01 %
HFKW-365mfc	0	6	4	3	3	2	167	0,08 %	0,01 %
HFKW-43-10mee	1	1	1	1	1	1	35	0,02 %	0,00 %
u-HFCKW-1233zd	0	0	0	2	3	4	74	0,04 %	0,01 %
u-HFKW-1234yf	0	0	1.170	5.419	5.970	6.220	154.427	77,83 %	11,16 %
u-HFKW-1234ze	0	0	45	72	90	108	2.540	1,28 %	0,18 %
u-HFKW-1336mzz	0	0	1	4	5	7	138	0,07 %	0,01 %
Summe	**721**	**1.531**	**2.361**	**5.760**	**6.233**	**6.467**	**198.416**	**100 %**	**14,3 %**

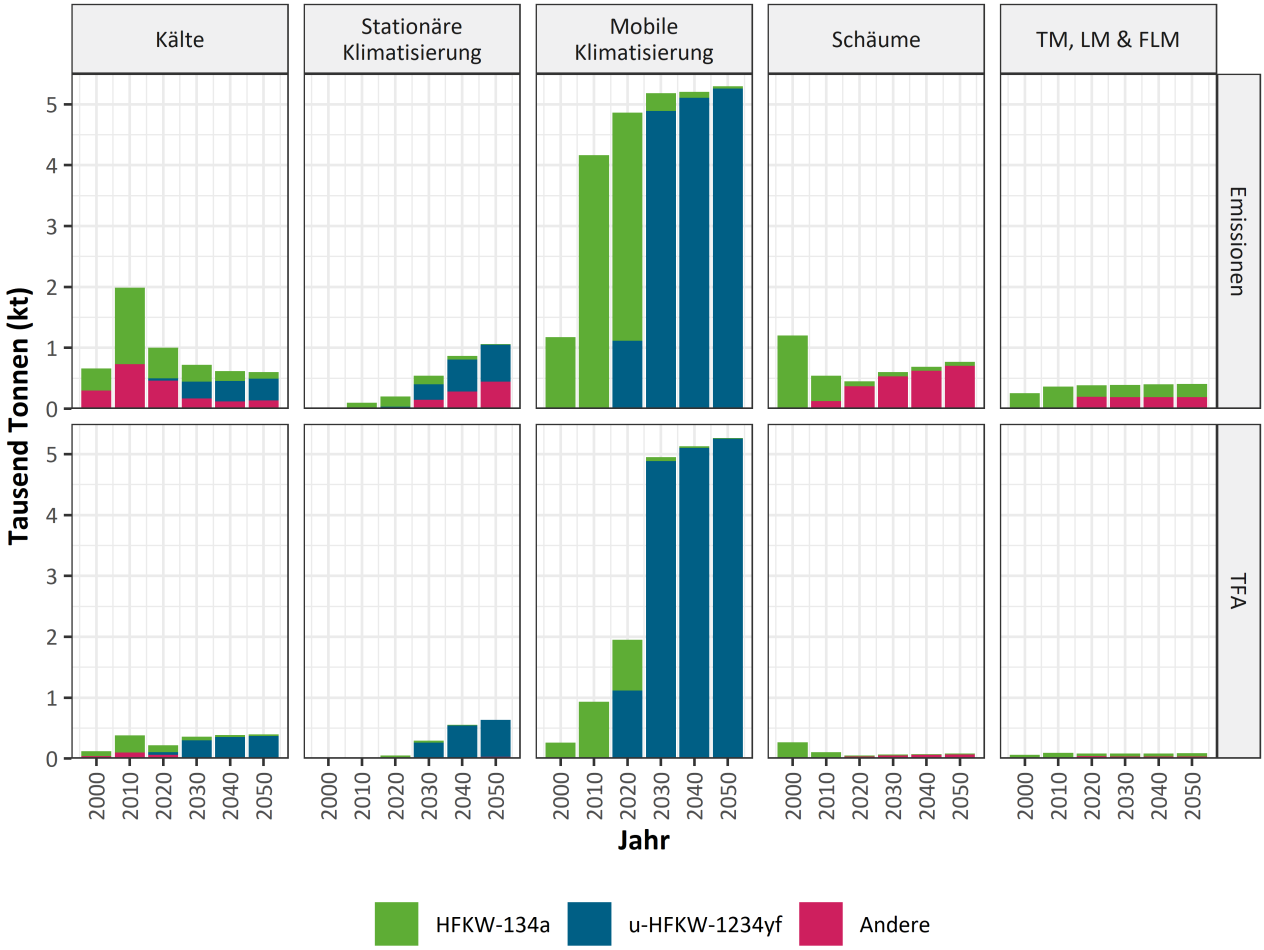
Abbildung 20: Entwicklung der deutschen Emissionen und daraus resultierenden Menge an Trifluoressigsäure (TFA) von wichtigen, TFA-bildenden HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-haltigen Kälte- und Treibmitteln über alle Sektoren in metrischen Kilotonnen für die Jahre 2000 bis 2050 in 10-Jahres-Schritten unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario". Alle weiteren projizierten TFA-bildenden Substanzen sind unter der Bezeichnung „Andere" subsummiert.



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche

Betrachtet man die Sektoren, ergibt sich ebenfalls ein ähnliches Bild wie in der gesamten EU, allerdings spielen die Emissionen aus dem Sektor der stationären Klimatisierung eine kleinere Rolle, insbesondere hinsichtlich der Verwendung von u-HFKW-1234yf (Abbildung 21).

Abbildung 21: Entwicklung der deutschen Emissionen und daraus resultierenden Menge and Trifluoressigsäure (TFA) von wichtigen, TFA-bildenden HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-haltigen Kälte- und Treibmitteln in metrischen Kilotonnen nach Sektoren für die Jahre 2000 bis 2050 in 10-Jahres-Schritten unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“. Alle weiteren projizierten TFA-bildenden Substanzen sind unter der Bezeichnung „Andere“ subsummiert. Der Sektor „Weitere“ wird nicht gezeigt, da die TFA-Mengen hier im Maximum bei ca. 0,006 kt liegen. TM = Treibmittel, LM = Lösemittel, FLM = Feuerlöschmittel.

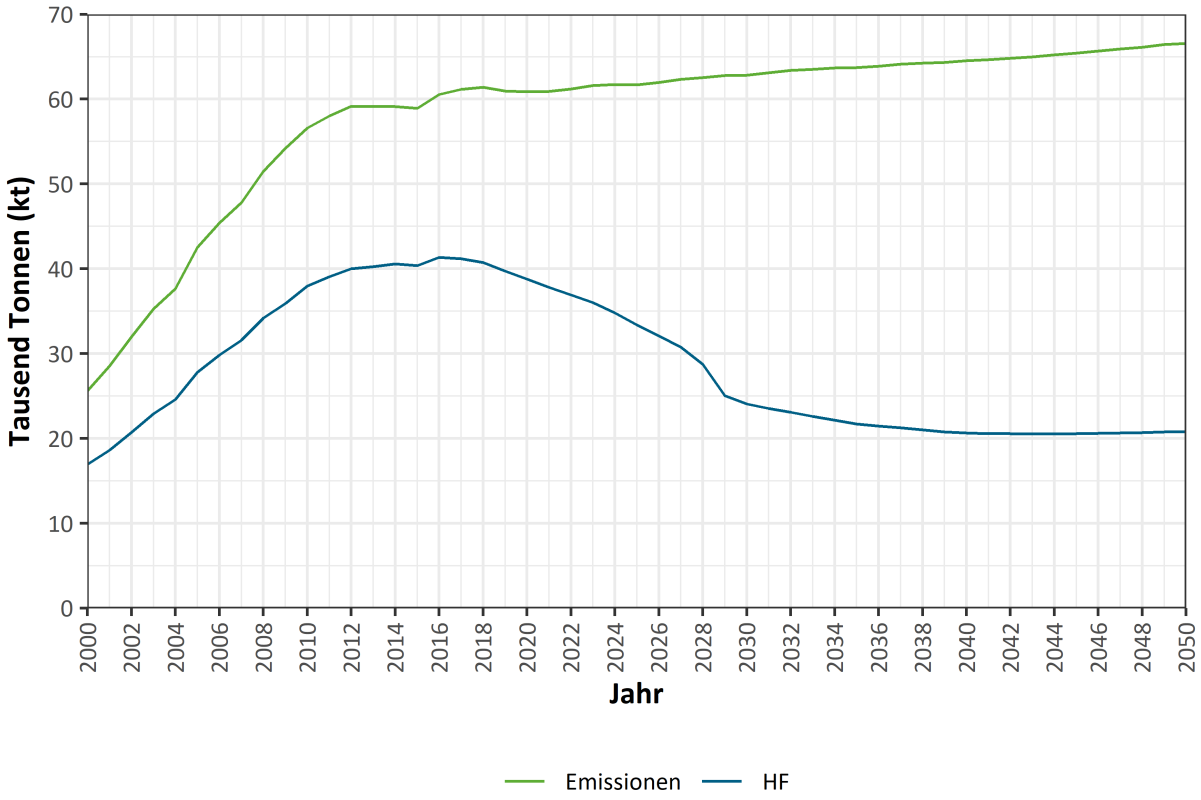


Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche

3.4.4 Emission halogenierter Treibhausgase und gebildete Menge an Fluorwasserstoff für Europa (EU-28)

Die aus den projizierten Emissionen von HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW berechneten Mengen an Fluorwasserstoff (HF) folgen im Zeitraum von 2000 bis ca. 2017 dem Verlauf der Emissionen (Abbildung 22 und Tabelle 28). Während die Gesamtemissionsmengen weiter leicht steigen, sinken ab dem Jahr 2018 die gebildeten HF-Mengen deutlich. Ab etwa dem Jahr 2030 bleiben die HF-Mengen bei etwas mehr als 20 Kilotonnen pro Jahr. Hauptgrund hierfür ist die Abnahme der Emission von HFKW-134a, der beim atmosphärischen Abbau zu 80 % vier HF-Moleküle produziert und HFKW-125, der fünf HF-Moleküle bildet. Der u-HFKW-1234yf, dessen Emissionen deutlich steigen, bildet nur ein HF-Molekül.

Abbildung 22: Emissionen aller projizierten HFCKW-, HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-haltigen Kälte- und Treibmittel in Europa (EU-28) und daraus gebildete Mengen an Fluorwasserstoff (HF) in metrischen Kilotonnen für die Jahre 2000 bis 2050 unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“.



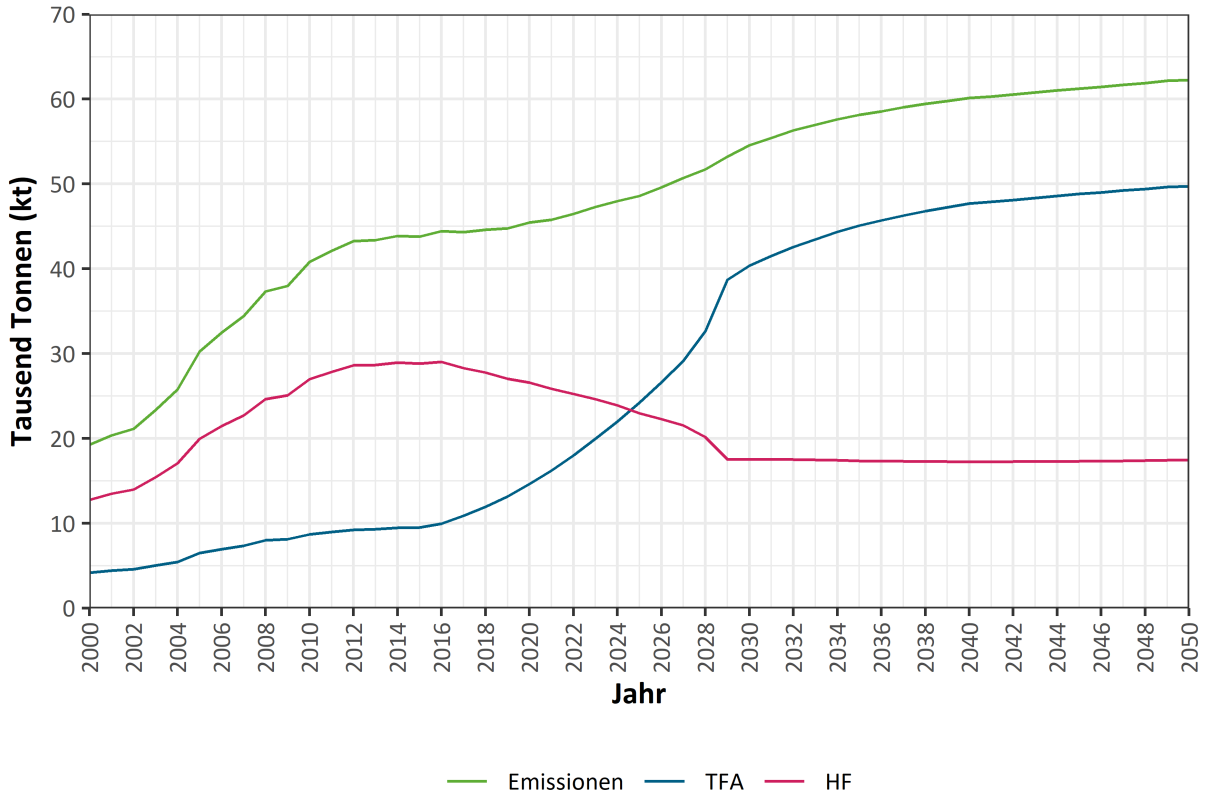
Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche

Tabelle 28: Zusammenfassung der aus den europäischen (EU-28) Emissionen berechneten Menge an Fluorwasserstoff (HF) aller projizierten HFCKW-, HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-haltigen Kälte- und Treibmittel in metrischen Tonnen in den Jahren von 2000 bis 2050 unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“.

Substanz	2000	2010	2020	2030	2040	2050	HF Gesamtsumme 2000-2050
HFCKW-22	1.226	1.469	0	0	0	0	21.525
HFKW-125	1.199	5.240	6.791	2.020	238	141	151.739
HFKW-134a	11.618	22.655	18.944	5.239	3.234	2.495	604.845
HFKW-143a	1.102	3.037	1.982	429	84	49	60.335
HFKW-152a	450	2.225	721	0	0	0	46.062
HFKW-227ea	35	171	205	176	130	138	7.805
HFKW-23	1.285	170	132	91	68	68	9.268
HFKW-236fa	<1	5	6	7	6	7	290
HFKW-245fa	0	278	329	197	172	150	10.695
HFKW-32	7	1.876	4.550	4.407	3.093	3.120	154.632
HFKW-365mfc	0	736	909	554	489	432	29.674
HFKW-43-10mee	22	112	112	112	112	112	5.275
u-HFCKW-1233zd	0	0	51	330	492	652	12.530
u-HFKW-1234yf	0	0	1.211	6.568	7.978	8.360	197.510
u-HFKW-1234ze	0	0	2.784	3.564	4.006	4.393	121.662
u-HFKW-1336mzz	0	0	58	373	533	678	13.615
Summe	**16.945**	**37.973**	**38.785**	**24.068**	**20.637**	**20.796**	**1.447.461**

Wenn man nur die TFA-bildenden Stoffen betrachtet (Abbildung 23), ist derselbe Trend ersichtlich, dass für die Emissionen aus der EU-28 etwa ab dem Jahr 2025 die Menge des gebildeten TFA steigt, während die HF-Menge sinkt, d.h. statt HF werden nun erhöhte TFA-Mengen gebildet.

Abbildung 23: Emissionen von TFA-bildenden HFCKW-, HFKW-, u-HFKW- und u-HFCKW-haltigen Kälte- und Treibmitteln in Europa (EU-28) und daraus gebildete Mengen an Trifluoressigsäure (TFA) und Fluorwasserstoff (HF) in metrischen Kilotonnen für den Zeitraum der Jahre 2000 bis 2050 unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario".



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche

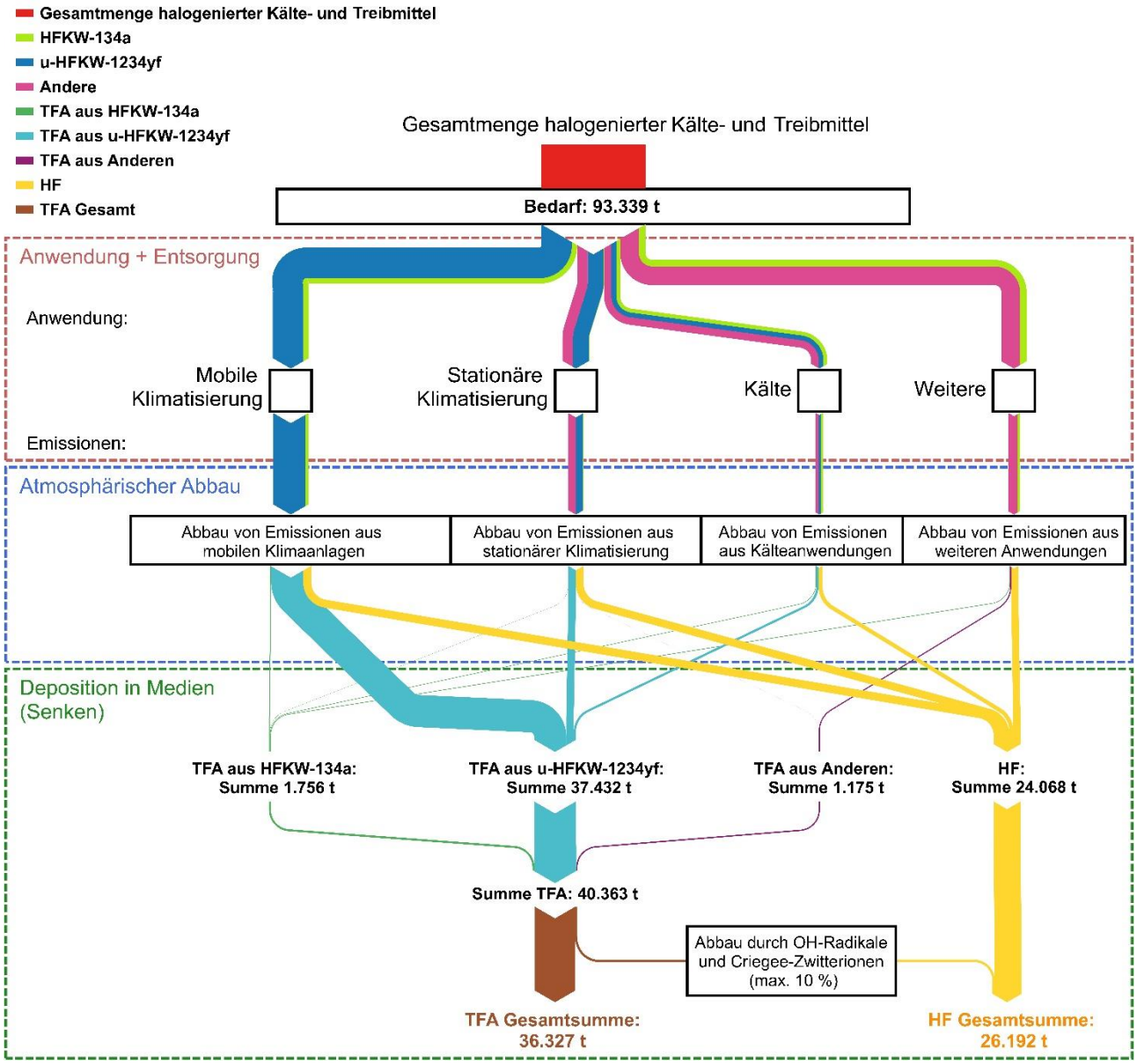
3.5 Stoffstromanalyse für Europa (EU-28) für das Jahr 2030

Betrachtet man den gesamten Abbaupfad TFA-bildender Substanzen in Europa (EU-28) für das Jahr 2030 aus dem AnaFgas-Modell, kann von einem Gesamtbedarf von 93.339 Tonnen an halogenierten Stoffen[171] ausgegangen werden (Abbildung 24). Davon entfällt der größte Teil (35 %) auf den Sektor der Pkw-Klimatisierung, wobei u-HFKW-1234yf hierin mit 85 % den größten Anteil hat. Es folgt der Sektor der stationären Klimatisierung mit 26 %, und dann alle weiteren Sektoren außer Kälteerzeugung mit 24 %. Der Bereich der Kältetechnik selbst beläuft sich auf 15 % des Gesamtbedarfes. Der u-HFKW-1234yf stellt mit 46.030 Tonnen fast 50 % der Bedarfsmenge, während HFKW-134a nur noch 16 % umfasst. Entsprechend entfallen 60 % der 62.825 Tonnen Gesamtemissionen auf den u-HFKW-1234yf. Die Hauptlast der Emissionen stammt dabei aus den Sektoren der mobilen und stationären Klimatisierung, die mit 51 % bzw. 23 % für fast drei Viertel der Gesamtemissionen sorgen. Die emittierten Mengen werden je nach Substanz in der Atmosphäre zu TFA oder HF abgebaut. Dabei hat der Sektor der mobilen Klimatisierung mit 73 % den Hauptanteil, gefolgt von der stationären Klimatisierung mit 17 %. In beiden Sektoren entstammen die TFA-Emissionen mit 98 % insbesondere dem u-HFKW-1234yf. Auf u-HFKW-1234yf entfallen über alle Sektoren 93 % der gesamten TFA-Menge von 40.363 Tonnen. Die Summe an gebildetem HF beträgt ca. 24.000 Tonnen.

[171] Dies schließt an dieser Stelle alle Stoffe und Anwendungen ein, die in Kapitel 3 modelliert wurden, also neben Kälte- und Treibmitteln auch weitere Sektoren und Stoffe.

Es ist davon auszugehen, dass nur ein sehr geringer Anteil der gebildeten TFA-Menge in der Atmosphäre abgebaut wird. Geht man von einem maximalen Verlust von TFA durch die Reaktion mit OH-Radikalen von 5 % aus, verbleiben 38.345 Tonnen TFA in der Atmosphäre, die über den Niederschlag bzw. trockene Deposition in die Medien Boden und Wasser eingetragen werden. Die Rate des Verlustes von TFA durch die Reaktion mit Criegee-Zwitterionen in der Atmosphäre ist wahrscheinlich vernachlässigbar, dürfte aber in Europa 2 % nicht übersteigen (siehe Kapitel 2.9.3.2). Selbst unter der Annahme einer deutlich höheren Abbaurate von 5 %, verblieben insgesamt 36.327 Tonnen TFA.

Abbildung 24: Sankey-Mengenflussdiagramm der europäischen (EU-28) Gesamtemissionen der modellierten halogenierten Stoffe aus der Verwendung und Entsorgung in den verschiedenen Sektoren und die atmosphärischen Abbauprodukte TFA und HF für das Jahr 2030 unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“. Die Sektoren Schäume, Treib-, Lösungs- und Feuerlöschmittel sowie Halbleiterindustrie und Emissionen aus der HFKW Produktion sind unter „Weitere“ subsumiert.



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Institut und Öko-Recherche

3.6 Einschränkungen des AnaFgas-Modells

3.6.1 Auswahl der projizierten Stoffe

Das angepasste AnaFgas-Modell projiziert Emissionen nur für halogenierte Kälte- und Treibmittel. Dies umfasst bestimmte HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW sowie deren Gemische (siehe Tabelle 22). Wie in Kapitel 2.8 beschrieben können weitere halogenierte Stoffe das persistente Abbauprodukt TFA bilden. Da es sich hier jedoch nicht um Kälte- und Treibmittel handelt, werden deren Emissionen im Rahmen dieses Vorhabens nicht modelliert. Ausnahmen stellen die bereits im ursprünglichen AnaFgas-Modell enthaltenen fluorierte Kohlenwasserstoffe in den Sektoren Löse- und Feuerlöschmittel sowie der Produktion halogenierter Kohlenwasserstoffe und der Halbleiterindustrie dar. Diese wurden ohne Anpassung übernommen und in die TFA-Kalkulation mit einbezogen.

3.6.2 Grenzen der Annahmen

Bei den Annahmen in diesem Projekt handelt es sich um Einschätzungen, die auf Projektion bestimmter Entwicklungen und diversen Faktoren beruhen. Diese umfassen u.a. technische Entwicklungen und politische Rahmenbedingungen, die sich mit der Zeit verändern können. Für die Jahre von 2000 bis 2018 konnten robuste und realistische Abschätzungen der TFA-Mengen unter Berücksichtigung der berichteten Emissionsdaten vorgenommen werden. Die Projektionen, die die Entwicklung fortschreiben, wurden auf Basis des Jahres 2018 und unter Berücksichtigung der bestehenden F-Gas Regelungen berechnet. Das hier erzeugte sogenannte u HFKW- und u HFCKW-Maximalszenario nimmt an, dass die Umstellung auf u-HFKW und u-HFCKW Vorrang hat vor der Umstellung auf nicht-halogenierte Stoffe (wie Propan und CO_2), außer in Sektoren, in denen nicht-halogenierte Stoffe bereits am Markt etabliert sind. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass die tatsächliche Entwicklung von dem hier zugrunde gelegten Szenario abweicht. Generell gilt auch, dass, je weiter die Annahmen in die Zukunft reichen, auch die Ungenauigkeit mit der Zeit zwingend zunimmt.

Von verschiedenen der hier zugrunde gelegten Einschätzungen oder Annahmen kann es in der Zukunft Abweichungen geben. Hierzu zählt die Unsicherheit der zukünftigen politischen Vorgaben. Das Modell geht von der aktuellen Gesetzgebung aus, die in Kapitel 3.3.1 erläutert wurden. Dabei werden bereits bestimmte Maßnahmen wie regelmäßige Dichtheitskontrollen berücksichtigt, die zu einem Rückgang bestimmter Emissionsfaktoren führen sollten. Die Umsetzung dieser Maßnahmen ist jedoch in den verschiedenen EU-Mitgliedsstaaten und Anwendungssektoren sehr unterschiedlich (Schwarz et al. 2011).

Erhöhte Dichtheit und eine gezielte Rückgewinnung des Kältemittels am Lebensende können zu einer Reduktion der Emissionen führen. Insbesondere bei mobilen Klimaanlagen, die höhere Emissionen haben und einen sehr hohen Anteil an TFA-bildendem u-HFKW-1234yf verwenden, hätte dies einen Minderungseffekt. Technische Entwicklungen oder Maßnahmen, die die Dichtheit der Systeme verbessern könnten oder Maßnahmen zur Erhöhung der Rückgewinnungsraten wurden unter dem Maximalszenario nicht berücksichtigt.

In der EU neu angemeldete Fahrzeuge mit mobilen Klimaanlagen werden an deren Lebensende nicht immer demontiert. Für Deutschland ergaben Recherchen, dass ca. 76 % der 2,75 Millionen im Jahr 2013 außer Betrieb gesetzten Pkw und kleinen Lkw (Klasse N1) ins Ausland transportiert wurden (Sander et al. 2017). 55 % verblieben innerhalb der EU und wurden dort zu 91 % wieder neu angemeldet, während 21 % ins EU-Ausland exportiert wurden. Von den 24 % außer Betrieb gesetzten Fahrzeugen, die in Deutschland verblieben, wurden 80 % einer anerkannten und 20 % einer nicht anerkannten Demontage zugeführt. Da keine genauen Daten zu Restmenge und Rückgewinnung von Kältemitteln in Klimaanlagen von Altfahrzeugen für die EU vorliegen, muss insbesondere unter einem Szenario der maximalen Umweltbelastung, davon ausgegangen werden, dass eine vollständige Emission mög-

lich ist.[172] Hinzu kommt, dass den 6,15 Millionen im Jahr 2014 in der EU als Altfahrzeuge zur Abfallverwertung berichteten Pkw und kleinen Lkw (Klasse N1), 4,66 Millionen Fahrzeuge entgegen stehen, deren Verbleib unbekannt ist (Mehlhart et al. 2018). Zur Quantifizierung des Gesamt-Umwelteintrages wurden daher alle Emissionen aus dem EU-Bestand berücksichtigt und in TFA-Mengen umgerechnet. Daher übersteigen die Emissionen in den vorliegenden Projektionen die nur der EU direkt zugeordneten Emissionen und können folglich von anderen Berechnungen abweichen. Im Hinblick auf eine Quantifizierung der Gesamt-Umweltbelastung, müssen diese Emissionen jedoch berücksichtigt werden.

Weiterhin beruhen viele Annahmen auf Einschätzungen von Experten und nicht auf anlagenbezogenen Daten. Generell sind Experteneinschätzungen und Branchenprognosen die Grundlage der Annahmen über die Entwicklung der verschiedenen Anwendungssektoren bis ins Jahr 2050. Im Laufe dieses langen Zeitraums kann es zu Abweichungen von den derzeitigen Einschätzungen und Prognosen kommen. Es muss also im Modell grundsätzlich eine systematische Unsicherheit eingeräumt werden.

Ein großer Unsicherheitsfaktor ist die Reaktion der Marktteilnehmer. Für die Projektionen der zukünftigen Nachfrage wird von Entscheidungen der Anwender, Anlagenbauer und Gerätehersteller zugunsten von u-HFKW und u-HFCKW ausgegangen. Dies beinhaltet beispielsweise, dass bei vergleichbarem Preis bei Anschaffung einer Neuanlage eine u-HFKW- bzw. u-HFCKW-Lösung gewählt wird. Konventionelle HFKW-Technologien werden für Neuanlagen dann nicht mehr berücksichtigt, wenn durch die Verknappung und folglich Verteuerung von HFKW durch die F-Gas-Verordnung eine Alternativtechnologie finanziell vorzuziehen ist. Da in diesem Vorhaben eine Abschätzung der maximal möglichen Belastung der Umwelt durch Abbauprodukte halogenierter Kälte- und Treibmittel das Ziel ist, werden natürliche Kältemittel, die eine realistische Alternative zu konventionellen HFKW-Technologien in vielen Anwendungssektoren darstellen, weniger stark berücksichtigt und, wenn verfügbar, u-HFKW- bzw. u-HFCKW-Lösungen bevorzugt.

Inwiefern finanzielle Anreize zu konsequenten Veränderungen in der Wahl bestimmter Kälte- und Treibmittel führen, ist generell nicht genau einzuschätzen. So können unvorhersehbare Ereignisse und Entwicklungen einen großen Einfluss auf den Preis verschiedener Kälte- und Treibmittel haben und so deren Marktanteil verringern. So haben sich Vorratskäufe und der illegale Handel von Kältemitteln in Europa im Jahr 2018 wahrscheinlich entscheidend auf die Verfügbarkeit von HFKW-134a, beispielsweise für Kfz-Werkstätten, und die Preisentwicklung des Gemisches R404A ausgewirkt. Auch Wirtschaftskrisen oder Technologiesprünge können den Markt stark verändern. Derartige Entwicklungen können jedoch im Modell nicht berücksichtigt werden.

[172] Für die Projektionen in dieser Studie wurden die Annahmen von Schwarz et al. (2011) beibehalten, die bei der Entsorgung von Pkw-Klimaanlagen von einer vollständigen Emission der Restmenge von 70 % der Füllkapazität ausgingen.

4 Messprogramm zur Bestimmung des Eintrags von atmosphärischer Trifluoressigsäure (TFA) bzw. Trifluoracetat

4.1 Zielsetzung

Die Analyse des Ist-Zustands ergab, dass halogenierte Kälte- und Treibmittel die persistente und hochmobile Trifluoressigsäure (TFA) beim Abbau in der Atmosphäre bilden können. TFA wird aus der Atmosphäre als Trifluoracetat über den Niederschlag in die Umwelt und schließlich das Grund- und Trinkwasser eingetragen. Bisher gibt es nur sehr wenige Studien, die die Konzentration von TFA bzw. Trifluoracetat in Regenwasser systematisch bestimmt haben. Dies ist jedoch notwendig, um den atmosphärischen Eintrag von TFA bzw. Trifluoracetat zu quantifizieren. Zu diesem Zweck wurde ein deutschlandweites Messnetz mit acht Standorten etabliert, an denen über den Zeitraum von zwei Jahren Regenwasserproben entnommen und auf ihren Trifluoracetat-Gehalt hin analysiert wurden. Dieses Messprogramm hat zum Ziel, robuste mittlere Jahreseinträge von Trifluoracetat in Deutschland zu ermitteln, die auch in Zukunft als Referenz herangezogen werden können und somit eine Einschätzung der Gefahr für die Umwelt und insbesondere des Allgemeinguts Trinkwasser zu ermöglichen.

4.2 Allgemeine Informationen

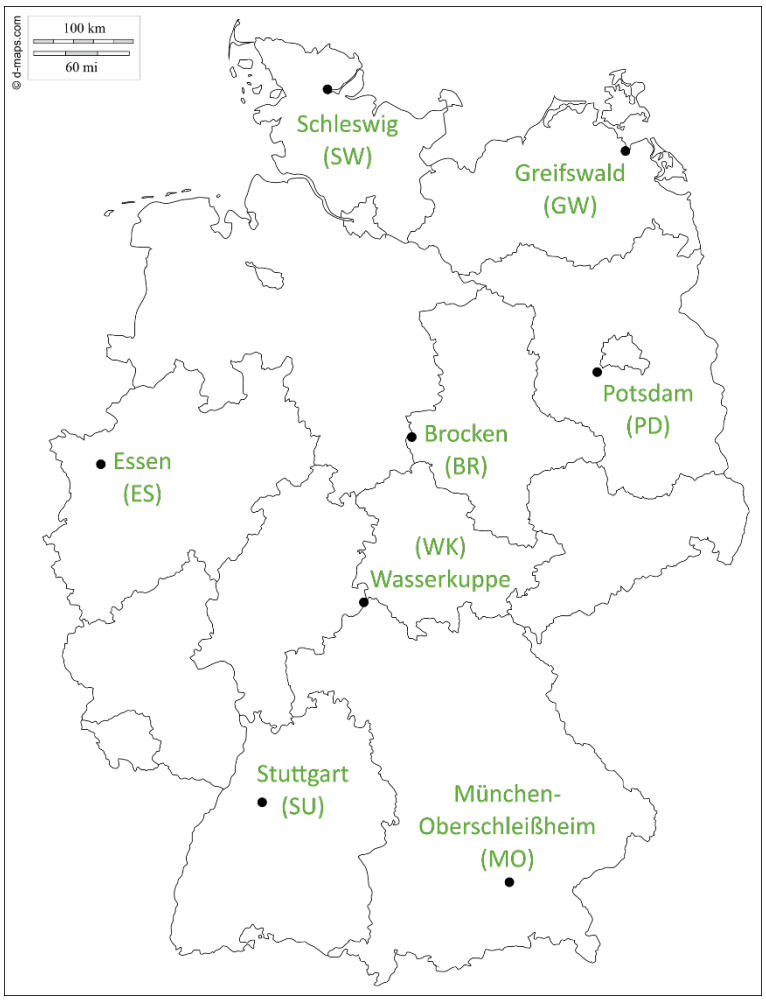
Aufgrund der starken Neigung zur Deprotonierung liegt Trifluoressigsäure (TFA, CF_3COOH) in der aquatischen Umwelt praktisch ausschließlich in Form ihres Anions Trifluoracetat (CF_3COO^-) vor (Richters & Vietoris 2018). Die Abkürzung TFA wird in der Literatur sowohl für die Säure als auch für das Anion verwendet (siehe auch Tabelle 16 in Kapitel 2.9.1). Die im Folgenden dargestellten Analyseergebnisse beziehen sich stets auf Trifluoracetat.

Von einer Beprobung von Quell- und Grundwässern zur Ermittlung von atmosphärisch eingetragenem Trifluoracetat wurde Abstand genommen, da die Abwesenheit zusätzlicher TFA-Einträge im Einzugsgebiet (z. B. landwirtschaftliche Aktivitäten) der zu beprobenden Wasserkörper oftmals nicht mit ausreichender Gewissheit ausgeschlossen werden kann und die Trifluoracetat-Gehalte solcher Proben demnach keinen eindeutigen Rückschluss auf die lokalen atmosphärischen Trifluoracetat-Einträge zulassen. Die Ergebnisse eines von TZW und NLKWN (Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz) durchgeführten Oberflächengewässermonitorings weisen ebenfalls auf die komplexe Problematik der Quellzuordnung von Trifluoracetat-Befunden hin (Nödler et al. 2019). Aus diesen Gründen wurde im hier vorgestellten Projekt hauptsächlich auf Trifluoracetat-Gehalte in Niederschlagsproben fokussiert. Zusätzlich wurden Boden- und Pflanzenproben in unmittelbarer Nähe der Regenwasser-Messstationen entnommen und auf ihren Trifluoracetat-Gehalt untersucht.

4.3 Probenahme von Niederschlag sowie von Boden und Pflanzenmaterial

Das Messprogramm wurde vom Deutschen Wetterdienst (DWD) unterstützt. Acht systematisch über das Gebiet der Bundesrepublik Deutschland verteilte Messstationen des DWD wurden für das Trifluoracetat-Messprogramm ausgewählt. An diesen Stationen werden bereits Niederschlagsproben für Radioaktivitätsmessungen entnommen, so dass auf bestehende Infrastruktur zurückgegriffen werden konnte und nur ein geringer Mehraufwand für das Personal vor Ort notwendig wurde. Die ausgewählten Probenahmestandorte sind in Abbildung 25 dargestellt. Geografische Information und Höhenlage der Stationen sind in Tabelle 29 gelistet.

Abbildung 25: Standorte der Niederschlagsprobenahme; im weiteren Verlauf verwendete Kürzel der Stationen in Klammern.



Quelle: copyright d-maps.com, verändert von TZW Karlsruhe

Tabelle 29: Geografische Koordinaten und jeweilige Höhenlage (in m über Normalhöhennull, NHN) der Regenwasser-Messstationen in den verschiedenen Bundesländern.

Station	Stations-kürzel	Bundesland	Breitengrad	Längengrad	Höhe in m ü. NHN
Brocken	BR	Sachsen-Anhalt	51°47'55.0" N	10°37'05.9" O	1.134
Essen	ES	Nordrhein-Westfalen	51°24'14.8" N	6°58'03.7" O	150
Greifswald	GW	Mecklenburg-Vorpommern	54°05'48.1" N	13°24'20.2" O	2
München-Oberschleißheim	MO	Bayern	48°14'38.4" N	11°33'10.8" O	484
Potsdam	PD	Brandenburg	52°22'52.7" N	13°03'43.9" O	81
Schleswig	SW	Schleswig-Holstein	54°31'39.0" N	9°32'55.3" O	43
Stuttgart	SU	Baden-Württemberg	48°49'41.2" N	9°12'00.0" O	314
Wasserkuppe	WK	Hessen	50°29'50.3" N	9°56'34.1" O	921

4.3.1 Probenahme von Niederschlag

Im Februar 2018 wurde mit der Probenahme begonnen, außer an der Station Stuttgart. Dort konnte aufgrund von Umbaumaßnahmen erst im März 2018 begonnen werden. Um einen längeren Zeitraum abzudecken und auch aufgrund der bereits in der Literatur dargestellten Variabilität der Trifluoracetat-Gehalte in Niederschlägen wurde die Dauer des Messprogrammes auf zwei Jahre festgelegt. Mit Ausnahme der Station Brocken wurde an allen Stationen ausschließlich nasse Deposition (Regen, Schnee, Hagel) berücksichtigt. Das Probenahmeprinzip der Stationen sieht die tägliche Spülung des Niederschlagssammlers mit destilliertem Wasser vor, wodurch das in Zeiten ohne Niederschlag im Niederschlagssammler infolge trockener Deposition abgelagerte Trifluoracetat ausgetragen und infolgedessen nicht der Analyse zugeführt wird. Eine Ausnahme stellt hingegen die Station Brocken dar. Aufgrund der dort auftretenden hohen Windgeschwindigkeiten und großen Schneemengen erfolgte die Probenahme dort mittels eines Gebirgsregenmessers mit Windschutz. Dieser wurde, im Gegensatz zu den an den übrigen Stationen verwendeten Niederschlagssammlern, nicht täglich mit destilliertem Wasser gespült. Dies hatte zur Folge, dass am Brocken die Summe aus nasser und trockener Deposition von Trifluoracetat erfasst wurde. Infolgedessen werden die Messergebnisse der Station Brocken im Nachfolgenden gesondert von den Ergebnissen der anderen Stationen dargestellt und diskutiert.

Alle Standorte wurden mit Material für Probenahme und Probenversand ausgestattet. Die zur Verfügung gestellten Probengefäße (Zentrifugenröhrchen) wurden im Vorfeld als geeignet hinsichtlich möglicher Trifluoracetat-Verluste (z.B. Sorptionsneigung) und Probenkontamination identifiziert. Das zur Verfügung gestellte Material ist in Tabelle A 7 in Anhang A.10.1 dargestellt. Die an alle Stationen verteilte Anleitung für die Durchführung der Probenahme ist im Anhang A.10.2 aufgeführt.

Vor allem bei geringen Niederschlagsmengen wurden die Auffangwannen mit einer definierten Menge demineralisierten Wassers nachgespült. Dieses Wasser wurde vor Ort hergestellt, weshalb dessen Blindwertfreiheit im Vorfeld abgesichert werden musste. Daher wurde jede Station angehalten, eine Probe dieses Wassers der ersten Probensendung beizulegen. In keiner Spülwasserprobe konnte Trifluoracetat nachgewiesen werden, d.h. der Trifluoracetat-Gehalt dieses Wassers war stets kleiner als die Bestimmungsgrenze von 0,025 µg/L. Ein solches Nachspülen der Auffangwannen stellte allerdings ein eher seltenes Ereignis dar. So wurde im Jahr 2018 nur bei ca. 10 % aller Probenahmen nachgespült und ein regelmäßiger Spülwassereinsatz war nur für die Stationen Greifswald und Schleswig typisch.

Um Aufkonzentrationseffekte zu verhindern, müssen Wasserproben verdunstungssicher entnommen und gelagert werden. Sicher verschlossene Probengefäße (d.h. die zur Verfügung gestellten Zentrifugenröhrchen) sind unproblematisch hinsichtlich einer möglichen Verdunstung. Undichte Zentrifugenröhrchen stellten die absolute Ausnahme im Projektverlauf dar (lediglich zwei Proben erreichten das Labor in undichtem Zustand), daher sind Überbefunde aufgrund derartiger Effekte praktisch auszuschließen.

Aufgrund der außerordentlichen Persistenz von Trifluoracetat sind Minderbefunde aufgrund wochen- bzw. monatelanger Lagerung von Wasserproben - vor allem bei Temperaturen von ca. 4 °C - nicht zu befürchten. Dies konnte bereits bei TZW-internen Lagerungsversuchen im Rahmen der Validierung der Analysemethode gezeigt werden. Verdunstung aus den Auffangbehältern des DWD ist bei täglicher Leerung - das betraf im Jahr 2018 etwa 90 % aller Probenahmen - ebenfalls praktisch ohne Bedeutung. Auch bei längeren Leerungsintervallen, d.h. bis 1 Woche, sind Verdunstungsverluste größtenteils von geringer Relevanz (<10 %). Nicht alle Stationen konnten über den gesamten Projektzeitraum eine tägliche Probenahme ermöglichen. So musste beispielsweise die Station Essen ab April 2019 von täglicher auf wöchentliche Probenahme umstellen. Dies hatte personelle Gründe und wurde im Vorfeld seitens des DWD kommuniziert.

Im zweijährigen Beobachtungszeitraum wurden insgesamt 2.410 Niederschlagsproben generiert. Von allen Stationen wurden in Summe durchschnittlich ca. 96 Niederschlagseinzelproben (Minimum/Maximum: 56/163 Proben) pro Monat erzeugt. Die durchschnittlich meisten Proben pro Monat (18 Proben) wurden von der Station Brocken, die im Durchschnitt geringste Anzahl (9 Proben) von den Stationen München-Oberschleißheim (nachfolgend in Abbildungen teilweise auch kurz als München bezeichnet) und Essen bereitgestellt, wenngleich die geringere Probenanzahl der Station Essen durch die Umstellung von täglicher auf wöchentliche Probenahme ab dem April 2019 bedingt ist. Da die Sammelzeiträume der Einzelproben z.T. unterschiedlich gewesen sind, ist die Anzahl Einzelproben nicht mit der Anzahl an Tagen mit Niederschlag gleichzusetzen. Die Gesamtniederschlagsmenge im Beobachtungszeitraum ist in Tabelle 30 dargestellt.

Tabelle 30: Niederschlagsmengen an den involvierten Messstationen in den Beobachtungszeiträumen 2018/19 (Februar 2018 bis Januar 2019) und 2019/20 (Februar 2019 bis Januar 2020), für die Station Stuttgart von März 2018 bis Februar 2019 (2018/19) und März 2018 bis Februar 2020 (2019/20).

Messstation	Niederschlagsmenge in mm bzw. L/m²	
	Februar 2018 - Januar 2019	Februar 2019 - Januar 2020
Brocken	1.330	1.475
Essen	653	877
Greifswald	440	526
München-Oberschleißheim	772	749
Potsdam	337	521
Stuttgart	502	661
Schleswig	681	1.057
Wasserkuppe	890	1.009

4.3.2 Probenahme von Boden- und Pflanzenmaterial

Im Juli und Oktober 2019 wurden Bodenproben für eine orientierende Trifluoracetat-Analytik in unmittelbarer Nähe aller am Projekt beteiligten DWD-Stationen entnommen. Ausschließlich begrünte Flächen wurden beprobt. Die höchsten Trifluoracetat-Konzentrationen im Niederschlag wurden an der Station München-Oberschleißheim nachgewiesen, weshalb an diesem Standort zu zwei verschiedenen Zeitpunkten Bodenproben sowie zu einem Zeitpunkt (im Juli 2019) Proben von sechs Pflanzenarten (oberirdisches Material) entnommen wurden. Ein Einfluss zusätzlicher Trifluoracetat-Quellen an den Standorten wie beispielsweise der Abbau von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen mit C-CF_3-haltiger Grundstruktur ist unwahrscheinlich.

Mittels Bohrstock wurden insgesamt acht Einzelbodenproben entnommen (Abbildung 26) und das Bodenprofil wurde in zwei Tiefenbereiche geteilt (0-30 cm und 30-60 cm). Aus diesen Einzelproben wurde je Tiefenbereich eine Mischprobe erstellt. Für die Pflanzenproben wurden sechs weit verbreitete Pflanzenarten ausgewählt und oberirdisches Material in Kunststoffbeuteln gesammelt. Parallel wurden Herbarien zur späteren eindeutigen Bestimmung der Pflanzenart angefertigt.

Abbildung 26: Bodenprofil im Bohrstock (exemplarisch).

Quelle: copyright TZW Karlsruhe/ Rolf Benesch

4.4 Methodik der Trifluoracetat-Bestimmung

4.4.1 Analyse von Niederschlagsproben

Aus den im Labor eingetroffenen Niederschlagsproben eines Monats wurde pro Standort jeweils eine volumenäquivalente Monatsmischprobe hergestellt. Dazu wurden die Niederschlagsproben eines Monats zu einer Gesamtprobe entsprechend ihres Anteils an der Niederschlagssumme des jeweiligen Monats vereinigt, d.h. der (Volumen-)Anteil einer Niederschlagsprobe an der hergestellten Monatsmischprobe entsprach dem (Volumen-)Anteil der Niederschlagsprobe an der Niederschlagssumme des jeweiligen Monats. Bei der Herstellung von Monatsmischproben wurden zudem die zur Verfügung gestellten Informationen hinsichtlich der Menge des gegebenenfalls verwendeten Wassers zum Nachspülen geringer Niederschlagsmengen berücksichtigt. Die Verdünnung aufgrund der Verwendung von Nachspülwasser wurde im weiteren Verlauf aus der ermittelten Trifluoracetat-Konzentration der Mischprobe herausgerechnet, indem die entsprechende Konzentration mit dem Verdünnungsfaktor je Probe multipliziert wurde.

Zusätzlich wurden alle Einzelproben des Zeitraums Februar 2018 bis Januar 2019 (bzw. März 2018 bis Februar 2019 am Standort Stuttgart) individuell analysiert. Dies diente der Erfassung der Dynamik der Trifluoracetat-Konzentration im Niederschlag. Nebenbei ermöglichten die Einzelmessungen eine Berechnung von volumenäquivalenten Monatsmittelwerten. Der Vergleich mit den Analyseergebnissen der eigens hergestellten Monatsmischproben erlaubte eine Validierung der Vorgehensweise bei der Erstellung der Mischproben. Die mittlere Abweichung der Monatsmittelwerte aus den Monatsmischproben und den aus Einzelmessungen berechneten Monatsmittelwerten betrug 11 %.

Ausführliche Informationen hinsichtlich der Analysemethode zur Bestimmung von Trifluoracetat können Scheurer et al. (2017) entnommen werden. Es folgt eine Kurzbeschreibung: Die Probe wurde ggf. zentrifugiert (15 min, 4.000 × g), 1 mL des Überstandes in ein 2 mL Autosampler-Vial überführt, mit internem Standard ($^{13}C_2$-Trifluoracetat) versetzt und gemischt. Für die Analytik mittels Ionenchromatographie gekoppelt mit der Tandem-Massenspektroskopie (IC-MS/MS) wurden 100 µL dieser Lösung injiziert. Als Trennsäule wurde eine IonPac AS17-C (Dionex) mit entsprechender Vorsäule verwendet. Die mobile Phase bestand aus Methanol (MeOH) und einer wässrigen Ammoniumhydrogencarbonat-Lösung, weshalb auf die Verwendung eines Suppressors verzichtet werden konnte. In Niederschlagswasser wurde eine Bestimmungsgrenze gemäß DIN 32645 von 0,025 µg/L Trifluoracetat erreicht.

4.4.2 Analyse von Boden- und Pflanzenproben

4.4.2.1 Probenvorbereitung

Die Bodenproben wurden gefriergetrocknet, gemahlen und homogenisiert. Für die Analyse der Pflanzenproben wurden die oberirdischen Pflanzenteile zunächst mit einer Schere in ca. 0,5 cm große Stücke zerkleinert und bei 40 °C für 48 h getrocknet. Alle jeweiligen Frisch- und Trockengewichte (FG und TG) wurden zur Referenzierung der ermittelten Trifluoracetat-Gehalte auf das Frischgewicht protokolliert.

4.4.2.2 Extraktion

Die beschriebenen Extraktionsmethoden wurden im Rahmen eines früheren Forschungsprojektes am TZW entwickelt und validiert (Sacher et al. 2019). Für die Extraktion von Trifluoracetat aus Bodenmatrix wurden 2 g Probe zusammen mit 1,6 g Natriumsulfat in einem Polypropylen-Zentrifugenröhrchen gemischt und mit einer definierten Menge an internem Standard sowie 4 mL MeOH versetzt. Die erhaltene Suspension wurde für jeweils 15 min dem Ultraschallbad und dem Horizontalschüttler ausgesetzt. Der Extraktionsansatz wurde zentrifugiert (15 min, 4.000 x *g*) und der Überstand in ein 10-mL Glasgefäß überführt. Die Extraktion wurde zur Optimierung der Extraktionsausbeute mit frischem MeOH wiederholt. Die vereinten Extrakte wurden daraufhin im Stickstoffstrom zur Trockene eingeengt und in 1 mL Acetonitril rückgelöst.

Für die Extraktion von Trifluoracetat aus Pflanzenmatrix wurden 1 g des getrockneten und homogenisierten Pflanzenmaterials in 15-mL-Zentrifugenröhrchen aus Polypropylen eingewogen, mit einer definierten Menge an internem Standard dotiert und mit jeweils 3 mL MeOH (+1 % (v/v) Ameisensäure) sowie Reinstwasser versetzt. Zur Extraktion von Trifluoracetat wurde die erhaltene Suspension für 15 min im Ultraschallbad und für weitere 15 min im Horizontalschüttler behandelt. Nach Zentrifugation (15 min, 4.000 x *g*) wurde der Überstand in ein weiteres 15-mL-Zentrifugenröhrchen aus Polypropylen überführt. Dieses Vorgehen wurde zur Optimierung der Extraktionsausbeute zwei Mal mit frischem Extraktionsmittel wiederholt. Die üblicherweise in Pflanzenmaterial anzutreffenden Trifluoracetat-Gehalte erlauben eine fünffache Verdünnung des vereinten Extrakts mit Reinstwasser, was zu einer geringeren Matrixbelastung des Analysesystems führt.

Eine Homogenisierung von gemahlenem Bodenmaterial ist erfahrungsgemäß unkritisch, so dass auf Mehrfachbestimmungen verzichtet wurde. Drei der sechs Pflanzenproben konnten nur in Einfachbestimmung extrahiert und analysiert werden (wenig Probenmaterial nach der Trocknung vorhanden, es wurde fast die Gesamtprobenmenge verwendet). Die gute Präzision der verwendeten Methode - ausgedrückt durch die geringe Streuung der Dreifachbestimmungen der restlichen Pflanzenproben - zeigt allerdings, dass mittels der beschriebenen Art der Probenzerkleinerung homogenes Probenmaterial erzeugt wurde.

4.4.2.3 Instrumentelle Analytik

Die Quantifizierung von Trifluoracetat in Feststoffextrakten erfolgte analog der Methode zur Bestimmung von Trifluoracetat im Niederschlag. Sowohl für die Pflanzen- als auch Bodenproben wurden Blindwertproben analog zu den Umweltproben analysiert, um auf den Trifluoracetat-Blindwert des Gesamtverfahrens schließen zu können. Dabei konnten keine Auffälligkeiten beobachtet werden. Die Bestimmungsgrenze von Trifluoracetat für Pflanzen betrug 32 µg/kg und für Böden 0,2 µg/kg TG. Zusätzlich zur Trifluoracetat-Analytik wurde der Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (engl. „total organic carbon“, TOC) mittels Verbrennungsmethode bestimmt.

4.4.2.4 Umgang mit zensierten Daten

Ein links-zensierter Datenpunkt (z.B. < 0,025 µg/L) ist ein Datenpunkt, bei dem lediglich bekannt ist, dass dessen Konzentration zwischen Null und der Bestimmungsgrenze des Analyseverfahrens

(z.B. 0,025 µg/L) liegt. Häufig in der Umweltanalytik angewandte Methoden im Umgang mit zensierten Daten sind deren Substitution durch einen willkürlich ausgewählten Zahlenwert (z.B. die Hälfte der Bestimmungsgrenze) oder deren Ausschluss von der Auswertung. Die Forschung der letzten Jahre hat jedoch gezeigt, dass diese Methoden schlechte statistische Schätzwerte (z.B. Mittelwerte, Korrelationskoeffizienten, Steigungen von Regressionsgeraden, Hypothesentests) hervorbringen, was zu Fehlinterpretationen führen kann (Helsel 2006).

Da der in dieser Arbeit generierte Datensatz der Regenwasser-Einzelproben links-zensierte Datenpunkte (d.h. TFA-Konzentrationen < 0,025 µg/L) enthielt, sind diese Ergebnisse als sog. zensierte Boxplots abgebildet. In einem zensierten Boxplot stellt die horizontale Linie die Bestimmungsgrenze dar. Die Perzentile unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden mit Hilfe der „regression on order statistics"-Methode (ROS) geschätzt (Helsel 2011). Bei ROS handelt es sich um ein sogenanntes Imputationsverfahren, bei dem die zensierten Datenpunkte (d. h. Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze) basierend auf einem Wahrscheinlichkeitsdiagramm der unzensierten Datenpunkte (d.h. Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze) aufgefüllt werden, wodurch eine willkürliche Substitution oder Löschung zensierter Daten vermieden werden kann (Helsel 2005). Die ROS-Methode wurde ebenfalls für eine genauere Schätzung mittlerer Trifluoracetatkonzentrationen der Regenwasser-Einzelproben herangezogen.

4.5 Analyseergebnisse

4.5.1 Trifluoracetat in Niederschlagsproben

In 17 Fällen wurden die Probengefäße zwei aufeinanderfolgender Sammelzeiträume nach der Probenahme unzureichend beschriftet, wodurch 34 von insgesamt 2.410 Einzelproben nicht eindeutig einer Niederschlagsmenge zugeordnet werden konnten. Daher wurden statistische Kenngrößen für ein „Best-case"- (d.h. Zuordnung der hohen Konzentration zur niedrigen Niederschlagsmenge) und ein „Worst-case"-Szenario (d.h. es erfolgte eine Zuordnung der hohen Konzentration zur hohen Niederschlagsmenge) ermittelt. Das Best-case-Szenario bildet somit die minimal eingetragene Trifluoracetat-Menge ab, während das Worst-case-Szenario die maximal eingetragene Menge beschreibt. Aufgrund der allgemein geringen Unterschiede der statistischen Kenngrößen beider Szenarien, werden nachfolgend lediglich die Ergebnisse des Best-case-Szenarios - also des Mindesteintrages von Trifluoracetat über den Niederschlag - dargestellt und diskutiert. Für eine graphische und tabellarische Darstellung der Ergebnisse des Worst-case-Szenarios sei auf die Abbildungen und Tabellen in Anhang A.10.3 verwiesen.

4.5.1.1 Ergebnisse der Analytik volumenäquivalenter Regenwasser-Monatsmischproben

Volumenäquivalente Trifluoracetat-Konzentration in µg/L

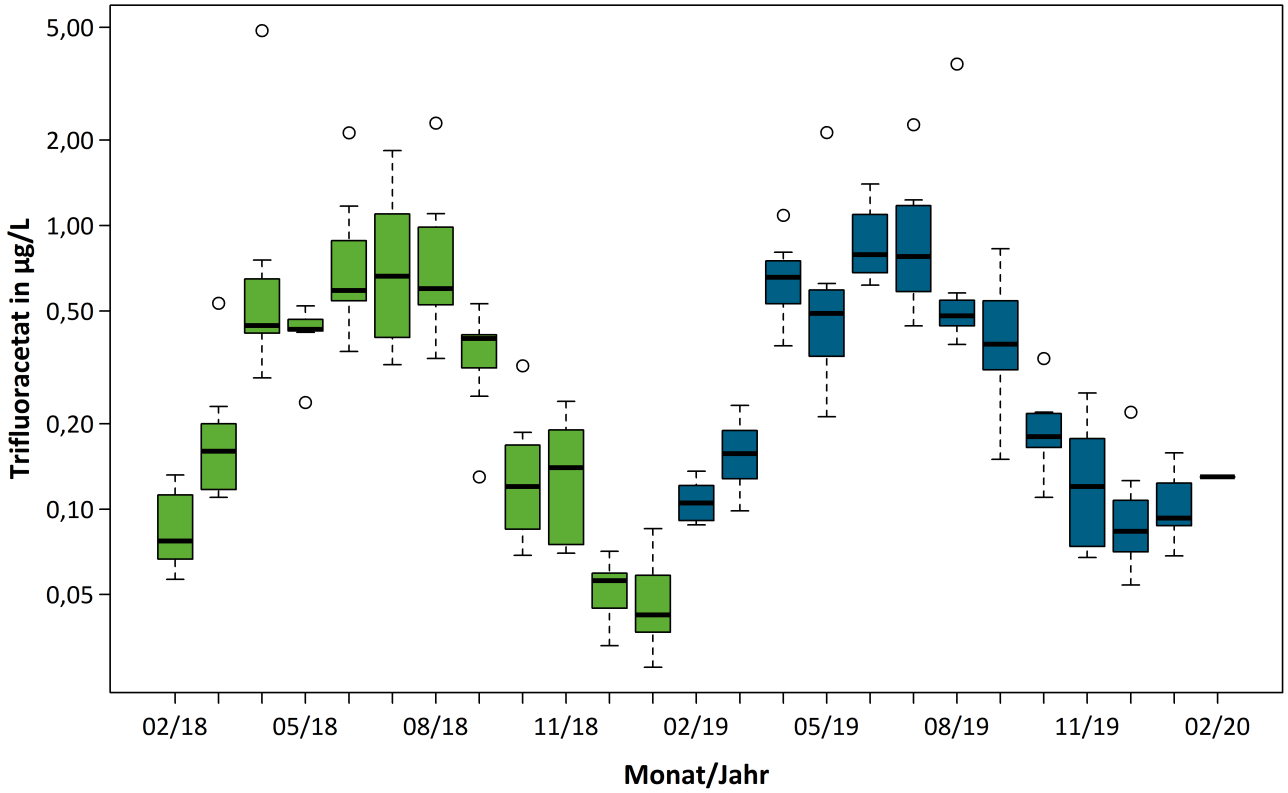
Nachfolgend sind zunächst die Konzentrationen von Trifluoracetat der volumenäquivalenten Monatsmischproben von 7 Messstationen (n = 168) dargestellt. Dazu wurden die Konzentrationen anhand der Attribute Zeit (Monat und Jahr) (Abbildung 27 und Tabelle 31) und Ort (Messstation) (Abbildung 28 und Tabelle 32) gruppiert.

Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der anhand der Monate gruppierten TFA-Konzentrationen (Monatsmittelwerte) ist ein ausgeprägter Jahresgang erkennbar (Abbildung 27 und Tabelle 31). Die niedrigsten Trifluoracetat-Konzentrationen im Niederschlag wurden in den Wintermonaten (insbesondere Dezember und Januar) ermittelt, während die höchsten Trifluoracetat-Konzentrationen in den Sommermonaten (insbesondere Juni bis August) auftraten. Die Frühlings- (März bis Mai) und Herbstmonate (September bis November) nahmen hinsichtlich der Trifluoracetat-Konzentrationen eine Zwischenstellung ein. Die Differenz zwischen der geringsten TFA-Mediankonzentration (Januar 2019: 0,042 µg/L Trifluoracetat) und der höchsten Trifluoracetat-Mediankonzentration (Juli 2019:

0,789 µg/L) betrug 0,747 µg/L. Diese Maxima in den Sommermonaten deuten auf eine Trifluoracetat-Bildung durch photochemischen Abbau in der Atmosphäre hin, so wie dies beim Abbau der HFKW und der u-HFKW und u-HFCKW stattfindet. Diese erhöhten Werte im Niederschlag im Sommer wurde auch schon für chlorierte Essigsäuren festgestellt (Reimann et al. 1996).

Der beschriebene Jahresgang lässt sich in beiden untersuchten Jahren in sehr ähnlicher Weise beobachten. Im Mittel wurde von Februar 2018 bis Januar 2019 mit 0,250 µg/L eine nahezu identische Trifluoracetat-Mediankonzentration gemessen wie im Zeitraum in Februar 2019 bis Januar 2020 mit 0,244 µg/L. Bezogen auf die einzelnen Monate lässt sich ebenfalls kein Trend ableiten. Die höchste Mediankonzentration wurde mit 0,789 µg/L im Juni 2019 gemessen, in 2018 mit 0,663 µg/L im Juli. Auffällig ist, dass in beiden Jahren die Mediankonzentration von März auf April stark anstieg und dann im Mai wieder auf Werte unter denen im April fiel.

Abbildung 27: Boxplots der niederschlagsgewichteten Trifluoracetat-Konzentrationen der volumenäquivalenten Monatsmischproben des Niederschlags von Februar 2018 (02/18) bis Februar 2020 von sieben der acht Messstationen. Daten für die Station Brocken sind nicht dargestellt, da diese im Gegensatz zu den Ergebnissen der anderen Stationen die Summen aus nasser und trockener Deposition beinhalten. Gezeigt ist das Best-case-Szenario. Gruppierung der Daten anhand der Zeit (Monat und Jahr). Station Stuttgart nicht in 02/18 enthalten. Für Februar 2020 gibt es nur einen Monatsmischwert für die Station Stuttgart. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. Die Zeiträume Februar bis Januar sind farblich hervorgehoben. Für Februar 2020 gibt es nur einen Monatsmischwert für die Station Stuttgart.



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche und TZW Karlsruhe

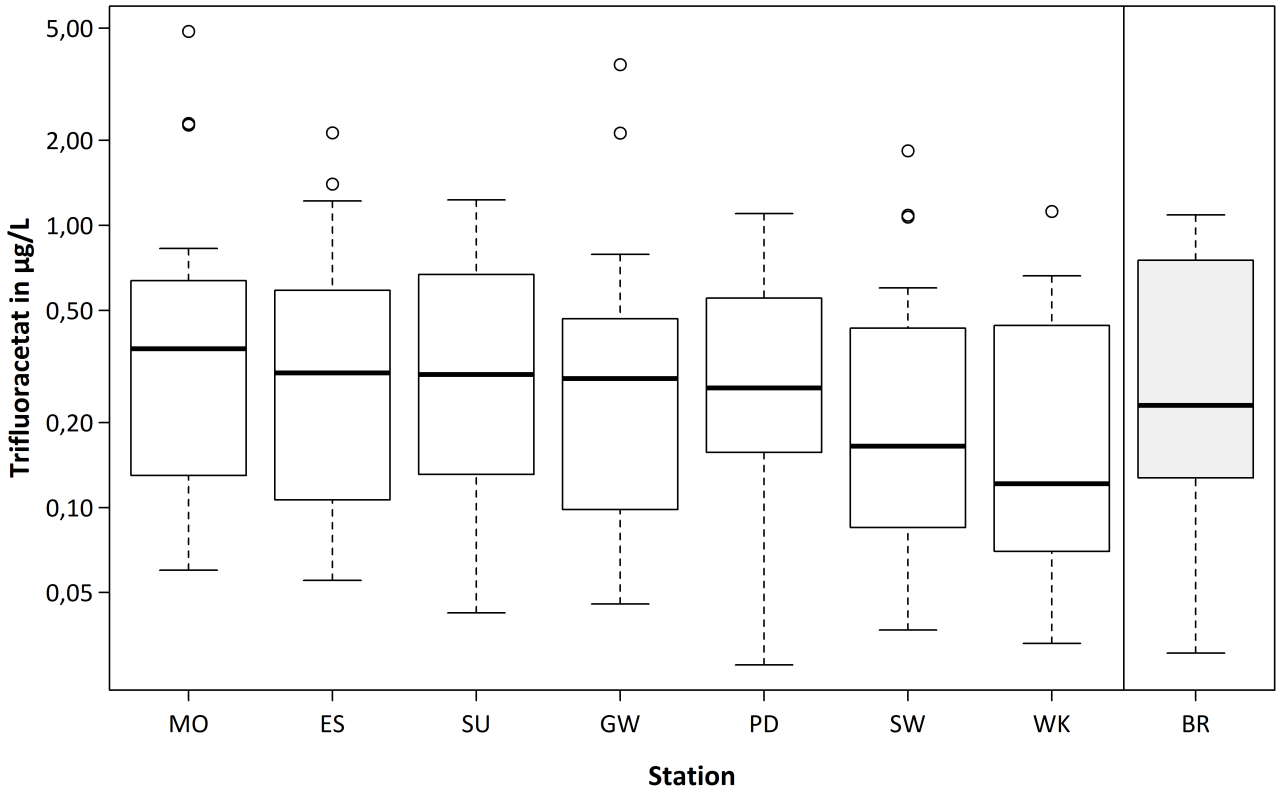
Tabelle 31: Statistische Parameter der Trifluoracetat-Konzentration der volumenäquivalenten Monatsmischproben (vMMP) über sieben der acht Stationen (nur nasse Deposition) pro Monat. Gezeigt ist das Best-case-Szenario. Daten für die Station Brocken sind nicht dargestellt, da diese die Summe aus nasser und trockener Deposition beinhalten. SD, Standardabweichung.

Monat/Jahr	Anzahl vMMP	Median (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	SD (µg/L)	Minimum (µg/L)	Maximum (µg/L)
02/18	6	0,077	0,087	0,029	0,057	0,132
03/18	7	0,160	0,205	0,150	0,110	0,533
04/18	7	0,444	1,105	1,667	0,290	4,870
05/18	7	0,431	0,425	0,090	0,238	0,521
06/18	7	0,590	0,847	0,617	0,360	2,124
07/18	7	0,663	0,833	0,554	0,323	1,840
08/18	7	0,599	0,895	0,669	0,340	2,300
09/18	7	0,400	0,359	0,130	0,130	0,530
10/18	7	0,120	0,145	0,088	0,069	0,320
11/18	7	0,140	0,140	0,069	0,070	0,240
12/18	7	0,056	0,053	0,013	0,033	0,071
01/19	7	0,042	0,049	0,020	0,028	0,085
02/19	7	0,105	0,108	0,020	0,088	0,136
03/19	7	0,157	0,160	0,047	0,099	0,232
04/19	7	0,657	0,669	0,231	0,377	1,087
05/19	7	0,490	0,673	0,658	0,212	2,130
06/19	7	0,789	0,908	0,293	0,617	1,400
07/19	7	0,777	1,001	0,631	0,443	2,270
08/19	7	0,480	0,935	1,225	0,381	3,710
09/19	7	0,382	0,438	0,237	0,150	0,829
10/19	7	0,180	0,199	0,072	0,110	0,340
11/19	7	0,120	0,135	0,075	0,068	0,257
12/19	7	0,083	0,102	0,057	0,054	0,220
01/20	7	0,093	0,106	0,032	0,068	0,158
02/20	1	-	-	-	0,130	0,130
02/18 - 01/19	**83**	**0,250**	**0,433**	**0,655**	**0,028**	**4,870**
02/19 - 01/20	**84**	**0,244**	**0,453**	**0,553**	**0,054**	**3,710**

Werden die Trifluoracetat-Konzentrationen (Monatsmittelwerte) anhand der Messstandorte gruppiert, betrug die Differenz zwischen der geringsten (Wasserkuppe) und der höchsten Trifluoracetat-Mediankonzentration (München-Oberschleißheim) 0,243 µg/L (Abbildung 28 und Tabelle 32). Damit zeigte sich eine allgemein geringere Variabilität der Messwerte (zwischen den Gruppen) bei Gruppierung anhand des Ortes, als bei Gruppierung derselben Daten anhand der Zeit. Für Niederschlagsereignisse innerhalb Deutschlands hat damit sehr wahrscheinlich der Zeitpunkt eines Ereignisses im Jahresverlauf einen größeren Einfluss auf die Höhe der Trifluoracetat-Konzentration als der Ort der Probenahme.

Generell wiesen die Stationen München, Essen und Stuttgart die höchsten Mediankonzentrationen an Trifluoracetat im Niederschlagswasser auf. Während es sich bei diesen Standorten um dicht besiedelte Gebiete handelt, liegen die übrigen Stationen in deutlicher Entfernung zu großen urbanen Zentren. Es lässt sich jedoch keine klare Trennung zwischen Stationen anhand der Nähe zu dicht besiedelten Gebieten ziehen. Greifswald und Potsdam haben eine vergleichbare Konzentration von Trifluoracetat im Regenwasser wie München-Oberschleißheim, Essen und Stuttgart. Schleswig und Wasserkuppe zeigen ebenfalls eine vergleichbare Streuung der Daten, während hier der Median über den gesamten Messzeitraum allerdings deutlich niedriger ist als an den anderen Stationen. Die Station Brocken zeigt ein ähnliches Bild wie die übrigen Stationen, obwohl die Messwerte hier trockene Deposition miteinschließen. Die höchste Konzentration einer Monatsmischprobe von 4,87 µg/L wurde im April 2018 an der Station München-Oberschleißheim gemessen.

Abbildung 28: Boxplots der Trifluoracetat-Konzentrationen der volumenäquivalenten Monatsmischproben des Niederschlags von Februar 2018 bis Januar 2020 (für Station Stuttgart von März 2018 bis Februar 2020). Gezeigt ist das Best-case-Szenario. Gruppierung der Daten anhand des Ortes (Messstation). Reihenfolge der Messstationen nach absteigender Median-Konzentration. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. An der Station Brocken (BR) wurde nasse und trockene Deposition gemeinsam erfasst, an allen anderen Stationen nur nasse Deposition.



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche und TZW Karlsruhe

Tabelle 32: Statistische Parameter der Trifluoracetat-Konzentration der volumenäquivalenten Monatsmischproben (vMMP) über den gesamten Messzeitraum (Februar 2018 bis Januar 2020). Für die Station Stuttgart sind Parameter für den Zeitraum März 2018 bis Februar 2020 dargestellt. Gezeigt ist das Best-case-Szenario. An der Station Brocken wurde nasse und trockene Deposition bestimmt, an allen anderen Stationen nur nasse Deposition. SD, Standardabweichung.

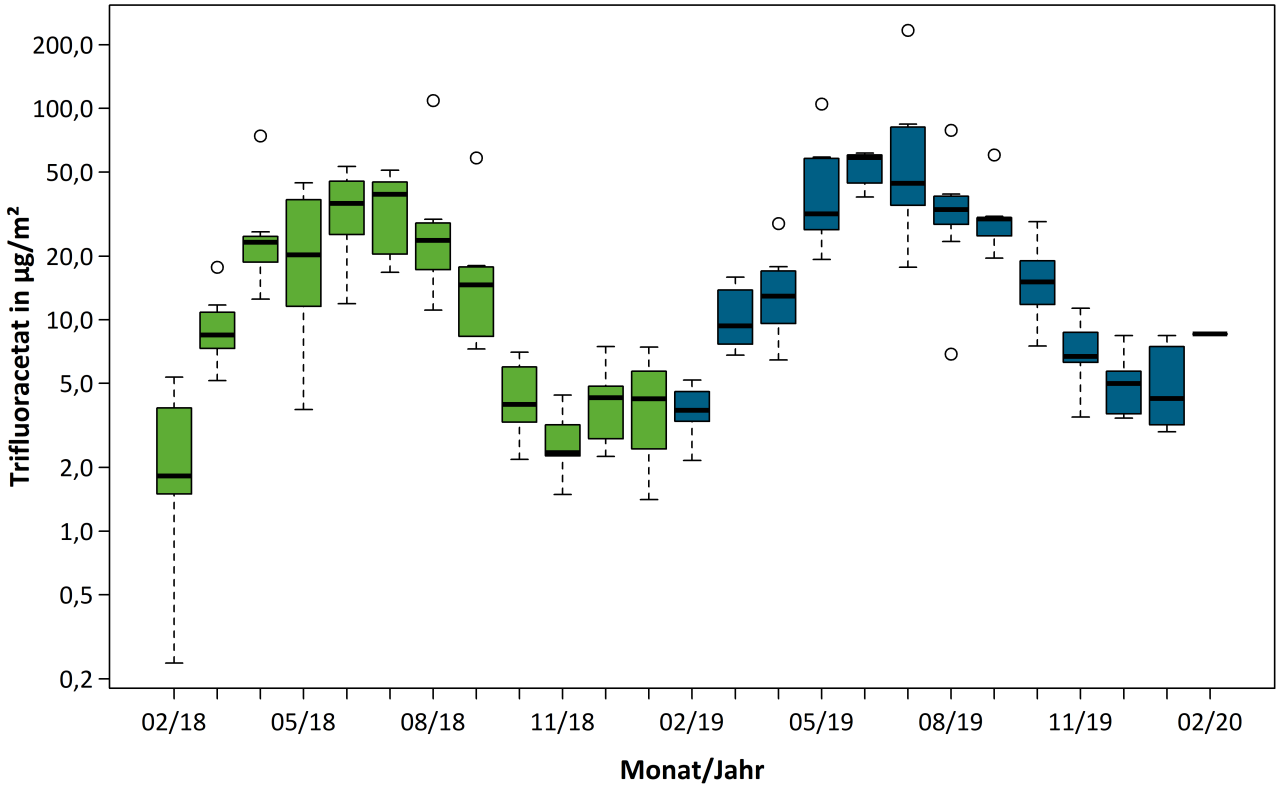
Messstation	Anzahl vMMP	Median (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	SD (µg/L)	Minimum (µg/L)	Maximum (µg/L)
Essen	24	0,300	0,483	0,523	0,055	2,130
Greifswald	24	0,286	0,502	0,805	0,046	3,710
München-Oberschleißheim	24	0,365	0,688	1,072	0,060	4,870
Potsdam	24	0,265	0,346	0,251	0,028	1,100
Stuttgart	24	0,296	0,411	0,332	0,042	1,230
Schleswig	24	0,165	0,358	0,432	0,037	1,840
Wasserkuppe	24	0,122	0,300	0,316	0,033	1,120
Brocken	*24*	*0,230*	*0,413*	*0,359*	*0,030*	*1,090*

Flächenbezogener Trifluoracetat-Eintrag in µg/m²

Nachfolgend sind die Einträge (d.h. Masse pro Flächeneinheit, das Produkt von Trifluoracetat-Konzentration (µg/L) und entsprechender Niederschlagssumme (mm bzw. L/m^2) pro Messstation und Monat/Jahr) von Trifluoracetat der volumenäquivalenten Monatsmischproben (n = 168) dargestellt. Dazu wurden die Einträge erneut anhand der Attribute Zeit (Monat) (Abbildung 29) und Ort (Messstation) (Abbildung 30) gruppiert.

Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der anhand der Monate gruppierten Trifluoracetat-Einträge (abgeleitet aus den Monatsmittelwerten der Trifluoracetat-Konzentration; Abbildung 29 und Tabelle 33) ist ebenfalls ein ausgeprägter Jahresgang erkennbar. So lagen in den Monaten Februar 2018, Oktober 2018 bis Februar 2019 sowie Dezember 2018 und Januar 2020 die Mediane der Trifluoracetat-Einträge jeweils unter 5 µg/m^2. In den Sommermonaten (Juni bis Juli 2018, sowie Mai bis September 2019) lagen die Trifluoracetat-Einträge dagegen alle über 25 µg/m^2 pro Monat. Die Differenz zwischen dem niedrigsten (Februar 2018: 1,823 µg/m^2) und dem höchsten Median des Trifluoracetat-Eintrages (Juni 2019: 58,563 µg/m^2) betrug 56,740 µg/m^2. Generell lässt sich auch eine Zunahme des Trifluoracetat-Eintrags im Vergleich der Zeiträume 2018/2019 und 2019/2020 beobachten. Während im Zeitraum Februar 2018 bis Januar 2019 der Median 8,464 µg/m^2 betrug, lag er von Februar 2019 bis Januar 2020 bei 14,863 µg/m^2. Betrachtet man jedoch die entsprechende Konzentration von Trifluoracetat im Niederschlag in den gleichen Zeiträumen (siehe oben), die nahezu identisch war, lässt sich erkennen, dass maßgeblich die Menge des Niederschlages, die, mit Ausnahme der Station München-Oberschleißheim, im Zeitraum 2019/20 an allen Stationen konsistent höher lag als im Zeitraum 2018/19 (siehe auch Abbildung 31), zu dem erhöhten Trifluoracetat-Eintrag im Zeitraum 2019/20 führte.

Abbildung 29: Boxplots der Trifluoracetat-Einträge über den Niederschlag von Februar 2018 (02/18) bis Februar 2020 (Analyse der volumenäquivalenten Monatsmischproben) aller 7, ausschließlich die nasse Deposition erfassenden, Messstationen. Gezeigt ist das Best-case-Szenario. Gruppierung der Daten anhand der Zeit (Monat und Jahr), Station Stuttgart nicht in 02/18 enthalten. Für Februar 2020 gibt es nur einen Monatsmischwert für die Station Stuttgart. Daten für die Station Brocken sind nicht dargestellt, da die Summe aus nasser und trockener Deposition beinhalten. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. Die Zeiträume Februar bis Januar sind farblich hervorgehoben.



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche und TZW Karlsruhe

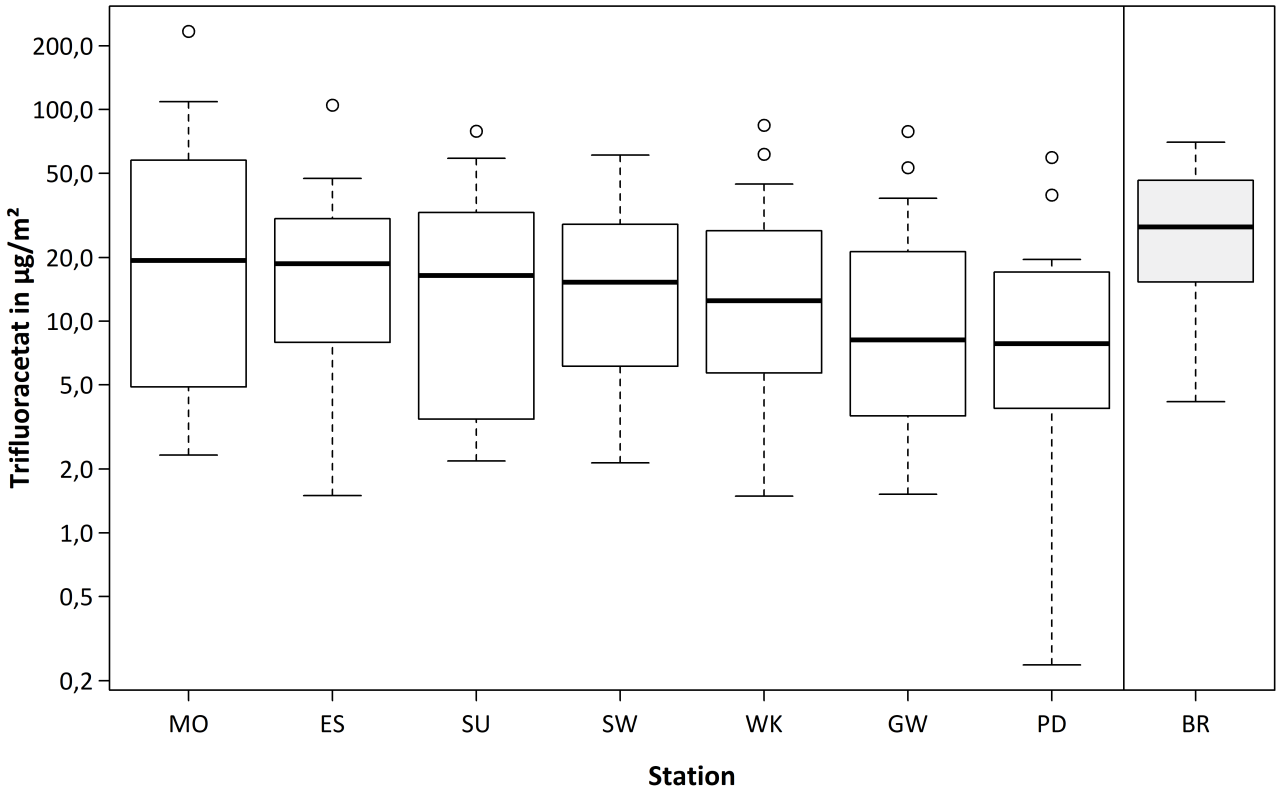
Tabelle 33: Statistische Parameter der Trifluoracetat-Einträge pro Monat berechnet aus den Trifluoracetat-Konzentrationen der volumenäquivalenten Monatsmischproben (vMMP) und den entsprechenden Niederschlagssummen über alle Stationen, die ausschließlich die nasse Deposition erfassten. Gezeigt ist das Best-case-Szenario. Daten für die Station Brocken sind nicht dargestellt, da diese die Summe aus nasser und trockener Deposition beinhalten. SD, Standardabweichung.

Monat/Jahr	Anzahl vMMP	Median (µg/m²)	Mittelwert (µg/m²)	SD (µg/m²)	Minimum (µg/m²)	Maximum (µg/m²)
02/18	6	1,823	2,427	1,848	0,238	5,348
03/18	7	8,464	9,671	4,136	5,161	17,734
04/18	7	23,229	28,114	20,724	12,503	74,024
05/18	7	20,252	23,668	16,346	3,760	44,462
06/18	7	35,453	34,511	15,374	11,918	53,103
07/18	7	39,183	33,931	14,326	16,764	50,973
08/18	7	23,715	33,650	33,854	11,110	108,790
09/18	7	14,625	18,938	17,973	7,280	58,391
10/18	7	3,978	4,528	1,799	2,184	7,020
11/18	7	2,352	2,737	0,956	1,491	4,408
12/18	7	4,277	4,166	1,813	2,254	7,476
01/19	7	4,229	4,199	2,215	1,410	7,423
02/19	7	3,728	3,834	1,038	2,158	5,184
03/19	7	9,357	10,730	3,712	6,803	15,904
04/19	7	12,930	14,442	7,371	6,452	28,529
05/19	7	31,673	46,416	30,080	19,282	104,796
06/19	7	58,563	52,422	9,984	38,039	61,488
07/19	7	44,238	75,54	74,047	17,733	234,037
08/19	7	33,185	36,013	21,812	6,878	78,652
09/19	7	29,942	31,485	13,468	19,584	60,268
10/19	7	15,074	16,189	7,307	7,520	29,093
11/19	7	6,708	7,363	2,611	3,469	11,340
12/19	7	4,994	5,063	1,793	3,429	8,418
01/20	7	4,237	5,272	2,405	2,955	8,407
02/20	1	-	-	-	8,56	8,56
02/18 - 01/19	**83**	**8,464**	**16,884**	**18,998**	**0,238**	**108,790**
02/19 - 02/20	**84**	**14,863**	**25,397**	**31,955**	**2,158**	**234,037**

Werden die aus den Monatsmittelwerten der Trifluoracetat-Konzentration abgeleiteten Trifluoracetat-Einträge anhand der Messstandorte gruppiert, betrug die Differenz zwischen dem geringsten (Potsdam) und dem höchsten Median des Trifluoracetat-Eintrages (München-Oberschleißheim) 11,519 µg/m² (Abbildung 30 und Tabelle 34). Damit zeigte sich wie auch bei den Trifluoracetat-Konzentrationen eine geringere Variation der Trifluoracetat-Medianeinträge bei Gruppierung der Zahlenwerte anhand des Ortes anstelle der Zeit.

Wie bereits bei der Trifluoracetat-Mediankonzentration wiesen die Stationen München-Oberschleißheim, Essen und Stuttgart die höchsten Werte hinsichtlich des Medianeintrags auf.

Abbildung 30: Boxplots der Trifluoracetat-Einträge über den Niederschlag (Analyse der volumenäquivalenten Monatsmischproben) von Februar 2018 bis Januar 2020 (für Station Stuttgart: von März 2018 bis Februar 2020). Gezeigt ist das Best-case-Szenario. Gruppierung der Daten anhand des Ortes (Messstation); Reihenfolge der Messstationen nach absteigendem Medianeintrag. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. An der Station Brocken (BR) wurden nasse und trockene Deposition gemeinsam erfasst, an allen anderen Stationen nur nasse Deposition.



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche und TZW Karlsruhe

Tabelle 34: Statistische Parameter der Trifluoracetat-Einträge berechnet aus den Trifluoracetat-Konzentrationen der volumenäquivalenten Monatsmischproben (vMMP) und den entsprechenden Niederschlagssummen über den gesamten Messzeitraum (Februar 2018 bis Januar 2020). Gezeigt ist das Best-case-Szenario. Für die Station Stuttgart sind Parameter für den Zeitraum März 2018 bis Februar 2020 dargestellt. An der Station Brocken wurden nasse und trockene Deposition gemeinsam erfasst, an allen anderen Stationen nur nasse Deposition. SD, Standardabweichung.

Messstation	Anzahl vMMP	Median (µg/m²)	Mittelwert (µg/m²)	SD (µg/m²)	Minimum (µg/m²)	Maximum (µg/m²)
Essen	24	18,66	23,67	24,21	1,50	104,80
Greifswald	24	8,14	13,51	13,86	1,52	53,10
München	24	29,51	43,43	56,71	2,33	234,04
Potsdam	24	8,29	12,87	15,03	0,24	59,29
Stuttgart	24	16,44	20,85	20,79	2,18	78,89
Schleswig	24	15,26	20,20	17,45	2,14	60,99
Wasserkuppe	24	12,49	21,07	22,98	1,49	84,34
Brocken	*24*	*27,84*	*31,08*	*19,58*	*4,53*	*64,23*

Vergleich der Zeiträume Februar 2018 bis Januar 2019 und Februar 2019 bis Januar 2020

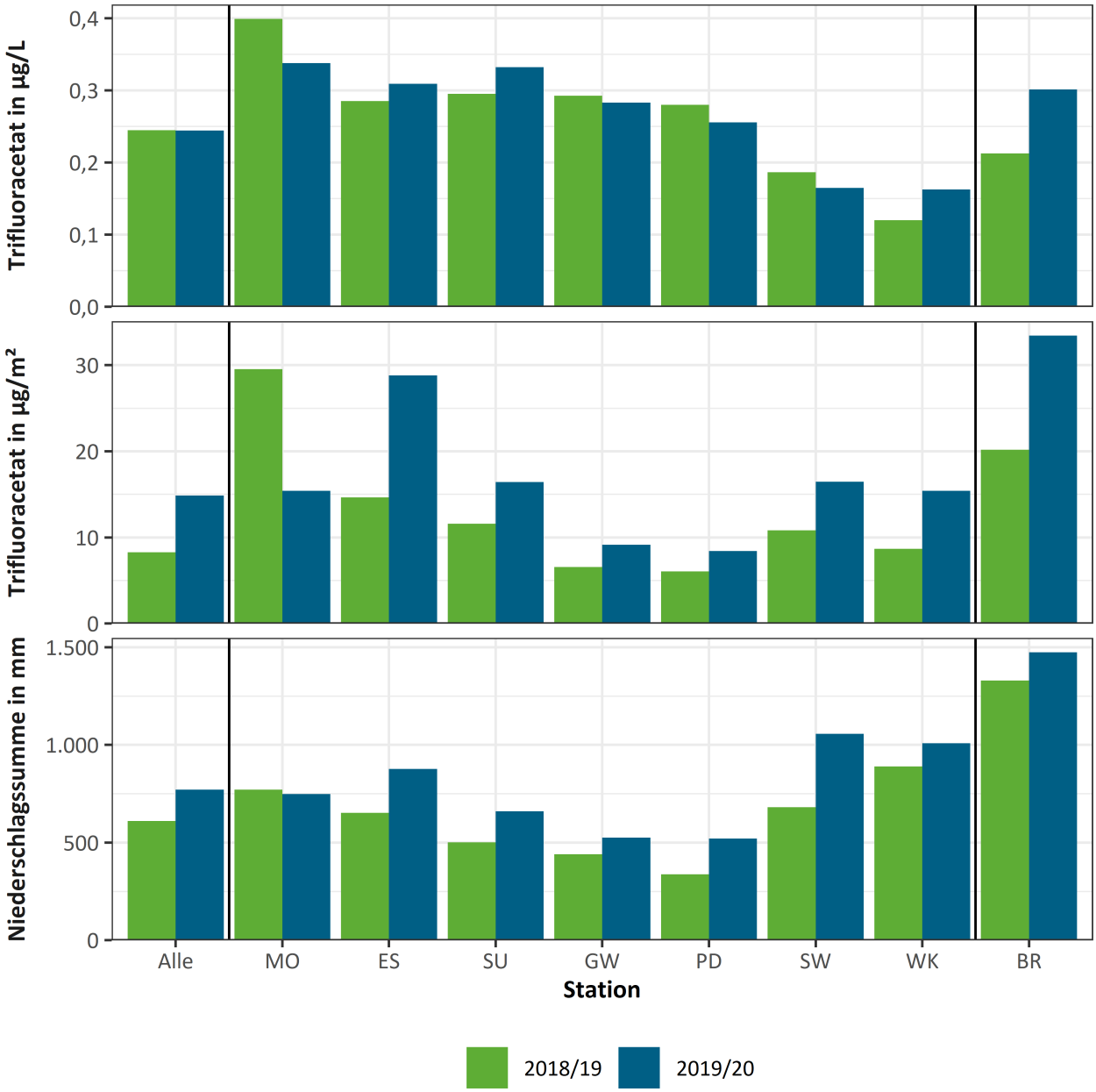
Betrachtet man die Mediane der Trifluoracetat-Konzentration an den verschiedenen Stationen in den Zeiträumen Februar 2018 bis Januar 2019 (2018/19)[173] und Februar 2019 bis Januar 2020 (2019/20)[174], lässt sich erkennen, dass es über alle Stationen praktisch keinen Unterschied gab (Abbildung 31). Auf Stationsebene lassen sich zwar Unterschiede erkennen, jedoch sind diese nicht systematisch. So lag die Trifluoracetat-Konzentration im Median in 2018/19 an vier Stationen über der in 2019/20, während sie an den restlichen vier Stationen darunter lag. Für den Trifluoracetat-Eintrag ergibt sich ein anderes Bild. Hier wurde in 2019/20 im Median ein Eintrag von 14,86 µg/m² ermittelt, während der Eintrag in 2018/19 im Median nur 8,29 µg/m² betrug. Diese Dynamik lässt sich auch auf Stationsebene beobachten, mit Ausnahme der Station München-Oberschleißheim (MO). Hier lag der Medianeintrag in 2019/20 mit 15,42 µg/m² deutlich unter dem in 2018/19 mit 29,56 µg/m². Da sich der Trifluoracetat-Eintrag aus dem Produkt der Trifluoracetat-Konzentration und dem Volumen der jeweiligen Probe bemisst und alle Regenereignisse im untersuchten Zeitraum erfasst wurden, kann die entsprechende Niederschlagssumme zur Erklärung herangezogen werden. Generell zeichnete sich das Jahr 2018 durch eine hohe Trockenheit aus. So lag die mittlere Niederschlagssumme in Deutschland in 2018 mit 586 mm deutlich unter der in 2019 mit 735 mm und unter dem langjährigen Mittel in der Zeit von 1881 bis 2019 von 771 mm[175]. Weniger Niederschlag in 2018/19 im Verhältnis zu 2019/20 lässt sich an fast allen untersuchten Stationen feststellen. Ausnahme ist lediglich die Station München-Oberschleißheim (MO).

173 März 2018 bis Februar 2019 für die Station Stuttgart

174 März 2019 bis Februar 2020 für die Station Stuttgart

175 Öffentlich zugängliche Daten des DWD: https://opendata.dwd.de/climate_environment/CDC/regional_averages_DE/annual/precipitation/regional_averages_rr_year.txt (letzter Zugriff: 24.03.2020)

Abbildung 31: Median der Trifluoracetat-Konzentration (in µg/L) und des Trifluoracetat-Eintrags (in µg/m²) der volumenäquivalenten Monatsmischproben, sowie die Niederschlagssumme (in mm bzw. L/m²) an den acht untersuchten Stationen in den Zeiträumen Februar 2018 bis Januar 2019 (2028/19) und Februar 2019 bis Januar 2020 (2019/20). Für die Station Stuttgart (SU) umfassen die Zeiträume jeweils März bis Februar des Folgejahres. Die Station Brocken (BR) ist nicht in der Rubrik „Alle“ vertreten, da hier neben nasser Deposition, wie an allen anderen Stationen, auch trockene Deposition gemessen wurde. Gezeigt ist das Best-case-Szenario.



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche und TZW Karlsruhe

4.5.1.2 Ergebnisse der Analytik von Regenwasser-Einzelproben

Insgesamt wurden 1.187 Einzelproben des ersten Beobachtungsjahres (Februar 2018 bis Januar 2019 bzw. für die Station Stuttgart März 2018 bis Februar 2019) analysiert.

Anhand der Analyse der Einzelproben ließen sich die volumenäquivalenten Monatsmischwerte, wie bereits besprochen, validieren. Beide Messmethoden ergeben annähernd gleiche Ergebnisse (siehe Abbildung A 6 bis Abbildung A 9 in Anhang A.10.3). Daher ist davon auszugehen, dass sich über Monatsmischwerte die Konzentration von Trifluoracetat im und der Eintrag aus dem Regenwasser verlässlich quantifizieren lässt.

Bei mehr als 90 % der Einzelproben betrug der Sammelzeitraum des Niederschlages einen Tag. Der maximale Sammelzeitraum einer Einzelprobe war 15 Tage, bei diesen Proben konnte aus personellen Gründen keine tägliche Probenahme realisiert werden.

Aufgrund der starken Unterschiede der Niederschlagssummen der jeweiligen Standorte wird in Tabelle 35, zur besseren Vergleichbarkeit der Stationen innerhalb des Projektes sowie mit den Resultaten anderer Studien, zusätzlich die niederschlagsgewichtete Trifluoracetat-Konzentration (C_{gew}) angegeben. Diese ergibt sich wie folgt:

$$C_{gew} = \frac{\sum C_{i,j} P_{i,j}}{\sum P_{i,j}}$$

wobei $C_{i,j}$ und $P_{i,j}$ die Konzentration von Trifluoracetat (in µg/l) bzw. die Niederschlagsmenge (in mm) der Probe i und der Gruppenvariable j (j stellt entweder den Probenahmemonat oder die Probenahmestelle dar) sind.

Die Berechnung von Niederschlags-gewichteten mittleren Trifluoracetat-Konzentrationen sowie von Trifluoracetat-Einträgen aus den Messungen der Einzelproben erfordert für Gehalte unterhalb der Bestimmungsgrenze die Substitution des Zahlenwertes der Bestimmungsgrenze mit einem zuvor definierten Bruchteil dieser. Innerhalb der vorliegenden Untersuchungen wurde die Bestimmungsgrenze (0,025 µg/L) als Rechengrundlage herangezogen, wodurch ein konservatives Szenario abgebildet wird.

Die im Nachfolgenden diskutierten statistischen Kenngrößen beziehen sich auf die Einzelproben der Standorte ES, GW, MO, PD, SU, SW und WK (n = 976). Diese sind repräsentativ für die nasse Deposition von TFA und werden fortan als „ND-Einzelproben“ bezeichnet. Die Ergebnisse der Einzelproben der Station Brocken (BR, n = 211), welche repräsentativ für die nasse und trockene Deposition von Trifluoracetat sind, werden daher gesondert von den Ergebnissen der anderen Stationen aufgeführt.

Ein Anteil von 7 % der 976 analysierten ND-Einzelproben wies eine Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,025 µg/L auf. Die höchste im Beobachtungszeitraum gemessene Trifluoracetat-Konzentration einer ND-Einzelprobe betrug 38,0 µg/L (Standort München-Oberschleißheim, Tabelle 35). Der überwiegende Teil der gemessenen Trifluoracetat-Konzentrationen untersuchter ND-Einzelproben lag hingegen im zwei- bis dreistelligen ng/L-Bereich.

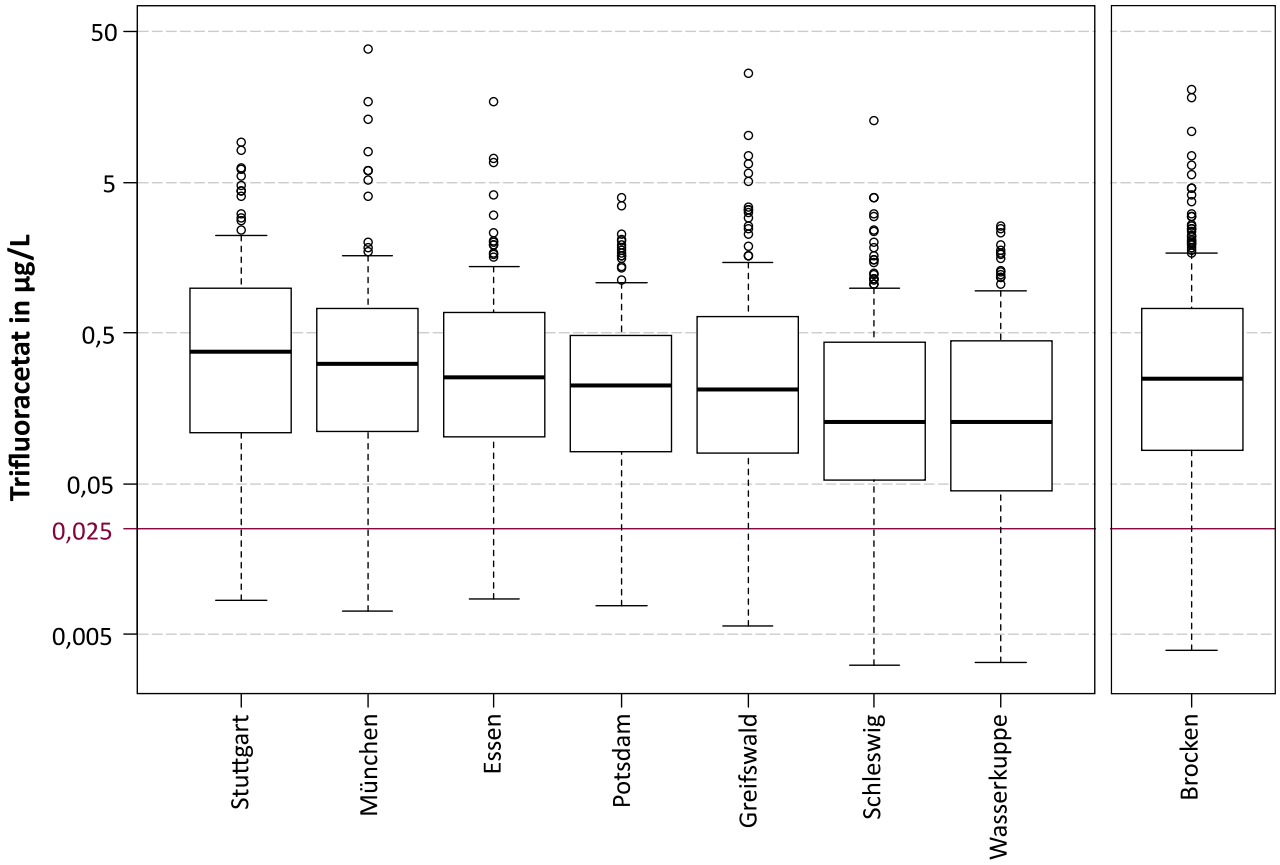
Tabelle 35: Übersicht von Probenumfang, Jahresniederschlag sowie Zusammenfassung der Trifluoracetat-Konzentrationen der Einzelmessungen an den betrachteten Standorten. Bestimmungsgrenze (BG): 0,025 µg/L. Gezeigt ist das Best-case-Szenario. Untersuchungszeitraum: Februar 2018 bis Januar 2019 (für Station Stuttgart: März 2018 bis Februar 2019). ROS, regression on order statistics. Angabe der Trifluoracetat-Einträge mit jeweils drei signifikanten Stellen.

Station	Anzahl Proben	Anteil Proben <BG	Gesamt-nieder-schlag	Trifluoracetat-Konzentration			
				Maximum	Median	ROS-geschätzter Mittelwert	Niederschlags-gewichteter Mittelwert
		%	mm	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Essen	149	3,4	653	17,2	0,255	0,692	0,346
Greifswald	147	10,2	440	26,3	0,210	0,883	0,356
München	111	3,6	772	38,0	0,310	1,30	0,520
Potsdam	123	4,9	337	3,94	0,227	0,447	0,271
Stuttgart	113	1,8	502	9,16	0,377	1,02	0,393
Schleswig	173	8,1	681	12,8	0,128	0,471	0,284
Wasserkuppe	160	13,8	890	2,58	0,128	0,334	0,186
Alle	**976**	**7,0**	**-**	**38,0**	**0,210**	**0,703**	**0,335**
Brocken	*211*	*4,7*	*1.130*	*20,6*	*0,248*	*0,895*	*0,256*

Die Mediankonzentrationen einzelner Stationen reichten von 0,128 µg/L bis 0,377 µg/L. Damit war die Mediankonzentration am Standort Stuttgart ca. drei Mal so hoch wie an den Standorten Schleswig und Wasserkuppe. Der Median der Trifluoracetat-Konzentration bei Betrachtung aller Einzelproben aus nasser Deposition (ND) betrug 0,210 µg/L. Die ROS-geschätzten Mittelwerte der einzelnen Stationen unterschieden sich stärker voneinander und reichten von 0,334 µg/L (Wasserkuppe) bis 1,30 µg/L (München-Oberschleißheim) (Tabelle 35). Die ROS-geschätzte mittlere Trifluoracetat-Konzentration bei Betrachtung aller ND-Einzelproben betrug 0,703 µg/L. Der Niederschlags-gewichtete Mittelwert stellt eine verlässlichere Größe beim Vergleich von Trifluoracetat-Konzentrationen von Standorten mit stark voneinander abweichenden Niederschlagssummen dar. Der Niederschlags-gewichtete Mittelwert der Trifluoracetat-Konzentration aus den Messungen der Proben der einzelnen Niederschlagsereignisse umfasste einen Wertebereich von 0,186 µg/L (Wasserkuppe) bis 0,520 µg/L (München-Oberschleißheim). Der Niederschlags-gewichtete Mittelwert der Trifluoracetat-Konzentration bei Betrachtung aller ND-Einzelproben betrug 0,335 µg/L (Best-case-Szenario).

In Abbildung 32 sind die Trifluoracetat-Konzentrationen der Einzelproben an den untersuchten Standorten in Form zensierter Boxplots dargestellt. Die grundsätzliche Ähnlichkeit der Gestalt der Boxplots verdeutlicht die gleichartige Verteilung der Trifluoracetat-Konzentrationen an den Standorten.

Abbildung 32: Zensierte Boxplots der Trifluoracetat-Konzentrationen in µg/L der Einzelproben der untersuchten Standorte. Bestimmungsgrenze = 0,025 µg/L. Untersuchungszeitraum: Februar 2018 bis Januar 2019 (für Station Stuttgart: März 2018 bis Februar 2019). Gezeigt ist das Best-case-Szenario. Reihenfolge der Messstationen nach absteigender Median-Konzentration. Die y-Achse ist dekadisch logarithmisch skaliert.



Quelle: Eigene Darstellung, TZW Karlsruhe

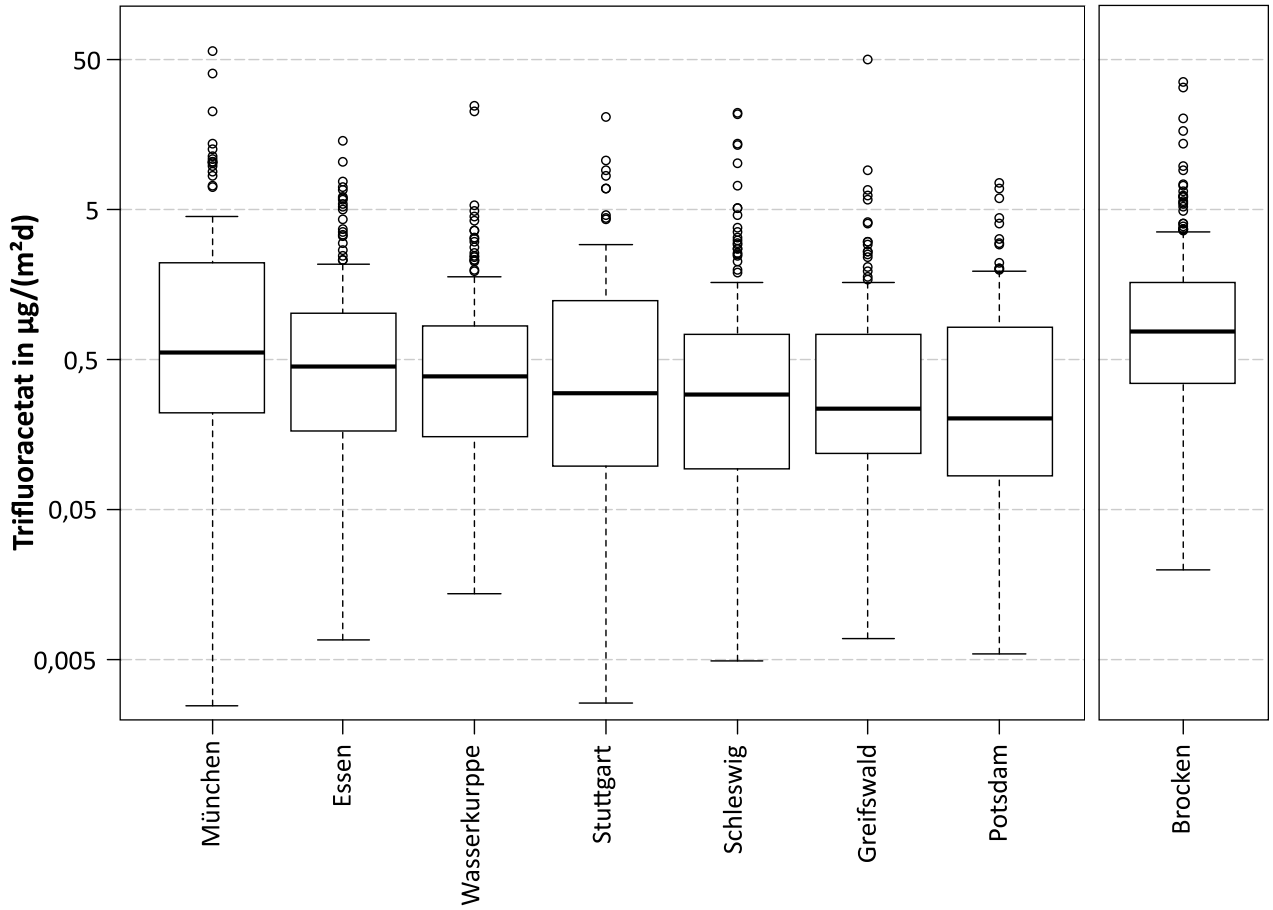
Aufgrund der unterschiedlichen Dauer der Niederschlagssammlung einer Einzelprobe (bis zu 15 Tage; siehe Erläuterung oben) wurden die Trifluoracetat-Einträge auf die Dauer eines Tages normalisiert, indem der berechnete Trifluoracetat-Eintrag innerhalb eines Sammelzeitraumes durch dessen Dauer (in Tagen) dividiert wurde. Dies erlaubt zudem eine bessere Vergleichbarkeit der im Projekt erhobenen Messergebnisse mit den Angaben anderer Studien.

Der Zahlenwert der Jahressumme einer einzelnen Station ergibt sich durch Addition der zeitlich nicht-normalisierten Trifluoracetat-Einträge aller Ergebnisse der Einzelproben innerhalb des Untersuchungszeitraumes Februar 2018 bis Januar 2019 (für Station Stuttgart: März 2018 bis Februar 2019). Die Ergebnisse des Best-case-Szenarios für die Tages- und Jahreseinträge von Trifluoracetat sind in Tabelle 36 sowie in Abbildung 33 dargestellt. Für die Ergebnisse des Worst-case-Szenarios sei auf Abbildung A 6 und Tabelle A 9 in Anhang A.10.3 verwiesen.

Tabelle 36: Zusammenfassung der Trifluoracetat-Einträge an den untersuchten Standorten (berechnet aus den Ergebnissen der Einzelproben). Gezeigt ist das Best-case-Szenario. Untersuchungszeitraum: Februar 2018 bis Januar 2019 (für Station Stuttgart: März 2018 bis Februar 2019). Angabe der Trifluoracetat-Einträge mit jeweils drei signifikanten Stellen.

Station	Maximum µg/m² pro Tag	Median µg/m² pro Tag	Mittelwert µg/m² pro Tag	Jahressumme µg/m² pro Jahr
Essen	14,4	0,452	1,17	226
Greifswald	50,0	0,237	1,07	157
München-Oberschleißheim	57,0	0,554	2,96	401
Potsdam	7,46	0,205	0,743	91,4
Stuttgart	20,7	0,302	1,24	197
Schleswig	22,0	0,290	1,12	193
Wasserkuppe	24,3	0,387	1,04	166
Alle	**57,0**	**0,357**	**1,28**	**-**
Brocken	*35,3*	*0,774*	*1,90*	*340*

Abbildung 33: Boxplots der Trifluoracetat-Einträge in µg/m² pro Tag an den untersuchten Standorten (berechnet aus den Ergebnissen der Einzelproben). Gezeigt ist das Best-case-Szenario. Untersuchungszeitraum: Februar 2018 bis Januar 2019 (für Station Stuttgart: März 2018 bis Februar 2019). Reihenfolge der Messstationen nach absteigendem Median-Eintrag. Die y-Achse ist dekadisch logarithmisch skaliert.



Quelle: Eigene Darstellung, TZW Karlsruhe

Die stationsabhängigen Trifluoracetat-Medianeinträge reichten von 0,205 µg/m² pro Tag (Potsdam) bis 0,554 µg/m² pro Tag (München-Oberschleißheim). Der stationsübergreifende Trifluoracetat-Medianeintrag aller ND-Einzelproben lag bei 0,357 µg/m² pro Tag. Der größte im Beobachtungszeitraum berechnete Trifluoracetat-Eintrag einer Einzelprobe betrug 57,0 µg/m² pro Tag (München-Oberschleißheim). Lediglich an der Station Potsdam lag der maximal gemessene Trifluoracetat-Eintrag (Einzelprobenanalytik) unterhalb von 10 µg/m² pro Tag. Die an einem Standort über die Dauer des Beobachtungszeitraumes durch den Niederschlag eingetragene Trifluoracetat-Menge reichte von 91,4 µg/m² pro Jahr bis 401 µg/m² pro Jahr. Damit wurde am Standort München-Oberschleißheim mehr als die 4-fache Trifluoracetat-Menge über den Niederschlag eingetragen als am Standort Potsdam (Tabelle 36).

Eine durchschnittliche nasse Trifluoracetat-Deposition von 190 µg/m² bzw. ca. 68 Tonnen wurde für Deutschland für den Zeitraum Februar 2018 bis Januar 2019 abgeleitet, indem der niederschlagsgewichtete Mittelwert aller untersuchter ND-Einzelproben (0,335 µg/L, Tabelle 36) mit der durchschnittlichen Niederschlagssumme für Deutschland desselben Zeitraums von 566 mm (DWD 2020) multipliziert wurde. Dabei ist zu erwähnen, dass 2018 ein Jahr mit ungewöhnlich geringem Niederschlag in Deutschland war. Basierend auf dem mehrjährigen Mittelwert von 819 mm Niederschlag in Deutschland (Referenzperiode 1981-2010) (DWD 2020), beträgt die jährliche nasse Deposition von Trifluoracetat 274 µg/m² bzw. für die Gesamtfläche der Bundesrepublik Deutschland eine Gesamtmenge von ca. 98 Tonnen.

4.5.2 Ergebnisse der Boden- und Pflanzenanalytik

Die Ergebnisse der Bodenanalytik sind in Tabelle 37 aufgelistet. Im Mittel lag die Konzentration von Trifluoracetat an den acht Messstationen bei 0,97 µg/kg Trockengewicht (TG) bzw. 0,77 µg/kg Frischgewicht (FG) für die Entnahmetiefe bis 30 cm, und 0,49 µg/kg TG bzw. 0,38 µg/kg FG für die Entnahmetiefe von 30 bis 60 cm. Die ermittelten Trifluoracetat-Gehalte (TG und FG) liegen in der gleichen Größenordnung wie bereits in Oberböden verschiedener Regionen nachgewiesen wurde (siehe Tabelle 38).

An allen Standorten wurden, bezogen auf FG und TG, höhere TFA-Gehalte in der oberen Entnahmetiefe nachgewiesen. Eine Normierung der Trifluoracetat-Ergebnisse auf FG führte zu keiner nennenswerten Angleichung der Tiefenbereiche, d.h. die Unterschiede sind nicht auf möglicherweise unterschiedliche Wassergehalte der Tiefenbereiche zurückzuführen. Anders verhält es sich nach Normierung auf den TOC-Gehalt der Bodenproben, die zu einer deutlichen Angleichung der Ergebnisse führte. Dies deutet auf eine Assoziation von Trifluoracetat und TOC hin. Eine mögliche Ursache für diese Beobachtung ist ein (sorptiver) Rückhalt von atmosphärisch eingetragenem Trifluoracetat im organischen Material. Die wahrscheinliche Relevanz dieses Prozesses konnte von Richey et al. (1997) mittels Batchversuchen gezeigt werden. Es kann allerdings auch nicht ausgeschlossen werden, dass das im Boden nachgewiesene Trifluoracetat zumindest teilweise aus noch nicht vollständig zersetztem Pflanzenmaterial stammte (d.h., dieser Anteil wurde zunächst aktiv von der lebenden Pflanze akkumuliert und wird im Laufe der Zersetzung an das umgebende Medium freigegeben) und demnach nicht sorptiv, sondern über den Einschluss im Pflanzenmaterial zurückgehalten wurde. Da ausschließlich bewachsene Flächen beprobt wurden, ist auch ein gewisser Anteil an Feinwurzeln in der Probe wahrscheinlich. Nach Normierung der Trifluoracetat-Gehalte auf den TOC wurde in der Mehrzahl der Bodenpaare (sechs von neun) der höhere Gehalt im oberen Tiefenbereich nachgewiesen. Unter der Annahme, dass die Art des TOC in beiden Tiefenbereichen identisch ist, könnte dies ein Hinweis auf eine Akkumulation von Trifluoracetat aufgrund von Verdunstungseffekten an der Geländeoberkante sein.

Tabelle 37: Ergebnisse der Trifluoracetat-Messung in Bodenproben an den Regenwasser-Messstationen. TOC, organischer Kohlenstoff (engl. „total organic carbon“) der jeweiligen Bodenprobe. TG, Trockengewicht. FG, Frischgewicht. BG, Bestimmungsgrenze.

Standort	Probenahme-Datum	Tiefenbereich	TOC in %	Trifluoracetat		
				µg/kg TG	µg/kg FG	µg/kg TOC
Brocken	14.10.2019	0-30 cm	11	0,97	0,77	8,8
		30-60 cm	5,2	0,32	0,24	6,2
Essen	17.10.2019	0-30 cm	1,9	0,7	0,57	37
		30-60 cm	1,1	0,29	0,25	26
Greifswald	15.10.2019	0-30 cm	1,7	0,42	0,35	25
		30-60 cm	1,5	0,31	0,27	21
München-Oberschleißheim	16.07.2019	0-30 cm	3,2	0,8	0,69	25
		30-60 cm	1,0	0,2	0,2	20
	24.10.2019	0-30 cm	2,9	0,59	0,49	20
		30-60 cm	0,5	0,31	0,28	62
Potsdam	15.10.2019	0-30 cm	1,3	0,43	0,41	33
		30-60 cm	0,3	<0,2	<0,2	33[a]
Stuttgart	17.07.2019	0-30 cm	1,5	0,64	0,57	43
		30-60 cm	0,5	0,25	0,23	50
Schleswig	16.10.2019	0-30 cm	1,7	1,8	1,4	106
		30-60 cm	0,9	0,51	0,42	57
Wasserkuppe	14.10.2019	0-30 cm	5,5	2,4	1,7	44
		30-60 cm	5,3	2	1,3	38

[a] Für die Berechnung wurde BG/2 der Trifluoracetat-Bestimmung verwendet.

Tabelle 38: Trifluoracetat-Konzentration in Oberböden an verschiedenen Standorten zu verschieden Messzeitpunkten. TG, Trockengewicht. FG, Frischgewicht. -, keine Information verfügbar.

Entnahmestandort	Entnahme-zeitpunkt	Entnahme-tiefe in cm	Typ	Trifluoracetat-Konzentration in µg/kg	Quelle
Deutschland	2019	0-30 30-60	TG FG TG FG	0,42-2,4 0,35-1,7 <0,2-2 <0,2-1,3	Diese Studie
Rastatt/Baden-Baden und Mannheim	2017	0-30	TG	0,3-1,1	Sacher et al. (2019)
Großbritannien	Dezember 1999	0-10	TG	0,85-7	Scott et al. (2005)
Großbritannien (Archivproben ohne Replikate)	1956 1944 1881 1865	-	TG	0,35 <0,1 0,55 0,51	Scott et al. (2005)
Ost-Kanada	Juli 2000	0-10	TG	<0,1-3,3	Scott et al. (2005)
Nordamerika	2000	-	FG	0,49-2,76	Cahill et al. (1999)
China	nach 2012[a]	-	TG	0,06-2,08	Xie et al. (2019)

[a] Hierbei handelt es sich um eine Schätzung, da keine Angabe zum Probenahmedatum existiert.

Die Ergebnisse der Pflanzenanalytik sind in Tabelle 39 aufgelistet. Der Probenahmestandort München-Oberschleißheim wurde gezielt aufgrund der vergleichsweise hohen Trifluoracetat-Gehalte im Niederschlag für die Probenahme ausgewählt. Der ermittelte Konzentrationsbereich ist aber im Vergleich mit bereits veröffentlichten Trifluoracetat-Gehalten von Pflanzenmaterial unauffällig (Cahill et al. 1999, EURL-SRM 2017).

Tabelle 39: Ergebnisse der Pflanzenanalytik (Probenahmestandort Nähe DWD-Station München-Oberschleißheim). TG, Trockengewicht. FG, Frischgewicht. n, Anzahl der Wiederholungsmessungen.

Pflanzenart	Trifluoracetat in µg/kg TG		Trifluoracetat in µg/kg FG	
Kleinköpfiger Pippau oder Gänsedistel (*Crepis capillaris*)	92	(n=1)	23	(n=1)
Storchschnabel (*Geranium spec.*)	85	(n=1)	23	(n=1)
Kleine Braunelle (*Prunella vulgaris*)	55	(n=1)	16	(n=1)
Schafgarbe (*Achillea millefolium*)	47 ± 1,4	(n=3)	12 ± 0,37	(n=3)
Kleinblütiges Weidenröschen (*Epilobium parviflorum*)	35 ± 1,4	(n=3)	7,3 ± 0,31	(n=3)
Einjähriger Feinstrahl (*Erigeron annuus*)	120 ± 8,7	(n=3)	39 ± 2,9	(n=3)

Der durchschnittliche Trifluoracetat-Gehalt des Niederschlags von März bis Juni 2019 - also während der vegetationsrelevanten Monate vor der Pflanzenprobenahme - betrug 0,45 µg/L. Unter der vereinfachten Annahme, dass der Boden zu Beginn der Vegetationsperiode kein Trifluoracetat enthielt, lassen sich aus den auf FG normierten Trifluoracetat-Gehalten der beprobten Pflanzen Anreicherungsfaktoren bezogen auf die Trifluoracetat-Konzentration im Niederschlag von 16 bis 87 ableiten. Die Annahme eines Trifluoracetat -freien Bodens zu Beginn der Vegetationsperiode ist lediglich als mathematische Bezugsgröße zur Berechnung von Anreicherungsfaktoren zu verstehen. Es ist wahrscheinlich, dass der Boden auch in der Vegetationsruhe Trifluoracetat enthielt.

Die Analyse von Boden- und Pflanzenmaterial konnte zeigen, dass Trifluoracetat, nicht nur in anthropogenen Wasserkreisläufen (Nödler et al. 2019), sondern auch ubiquitär in Böden und Pflanzen in Deutschland nachweisbar ist.

5 Gesamtauswertung

5.1 Zielsetzung

In diesem abschließenden Kapitel werden die Ergebnisse aus den vorangegangenen Kapiteln, insbesondere den Projektionen von Bedarf und Emissionen halogenierter Kälte- und Treibmittel und dem Messprogramm zur Ermittlung der Konzentration von Trifluoracetat im Regenwasser, sowie Eintrag in die Umwelt zusammengeführt und diskutiert. Basierend auf den bisherigen Ergebnissen wird der über die Emission von halogenierten Kälte- und Treibmitteln erklärbare Anteil des Trifluoressigsäure (TFA)-Eintrags[176] sowie der Gesamteintrag von TFA in Deutschland und Europa (EU-28+), anhand von Atmosphärenmodellen bilanziert und für die Zukunft projiziert. Es erfolgt ein Vergleich mit der einschlägigen Fachliteratur um die Ergebnisse dieser Studie in einen allgemeineren Kontext zu stellen. Die Implikationen der Verwendung von halogenierten Ersatzstoffen mit kleinem Treibhauspotential hinsichtlich des Eintrags von TFA in die Umwelt werden diskutiert. Offene Fragen und Informationslücken werden aufgezeigt.

5.2 Abschätzung des Beitrags des atmosphärischen Abbaus von HFCKW, HFKW und u-HFKW-1234yf zum beobachteten Eintrag von Trifluoressigsäure (TFA)

In diesem Kapitel wird der Beitrag des atmosphärischen Abbaus von u-HFKW-1234yf und wichtigen HFCKW und HFKW zu dem in Deutschland beobachteten Eintrag von TFA mithilfe von Modellrechnungen abgeschätzt. Dazu wurden für die beiden Stoffe u-HFKW-1234yf und HFKW-134a zwei verschiedene Ansätze verwendet, da sie unterschiedliche atmosphärischer Lebensdauern aufweisen. Für den kurzlebigen u-HFKW-1234yf wurde der Beitrag mit Hilfe von atmosphärischen Transport- und Chemie-Simulationsergebnissen des Modells FLEXPART bestimmt (Henne et al. 2012). Die Beiträge des langlebigeren HFKW-134a wurden mit einem einfachen globalen Boxmodell der Troposphäre bestimmt. Beide Methoden basieren auf kontinuierlichen Konzentrationsmessungen an den AGAGE („Advanced Global Atmospheric Gases Experiment“) Stationen Jungfraujoch (Schweiz) und Mace Head (Irland) (Prinn et al. 2018).

Beide Abschätzungen bedienen sich diverser Annahmen, die im Folgenden diskutiert werden. Eine weitergehende Modellrechnung eines Chemietransportmodells lag außerhalb der Möglichkeiten des vorliegenden Projekts, sollte aber für die Zukunft angestrebt werden.

5.2.1 Methodik

5.2.1.1 TFA-Regenwasserkonzentrationen aus dem Abbau von u-HFKW-1234yf

In Henne et al. (2012) wurde ein räumlich hoch aufgelöstes Transport- und Chemiemodell für die Berechnung des atmosphärischen Abbaus von u-HFKW-1234yf und die Deposition von TFA verwendet, das Atmosphärendaten für das Jahr 2010 heranzieht. Dabei wurde von europaweiten (EU-28+) Emissionen von u-HFKW-1234yf von 19.000 Tonnen pro Jahr ausgegangen, wenn in Pkw-Klimaanlagen das Kältemittel HFKW-134a vollständig durch u-HFKW-1234yf ersetzt worden ist. Mit dieser Annahme wurde ein Maximalszenario für den möglichen TFA-Eintrag in Europa (EU-28+) berechnet. Die Simulationsergebnisse zeigten neben der räumlichen Verteilung der atmosphärischen Konzentrationen von u-HFKW-1234yf und TFA die Deposition von TFA (nasse und trockene Deposition separat) und die TFA-Regenwasserkonzentrationen. Alle Ergebnisse wurden als tägliche Mittelwerte bzw. Summen auf einem regulären 3D-Gitter gespeichert.

[176] In diesem Kapitel wird nicht zwischen Trifluoressigsäure (TFA) und Trifluoracetat unterschieden, da sich beide Stoffe nur marginal in ihren molaren Massen unterscheiden (<1 %) und die Genauigkeit der im Folgenden verwendeten Atmosphärenmodelle im Verhältnis dazu deutlich geringer ist.

In diesem aktuellen Projekt wurden, aufbauend auf diesen expliziten Simulationsergebnissen von Henne et al. (2012), realistische TFA-Depositionsraten und TFA-Regenwasserkonzentrationen für den Untersuchungszeitraum 2018 gewonnen, ohne neue Modellrechnungen zu erstellen. Dazu waren zwei Schritte notwendig: Erstens, eine Anpassung der u-HFKW-1234yf-Emissionen an Werte, die für den neuen Untersuchungszeitraum des Jahres 2018 realistisch sind. Zweitens, die Interpolation der Simulationsergebnisse für ein ganzes Jahr an den Standorten, für die in diesem Projekt Regenwasseranalysen (siehe Kapitel 4) durchgeführt wurden. Weil die in Henne et al. (2012) errechneten Modellzeitserien auf der Meteorologie für das Jahr 2010 und nicht auf der für das Untersuchungsjahr 2018 basieren, können die Zeitserien nicht direkt auf einer Tag-zu-Tag-Basis verglichen werden. Es können aber die Häufigkeitsverteilungen, Mittel- und Medianwerte für einen Vergleich herangezogen werden. Bei der Interpretation der Ergebnisse muss die Tatsache einbezogen werden, dass der Sommer 2018 in Zentraleuropa besonders trocken war.

Für den ersten Schritt (Emissionsanpassung) wurden die u-HFKW-1234yf-Konzentrationssimulationen mit den kontinuierlichen Konzentrationsmessungen an den AGAGE-Stationen Jungfraujoch (JFJ), Mace Head (MHD) und der Empa-Station Dübendorf (DUE) (Vollmer et al. 2015), sowie dem Taunus Observatorium auf dem Kleinen Feldberg der Goethe-Universität Frankfurt am Main (TNS) verglichen. Die u-HFKW-1234yf-Messwerte wurden gegen die METAS-2017-Skala[177] kalibriert. Die untere Nachweisgrenze von u-HFKW-1234yf lag im ppq-Bereich[178]. Messwerte unterhalb dieser Schwelle wurden auf den Wert der halben Nachweisgrenze gesetzt. Die Messungen der Station DUE werden der Vollständigkeit halber gezeigt. Diese Station befindet sich in einer urbanen Umgebung mit hohen Emissionen von gesättigten und ungesättigten HFKW und HFCKW, die vom verwendeten Transportmodell nicht ausreichend wiedergegeben werden können, so dass diese Konzentrationen im Modell grundsätzlich unterschätzt werden.

Abbildung 34 zeigt die gemessenen und simulierten Häufigkeitsverteilungen von u-HFKW-1234yf an den vier Standorten JFJ, MHD, DUE und TNS basierend auf Tagesmittelwerten. Für die Messungen wurden nur Daten für das Jahr 2018 verwendet (für Station TNS erst ab Mai 2018). Die Werte der Originalsimulationen von 2012 wurden für die vereinfachte Darstellung bereits um einen Faktor 0,068 skaliert (zum Faktor siehe unten). Ebenso sind in Abbildung 35 die Monatsmittelwerte und deren Standardabweichungen aufgetragen. Für die wenig urban und relativ abgelegenen Standorte JFJ und MHD ist die Übereinstimmung der skalierten Simulationen mit den Beobachtungen sowohl in der Häufigkeitsverteilung als auch in den Monatsmitteln sehr zufriedenstellend, wobei im Fall von MHD sogar eine signifikant (95 % Vertrauensintervall) positive Korrelation zwischen den Monatsmittelwerten der skalierten Simulationen und den Beobachtungen besteht (Korrelationskoeffizient r = 0,43). Wie erwartet, unterschätzen die Simulationen in DUE die beobachteten Werte der u-HFKW-1234yf Konzentrationen stark.

Die mittleren atmosphärischen Konzentrationen von u-HFKW-1234yf werden hauptsächlich durch die Emissionen dieses Stoffes in die Atmosphäre beeinflusst. Dabei kann ein direkter linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Emission von u-HFKW-1234yf angenommen werden (Henne et al. 2012), da u-HFKW-1234yf erstens in der Atmosphäre nicht aus anderen Stoffen gebildet wird und, zweitens, nur ein Abbauprozess 1. Ordnung[179] erfolgt. Solange nur geringe Konzentrationen von u-HFKW-1234yf in der Atmosphäre sind, wird sich auch die Konzentration des Hauptreaktionspart-

177 Skala zur Kalibrierung des Eidgenössischen Instituts für Metrologie (Metrologie und Akkreditierung Schweiz, METAS).

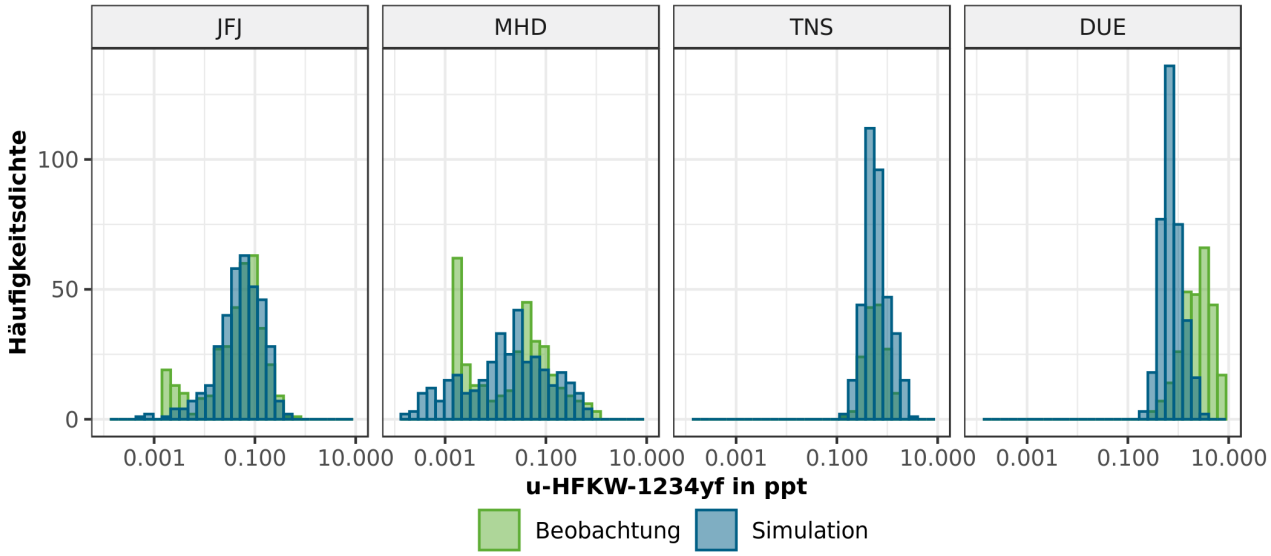
178 ppq: parts per quadrillion - Teile pro Billiarde (10^{-15})

179 Reaktionen 1. Ordnung sind Eliminierungsreaktionen bei denen zwei Gruppen (Atome, Ionen, Moleküle) aus einem Kohlenstoffgerüst abgespalten werden (Römpp 1995).

ners OH nicht signifikant verändern. Das heißt, mit dem Faktor zwischen beobachteten und simulierten Konzentrationen von u-HFKW-1234yf lässt sich direkt auf die Emissionen von u-HFKW-1234yf und auch auf die Depositionsraten von TFA zurückschließen.

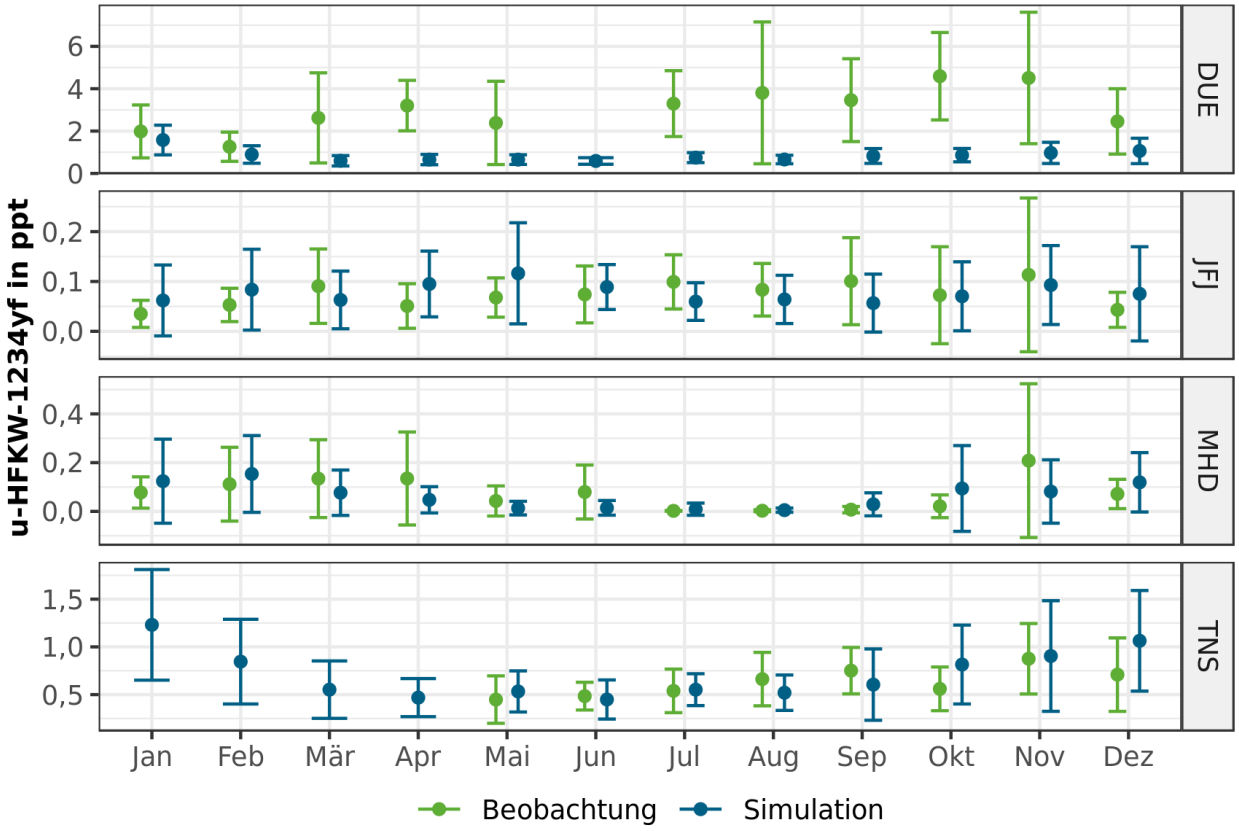
Ein quantitativer Vergleich zwischen beobachteten und für Vollausstattung der Pkw simulierten Konzentrationen von u-HFKW-1234yf für JFJ, MHD und TNS ergibt einen Skalierungsfaktor zwischen den beiden Jahresmitteln im Bereich von 0,060 bis 0,079 (Mittel 0,068 ± 0,033). Daraus leiten sich im Vergleich zum Maximalszenario von Henne et al. (2012) u-HFKW-1234yf Emissionen von ca. 1.300 ± 600 Tonnen (95 % Vertrauensbereich), d.h. ca. 1.300 Tonnen für Europa im Jahr 2018 ab. Dies sind geringere Emissionen als in Kapitel 3.4 mit Hilfe des AnaFgas-Modells für das gleiche Jahr bestimmt wurden (ca. 3.000 Tonnen). Die Abweichungen können zum einen mit den ausgewiesenen relativ großen Unsicherheiten in der atmosphärischen Bestimmung erklärt werden. Außerdem ist anzumerken, dass die Messstationen MHD und JFJ nicht vollumfänglich für alle europäischen u-HFKW-1234yf-Emissionen repräsentativ sind, da sie relativ abgelegen in wenig urbanen Regionen liegen. Zudem befindet man sich aufgrund der verzögerten Markteinführung und der erst kürzlich seit dem Jahr 2017 erfolgten vollständigen Befüllung aller neuen Pkw mit u-HFKW-1234yf noch in einer sehr dynamischen Wachstumsphase der Emissionen. Daher könnten bereits geringe zeitliche Verschiebungen in den Modellparametern zu großen relativen Abweichungen führen. Die Grenzen des AnaFgas-Modells selbst, aus denen sich Abweichungen der berechneten gegenüber den realen Emissionen ergeben können, sind in Kapitel 3.6.2 erläutert.

Abbildung 34: Häufigkeitsverteilung der atmosphärischen Konzentration von u-HFKW-1234yf (in ppt) an den Standorten Jungfraujoch (JFJ), Mace Head (MHD), Taunus (TNS) und Dübendorf (DUE): Beobachtungen und Simulationen basierend auf Henne et al. (2012) (bereits skaliert mit Faktor 0,068). Die x-Achse ist logarithmisch skaliert, um eine bessere Vergleichbarkeit zu realisieren. Beobachtungen für das Jahr 2018, Simulationen basierend auf Meteorologie für 2010.



Quelle: Eigene Darstellung, Empa Zürich

Abbildung 35: Monatsmittel und Standardabweichung der u-HFKW-1234yf Konzentrationen (in ppt) an den Standorten Jungfraujoch (JFJ), Mace Head (MHD), Taunus (TNS) und Dübendorf (DUE): Beobachtungen und Simulationen basierend auf Henne et al. (2012) (bereits skaliert mit Faktor 0,068). Beobachtungen für das Jahr 2018, Simulationen basierend auf Meteorologie für 2010.



Quelle: Eigene Darstellung, Empa Zürich

Der aus dem Vergleich zwischen beobachteten und simulierten Konzentrationen von u-HFKW-1234yf (Abbildung 35) gewonnene Skalierungsfaktor (0,068) konnte verwendet werden, um die TFA-Deposition und TFA-Regenwasserkonzentration an den Messstellen des DWD aus den Simulationen von Henne et al. (2012) abzuschätzen. Dazu wurden die simulierten Größen an die Orte der Messungen interpoliert (bi-lineare Interpolation) und mit dem oben genannten Faktor multipliziert, um den geringeren Emissionen Rechnung zu tragen. Da der Fehler des Skalierungsfaktors bei ca. ± 50 % lag (95 % Vertrauensbereich), muss auch für alle weiteren Modellabschätzungen für das Jahr 2018 diese Fehlerbreite angenommen werden.

Weiterhin wurden die von Henne et al. (2012) simulierten TFA-Depositionsraten für Europa (EU-28+) erneut analysiert und auf die Emissionsprojektionen (siehe Kapitel 3.4) angewandt. So konnten die zu erwartenden, totalen Depositionslasten für verschiedene Regionen, die aus den europäischen u-HFKW-1234yf-Emissionen resultieren, bestimmt werden (siehe Kapitel 5.2.2.5).

5.2.1.2 TFA-Regenwasserkonzentrationen aus dem Abbau relevanter HFCKW und HFKW

Von den langlebigen HFKW mit hohen atmosphärischen Konzentrationen trägt HFKW-134a signifikant zur TFA-Produktion in der Atmosphäre bei (siehe Kapitel 2.7.4). Da HFKW-134a eine viel längere Lebensdauer in der Atmosphäre aufweist (ca. 13,4 Jahre, Burkholder et al., 2015) als u-HFKW-1234yf (ca. 10,5 Tage, Nielsen et al. 2007) und für den atmosphärischen Abbauprozess keine Modellrechnungen vorliegen, wurde der Abbau von HFKW-134a und die resultierende TFA-Produktion und TFA-Deposition hier mithilfe eines einfachen globalen Boxmodellansatzes abgeschätzt. Dazu wurden folgende Annahmen getroffen:

1. Die mittlere globale Abbaurate eines Stoffs kann annäherungsweise auch für mittlere Breiten angewandt werden.
2. Die gebildete TFA-Menge wird schnell aus der Atmosphäre ausgewaschen und am Ort der Produktion auch deponiert.

Die erste Annahme ist insofern gerechtfertigt, da die durchschnittlichen Konzentrationen der hauptsächlich für den Abbau verantwortlichen OH-Radikale in mittleren Breiten ungefähr der mittleren globalen OH-Konzentration entsprechen (Spivakovsky et al. 2000). Die zweite Annahme kann mit der hohen Wasserlöslichkeit von TFA begründet werden. Diese führt dazu, dass gebildete TFA-Mengen, sobald Niederschlagsbildung erfolgt, vollständig aus der Atmosphäre ausgewaschen und nicht über lange Distanzen transportiert werden.

Mit diesen Annahmen lässt sich die Abbaurate L_A eines Stoffs A in einer troposphärischen Säule wie folgt berechnen

$$L_A = \frac{C_A}{\tau_A} = \frac{N\chi_A}{\tau_A},$$

wobei C_A die Säulenmoldichte in der Einheit mol/m² und τ_A die Lebensdauer in Jahren ist. Die Säulenmoldichte lässt sich aus der mittleren Molfraktion χ_A des Stoffes A und N, der Anzahl Mole Luft in der Säule, berechnen. N ergibt sich aus dem Standard-Bodendruck p_s, der Erdbeschleunigung g, und der mittleren Molmasse von Luft, μ_{air} = 28,96 g/mol nach der Formel

$$N = \frac{p_s}{g \cdot \mu_{air}}.$$

Die deponierte TFA-Menge D_{TFA} in der Einheit g/m² pro Jahr ergibt sich als Produkt aus der Abbaurate des Stoffes A, der stoffspezifischen Molausbeute γ_A, sowie der mittleren Molmasse von TFA, μ_{TFA} = 114,02 g/mol,

$$D_{TFA} = L_A \cdot \gamma_A \cdot \mu_{TFA}$$

Dieses einfache Modell kann mit einer älteren, globalen 3D-Modellrechnung von Kotamarthi et al. (1998) verglichen werden. In deren Studie wurde mit einem Chemietransportmodell die TFA-Produktion und TFA-Deposition aus dem atmosphärischen Abbau von HFKW-134a, HFCKW-123 und HFCKW-124 über einen Zeitraum von 20 Jahren berechnet. Dabei wurde ein Emissionsszenario gewählt, das die globalen Konzentrationen linear über den gesamten Zeitraum ansteigen ließ. Die mittleren Konzentrationen über die gesamte Periode waren 40, 0,5 und 5 ppt für HFKW-134a, HFCKW-123 und HFCKW-124. Kotamarthi et al. (1998) gingen von TFA-Molausbeuten von 33 % für HFKW-134a und 100 % für HFCKW-123 und HFCKW-124 aus. Die Lebensdauern von HFKW-134a, HFCKW-123 und HFCKW-124 wurden von Myhre et al. (2013) mit 13,4, 1,3 bzw. 5,9 Jahren angegeben.

Setzt man diese Zahlenwerte für alle drei Stoffe in das hier in dieser Studie angewandte einfache Boxmodell ein, ergibt sich eine totale TFA-Deposition für den 20 Jahreszeitraum von 1,7 mg/m². Dies kann mit Abbildung 12 aus Kotamarthi et al. (1998) direkt verglichen werden, die für den mitteleuropäischen Raum Werte von 1,0 mg/m² bis 1,5 mg/m² berechnen.

Die mit dem Boxmodell berechneten Werte decken sich also sehr gut mit der expliziten Modellrechnung. Die mit dem Boxmodell berechneten Anteile der einzelnen Stoffe zur TFA-Produktion betrugen in dem Konzentrationsszenario von Kotamarthi et al. (1998) 47 %, 18 % und 35 % für HFKW-134a, HFCKW-123 bzw. HFCKW-124.

5.2.2 Ergebnisse

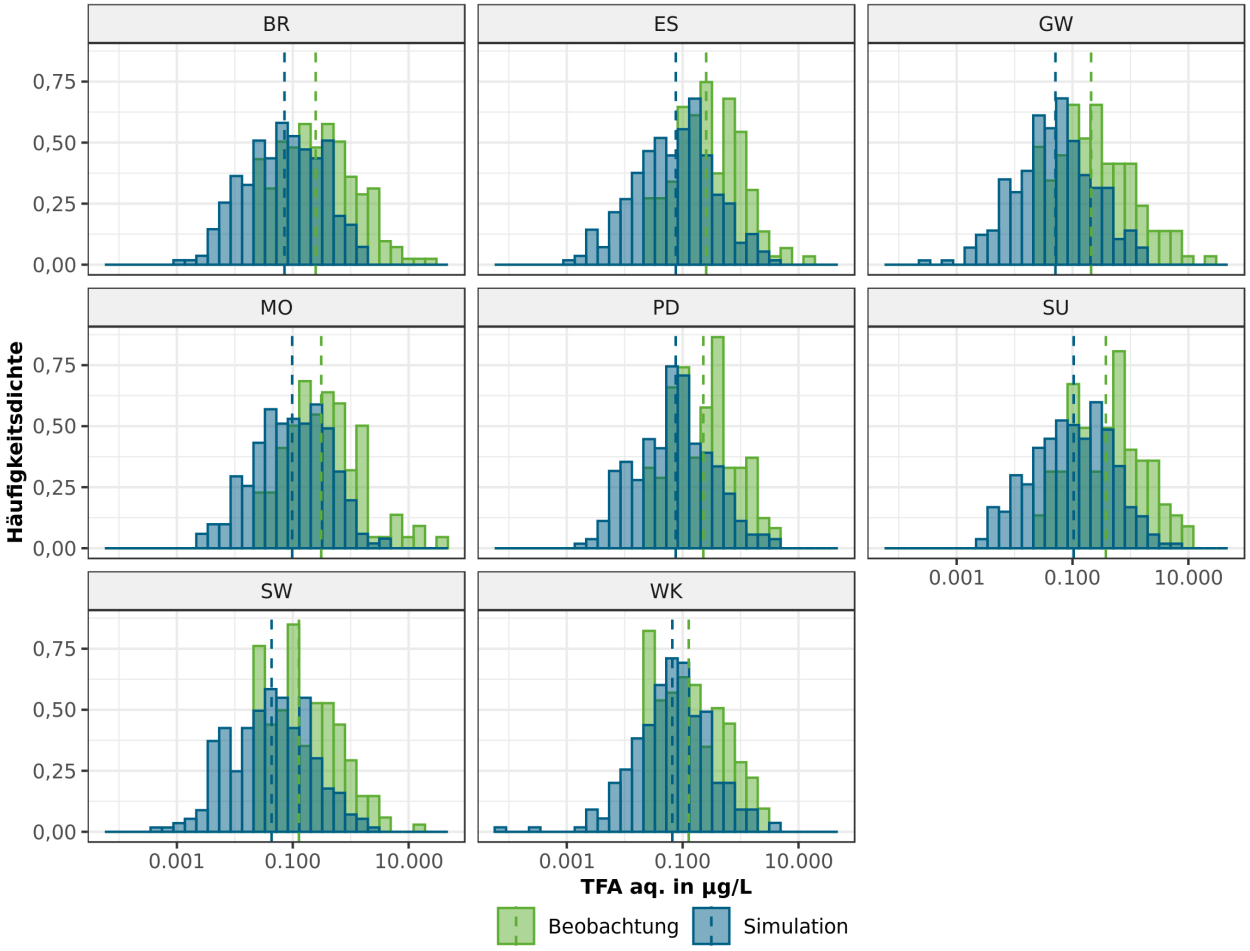
In diesem Kapitel wird zuerst der Anteil des u-HFKW-1234yf an der Deposition von TFA diskutiert und dann die TFA-Depositionen aus HFKW, die sich aus dem globalen Boxmodell ergeben. Die Summe beider Anteile wird anschließend mit den Gesamt-TFA-Depositionen verglichen, die an den DWD-Messstationen gemessen wurden.

5.2.2.1 Anteile von TFA aus dem Abbau von u-HFKW-1234yf an den Messstationen

Abbildung 36 zeigt die Häufigkeitsverteilungen der gemessenen und der aus dem u-HFKW-1234yf-Abbau berechneten TFA-Regenwasserkonzentrationen separat für alle acht DWD-Messstationen. Abbildung 37 zeigt die Häufigkeitsverteilungen der TFA-Nassdepositionsraten, die aus den gemessenen TFA-Regenwasserkonzentrationen bzw. aus dem u-HFKW-1234yf-Abbau berechnet wurden, ebenfalls separat für alle DWD-Messstationen. Die Form der Verteilungen ist an allen Stationen und für beide Parameter sehr ähnlich. Unterschiede gibt es in den Mittelwerten und Medianen (siehe auch Tabelle 40 und Tabelle 41). Daraus kann geschlossen werden, dass das Modell grundsätzlich den Prozess der atmosphärischen TFA-Deposition richtig beschreibt, diese allerdings auf einem deutlich geringeren Niveau stattfindet. In Abbildung 36 und Abbildung 37 liegen die simulierten Werte der TFA-Regenwasserkonzentrationen aus u-HFKW-1234yf und die TFA-Nassdepositionsraten stets klar unter den gemessenen Werten.

Vergleicht man die an den Stationen 2018 gemessen Niederschlagsmengen mit denen aus der Modellrechnung (Meteorologie für das Jahr 2010), ist festzustellen, dass 2018, bis auf die Ausnahme der Station Brocken, die Niederschlagsmengen 40-60 % geringer waren als in der Modellrechnung. Die kleinere Verdünnung könnte einer der Gründe für höhere TFA-Regenwasserkonzentrationen in den Messungen sein. Weniger Niederschläge ergeben aber nicht zwingend unterschiedliche TFA-Einträge, da diese hauptsächlich von der regionalen TFA-Bildung abhängig sein dürften. In einem sonnigen, trockenen Jahr könnte die TFA-Bildung sogar erhöht sein, da hier die Konzentration an OH-Radikalen in der Atmosphäre am höchsten ist. Zusammen mit einer niedrigeren Auswaschungseffizienz (weniger Niederschlagsereignisse) könnte sich allerdings wieder ein ähnlicher TFA-Eintrag ergeben wie im Modelljahr 2010. Die Vergleichbarkeit von simulierten und gemessenen Depositionsraten steht also nicht grundsätzlich in Frage.

Abbildung 36: Häufigkeitsverteilung der Tagesmittelwerte der beobachteten TFA-Regenwasserkonzentration (TFA aq. in µg/L) für die DWD-Messstationen und der simulierten. Die simulierte TFA-Regenwasserkonzentration beinhaltet nur auf TFA aus dem Abbau von u-HFKW-1234yf. Gestrichelte Linien geben die jeweiligen Medianwerte an. Die x-Achse ist logarithmisch skaliert.



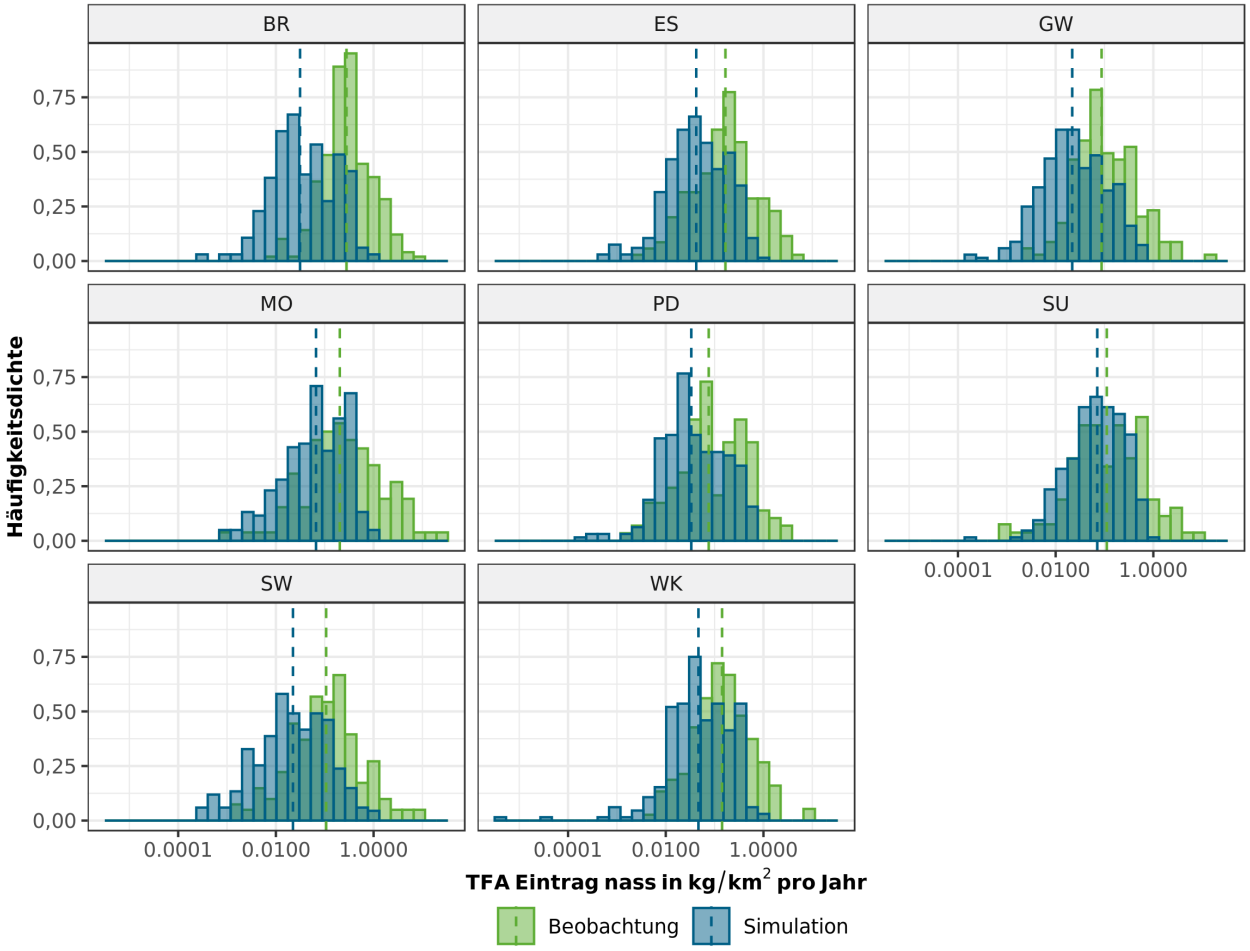
Quelle: Eigene Darstellung, Empa Zürich

Tabelle 40: Statistik der beobachteten (B) und simulierten (S) TFA-Regenwasserkonzentrationen (in µg/L). MW, Mittelwert. SD, Standardabweichung. MAD, Mittlere absolute Abweichung vom Median („Median Absolute Deviation“).

Station	MW (B)	SD (B)	MW (S)	SD (S)	Median (B)	MAD (B)	Median (S)	MAD (S)
Essen	0,69	1,66	0,18	0,27	0,26	0,27	0,07	0,09
Greifswald	0,89	2,54	0,22	0,42	0,21	0,25	0,08	0,10
München	1,30	4,20	0,15	0,28	0,31	0,34	0,05	0,06
Potsdam	0,48	0,67	0,25	0,46	0,23	0,25	0,10	0,12
Stuttgart	1,02	1,65	0,22	0,50	0,38	0,47	0,08	0,09
Schleswig	0,47	1,15	0,29	0,56	0,13	0,15	0,10	0,13
Wasserkuppe	0,34	0,49	0,13	0,25	0,13	0,15	0,04	0,05
Brocken[a]	*0,90*	*2,24*	*0,19*	*0,40*	*0,25*	*0,30*	*0,07*	*0,07*

[a] Werte für nasse und trockene Deposition.

Abbildung 37: Häufigkeitsverteilung der Tagesmittelwerte der beobachteten nassen TFA-Deposition (Eintrag in kg/km² pro Jahr) für die DWD Messstationen und der simulierten. Der simulierte TFA-Eintrag beinhaltet nur TFA aus dem atmosphärischen u-HFKW-1234yf-Abbau. Gestrichelte Linien geben die jeweiligen Medianwerte an. Die x-Achse ist logarithmisch skaliert.



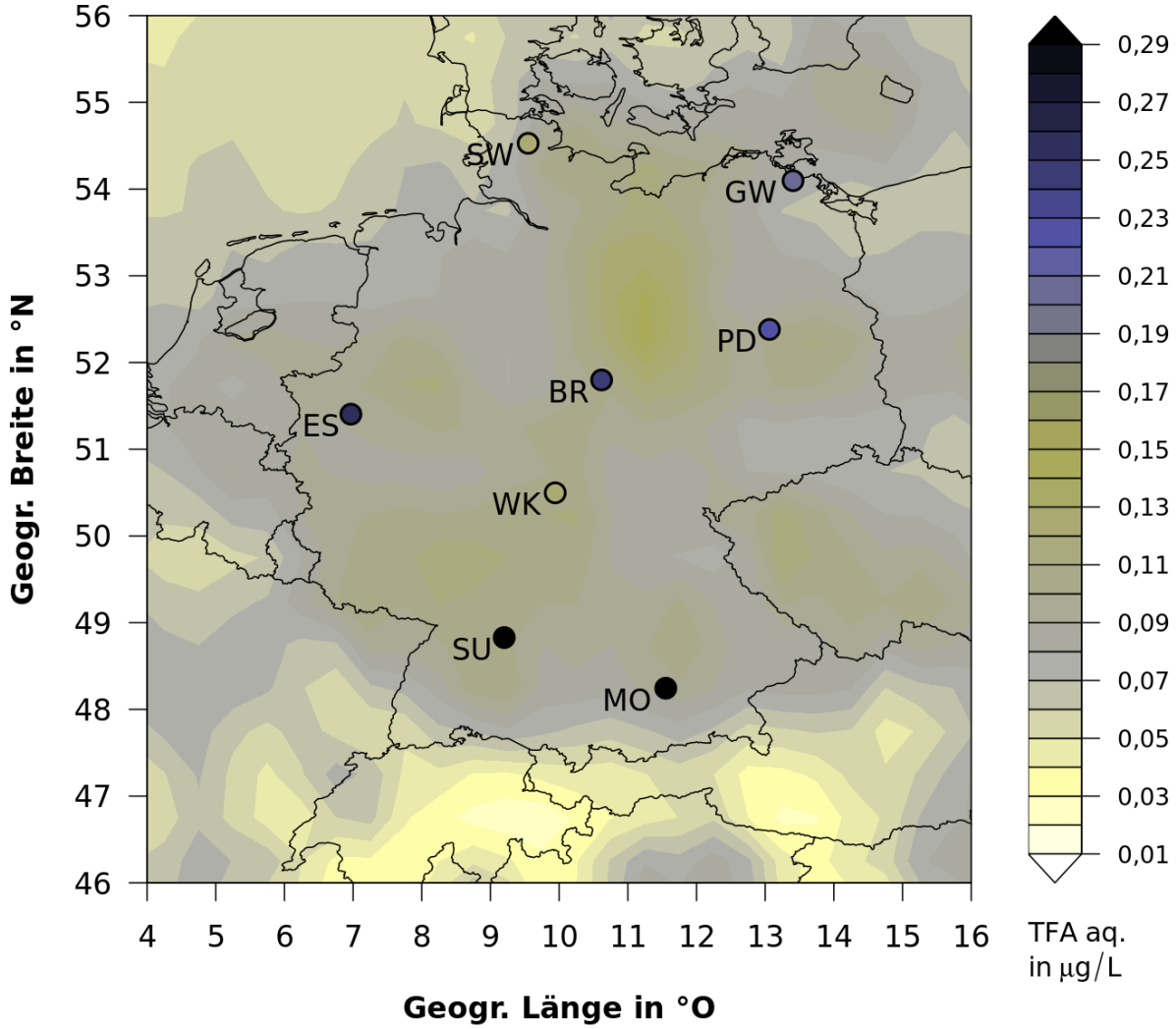
Quelle: Eigene Darstellung, Empa Zürich

5.2.2.2 Räumliche Verteilung der TFA-Regenwasserkonzentrationen und des TFA-Eintrags aus u-HFKW-1234yf

In Abbildung 38 sind die direkt an den Messstellen des DWD gemessenen und die aus dem Abbau von u-HFKW-1234yf simulierten Regenwasserkonzentrationen dargestellt. Die gemessenen TFA-Regenwasserkonzentrationen (eingefärbte Symbole) liegen deutlich höher als die für den Abbau von u-HFKW-1234yf simulierten Werte. Auch die an den Messstellen des DWD ermittelten TFA-Einträge liegen höher als die aus dem Abbau von u-HFKW-1234yf simulierten Werte (Abbildung 39).

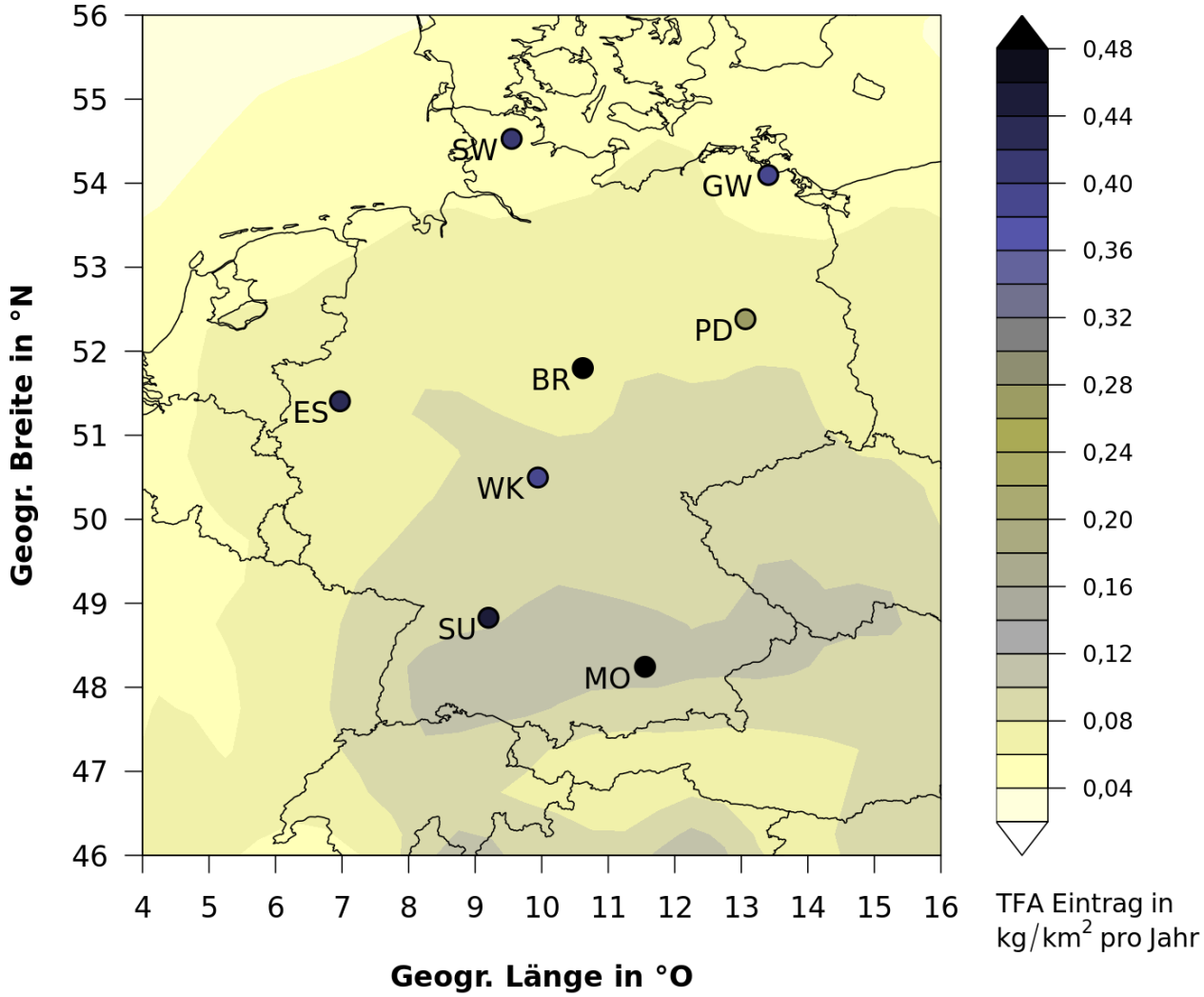
Die räumliche Verteilung der simulierten Regenwasserkonzentrationen (Abbildung 38) zeigt keine klaren Gradienten, sondern weist ein komplexeres Muster auf, gelb und grau gefärbte Bereiche für unterschiedliche Konzentrationsstufen wechseln sich ab. Die simulierten TFA-Depositionsraten aus u-HFKW-1234yf (Abbildung 39) zeigen jedoch einen klaren Nord-Süd-Gradienten, mit höheren Einträgen in Baden-Württemberg und Bayern. Das heißt, dass im Süden die höheren Niederschläge zur höheren Deposition führen.

Abbildung 38: Räumliche Verteilung der simulierten mittleren TFA-Regenwasserkonzentration (TFA aq. in µg/L) aus dem atmosphärischen u-HFKW-1234yf Abbau. Die Einfärbung der Punkte entspricht den gemessenen Jahresmedianen an den DWD Stationen (SW, Schleswig, GW, Greifswald, PD, Potsdam, BR, Brocken, ES, Essen, WK, Wasserkuppe, SU, Stuttgart, MO, München-Oberschleißheim).



Quelle: Eigene Darstellung, Empa Zürich

Abbildung 39: Räumliche Verteilung der simulierten jährlichen Summe der nassen TFA-Deposition (Eintrag in kg/km² pro Jahr) aus dem atmosphärischen u-HFKW-1234yf Abbau. Die Einfärbung der Punkte entspricht den gemessenen Jahresmedianen an den DWD-Stationen (SW, Schleswig, GW, Greifswald, PD, Potsdam, BR, Brocken, ES, Essen, WK, Wasserkuppe, SU, Stuttgart, MO, München-Oberschleißheim).



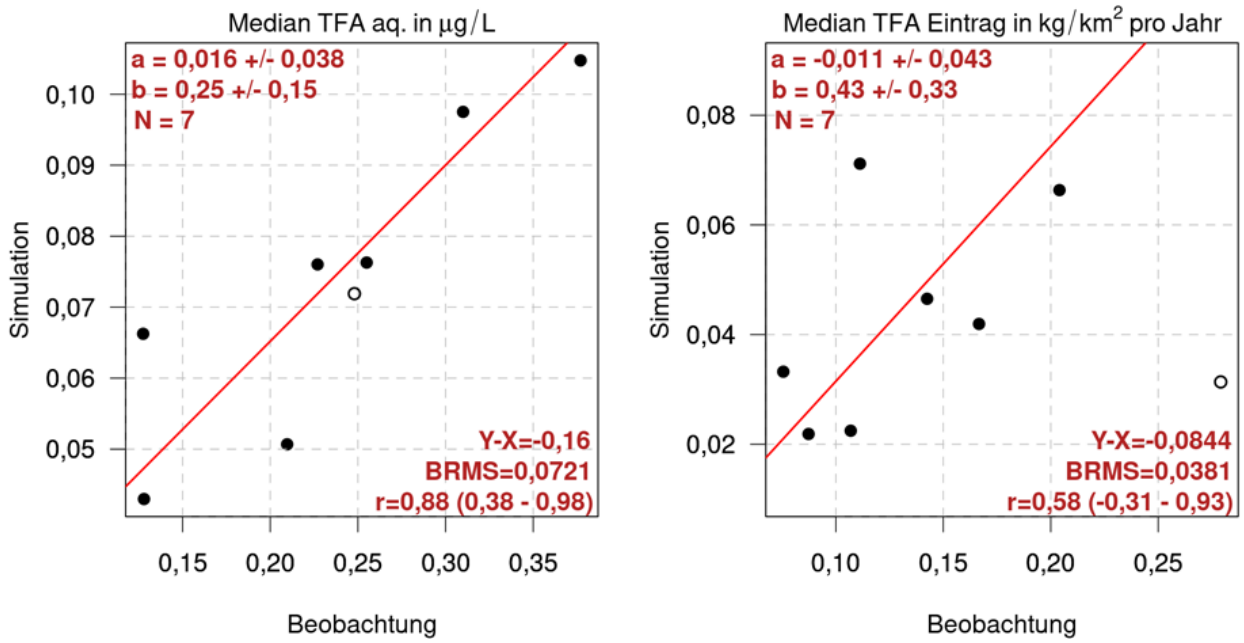
Quelle: Eigene Darstellung, Empa Zürich

5.2.2.3 Regressionsanalyse

Abbildung 40 zeigt zwei Regressionsanalysen zu den Zusammenhängen von den beobachteten und simulierten Medianen der Jahreswerte der TFA-Regenwasserkonzentration sowie der nassen TFA-Deposition an den DWD-Stationen. Mit der Analyse soll untersucht werden, in wie weit die Variabilität der gemessenen TFA Einträge durch die Beiträge aus dem u-HFKW-1234yf Abbau dominiert werden, auch wenn letztere klar grösser waren als erstere. Bestünde ein klarer Zusammenhang (räumliche Variabilität und Intensität) zwischen Beobachtung und Simulation und bliebe daher nur ein kleiner Teil der beobachteten Variabilität unerklärt, könnte der verbleibende TFA Eintrag eher aus einer großräumigen Quelle (z.B. langlebige Vorläuferstoffe) erklärt werden. Würde die Simulation die beobachtete Variabilität größtenteils nicht erklären, könnte man eher schließen, dass lokalere TFA Quellen (z.B. direkte Emissionen in die Atmosphäre oder kurzlebige Vorläuferstoffe) eine wichtige Rolle spielen.

Sowohl die TFA-Regenwasserkonzentrationen als auch die TFA-Depositionsraten weisen eine räumliche Korrelation zwischen Modell und Messung auf (letztere allerdings nicht signifikant auf dem 95 % Vertrauensniveau) (Abbildung 40). Dabei ist die simulierte räumliche Variabilität zwischen den Standorten kleiner als die gemessene (für die Regenwasserkonzentrationen um einen Faktor 4 und für die Depositionsraten um einen Faktor 2 kleiner). Das heißt, dass nur ein Teil der beobachteten Variabilität aus der Variabilität der TFA Deposition aus dem u-HFKW-1234yf Abbau stammen kann. Es kann an dieser Stelle daher nicht eindeutig geklärt werden, welche zusätzlichen Beiträge von lokaleren bzw. großräumigen Quellen stammen. Die vorhandene Korrelation zwischen Messungen und Modell legt allerdings nahe, dass das Modell die räumliche Verteilung der Deposition richtig wiedergibt, und daher TFA Quellen mit einer ähnlichen räumlichen Verteilung, wie die aus dem u-HFKW-1234yf Abbau resultierend, wichtig sind (z.B. Abbau von Vorläuferstoffen mit ähnlicher Lebensdauer wie u-HFKW-1234yf).

Abbildung 40: Regressionsanalyse zwischen den beobachteten und simulierten Medianen der Jahreswerte (links) der TFA-Regenwasserkonzentration (TFA aq. in µg/L) und (rechts) der nassen TFA-Deposition (Eintrag in kg/km² pro Jahr) an den DWD-Stationen. Die Station BR (offener Kreis) wurde für die Regressionsanalyse nicht herangezogen. a, Achsenabschnitt. b, Steigung der linearen Regression. N, Anzahl Punkte. Y-X, Mittlere Differenz. BRMS, Bias-korrigierte mittlere quadratische Abweichung. r, Korrelationskoeffizient mit 95 % Vertrauensintervall.



Quelle: Eigene Darstellung, Empa Zürich

5.2.2.4 TFA-Beitrag aus dem atmosphärischen Abbau von HFCKW und HFKW

Zur Berechnung des TFA-Beitrags aus dem atmosphärischen Abbau von HFCKW und HFKW wurde das in Kapitel 5.2.1.1 eingeführte Boxmodell mit den folgenden Parametern für 2018 berechnet: Die atmosphärischen Konzentrationen der wichtigsten TFA-Quellen (HFKW-134a und HFCKW-124) betrugen im Jahresmittel 118 ppt und 1 ppt, wie an der Station Jungfraujoch gemessen. Weiterhin wurden die HFKW-245fa, HFKW-143a, HFKW-365mfc, HFKW-227ea und HFCKW-123 mit Konzentrationen von 3,35 ppt, 24,6 ppt, 1,28 ppt, 1,65 ppt und 0,1 ppt berücksichtigt. Für die TFA-Ausbeute beim HFKW-134a-Abbau wurde ein Wert von 15 %[180] angenommen (Wallington et al. 1996), der kleiner ist als der von Kotamarthi et al. (1998) verwendete von 33 %. Für alle anderen Substanzen wurden die Werte aus Tabelle 14 angewandt. Die Boxmodellrechnung ergab in diesem Fall eine jährliche Depositionsrate von 0,062 kg/km^2 pro Jahr.

Dabei liegt der von HFKW-134a verursachte TFA-Anteil bei 77 %. Dieser hohe TFA-Anteil aus HFKW-134a steht im Kontrast zu den Modellrechnungen von Kotamarthi et al. (1998), in denen größere Anteile aus HFCKW-123 und HFCKW-124 berechnet wurden. Diese Kältemittel kamen allerdings niemals in den hohen Mengen auf den Markt, wie man sie in den 1990er Jahren prognostiziert hatte. Der starke Anstieg von HFKW-134a in der Atmosphäre ist in Abbildung A 11 im Anhang A.11 gut ersichtlich.

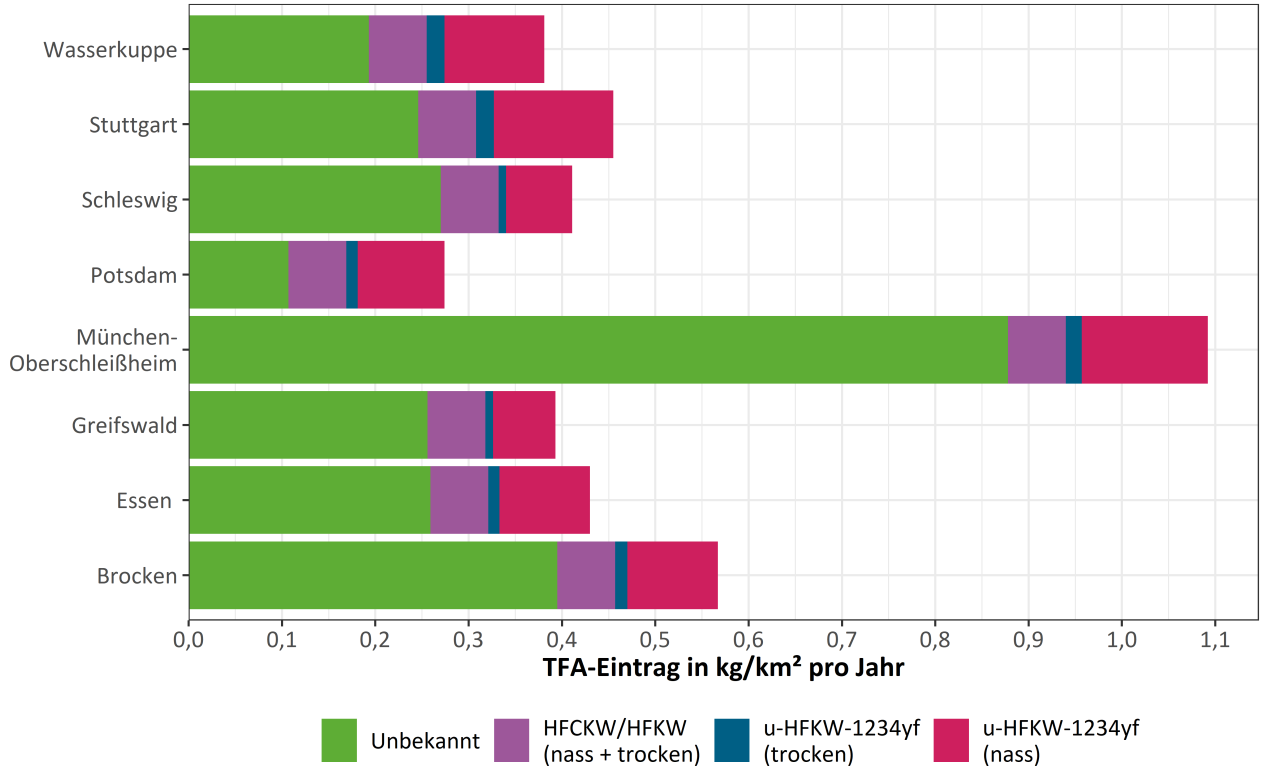
Aus den simulierten TFA-Depositionsraten des u-HFKW-1234yf- und HFCKW/HFKW-Abbaus lassen sich deren Beiträge zu den gemessenen Depositionsraten berechnen. Abbildung 41, sowie Tabelle 40 und Tabelle 41 fassen die berechneten Beiträge aus HFCKW-123, HFCKW-124, HFKW-134a, HFKW-245fa, HFKW-143a, HFKW-365mfc, HFKW-227ea und u-HFKW-1234yf zusammen. An allen Messstandorten liegt der Anteil der durch die Simulation aus den Kältemitteln erklärbaren jährlichen TFA-Depositionsrate unter 50 % der gemessenen TFA-Werte. Ausnahme bildet die Station Potsdam mit 61% erklärbarem Anteil, die aber durch sehr geringe Niederschläge die kleinste gemessene Depositionsrate aller acht Stationen aufweist.

In diese Rechnung sind zusätzlich zur explizit simulierten nassen Deposition aus dem u-HFKW-1234yf-Abbau auch die Beiträge aus der trockenen Deposition herangezogen worden, obwohl diese in den TFA-Regenwassermessungen weitgehend nicht erfasst worden sein sollten. Für die explizit aufgeteilten Beiträge aus dem u-HFKW-1234yf-Abbau lässt sich allerdings auch erkennen, dass der Beitrag der trockenen Deposition zur gesamten Deposition lediglich ca. 12 % ausmacht (Tabelle 41).

Die beobachteten TFA-Depositionsraten und Regenwasserkonzentrationen lassen sich nicht allein aus den atmosphärischen Abbauprozessen der behandelten halogenierten Gase erklären. Weitere Substanzen und Prozesse scheinen einen Beitrag zu liefern. Allerdings bleibt diese Aussage aufgrund der vereinfachten Modellrechnungen mit erheblichen Unsicherheiten behaftet.

[180] Den Wert von 15 % TFA-Ausbeute bei HFKW-R134a legten Kotamarthi et al. (1989) in ihrer Auswertung bereits nahe.

Abbildung 41: Geschätzte Beiträge zur beobachteten nassen TFA-Deposition an den DWD-Messstationen (Kapitel 4) aus dem atmosphärischen HFKW-Abbau (Summe aus nasser und trockener Deposition), u-HFKW-1234yf-Abbau (nasse und trockene Deposition) und nicht erklärter Anteil (unbekannt). An der Station Brocken sind die Beiträge an der beobachteten nassen und trockenen TFA-Deposition gezeigt.



Quelle: Eigene Darstellung, Empa Zürich

Tabelle 41: Statistik der beobachteten (B) und simulierten (S) nassen und trockenen TFA-Depositionsraten (in kg/km² pro Jahr). MW, Mittelwert. SD, Standardabweichung. Die Angaben in Klammern für den unbekannten Anteil geben die Unsicherheit aufgrund der simulierten u-HFKW-1234yf-Deposition. u-HFKW ist u-HFKW-1234yf, HFKW ist HFCKW/HFKW.

Station	MW nass (B)	SD nass (B)	MW nass u-HFKW (S)	SD nass u-HFKW (S)	MW trocken u-HFKW (S)	MW HFKW[a] (S)	Unbekannt[b] (Unsicherheit)
Essen	0,430	0,749	0,097	0,128	0,012	0,062	60 % (48 - 73 %)
Greifswald	0,393	1,573	0,067	0,107	0,008	0,062	65 % (56 - 75 %)
München	1,092	2,692	0,135	0,165	0,017	0,062	80 % (73 - 87 %)
Potsdam	0,274	0,463	0,093	0,128	0,012	0,062	39 % (20 - 58 %)
Stuttgart	0,455	0,964	0,128	0,143	0,019	0,062	54 % (38 - 70 %)
Schleswig	0,411	1,082	0,071	0,140	0,008	0,062	66 % (56 - 75 %)
Wasserkuppe	0,381	1,004	0,107	0,139	0,019	0,062	51 % (34 - 67 %)
Brocken	*0,567*[c]	*0,910*[c]	*0,097*	*0,137*	*0,013*	*0,062*	*70 % (60 - 79 %)*

[a] HFKW-Gesamtdeposition (nass und trocken)

[b] (MW nass (B) - MW nass u-HFKW (S) - MW trocken u-HFKW (S) - MW HFKW (S)) / MW nass (B)

[c] nasse + trockene Deposition

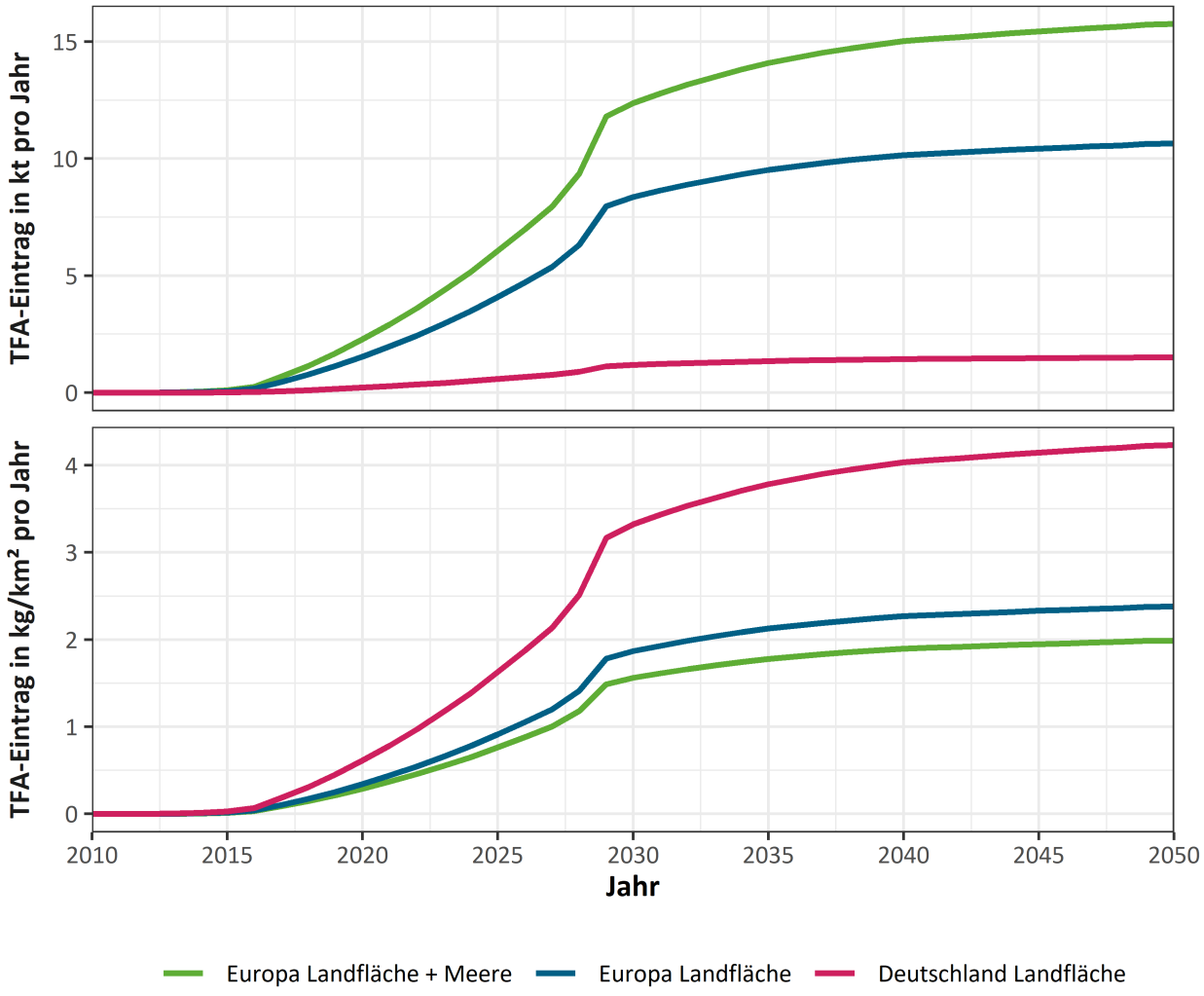
5.2.2.5 Zukünftige TFA-Depositionsraten in Deutschland und Europa

Mithilfe der in Kapitel 3.4 projizierten zukünftigen HFKW- und u-HFKW-Emissionen soll hier eine Abschätzung des zukünftigen TFA-Eintrags aus deren atmosphärischem Abbau gegeben werden. Wie aus Tabelle 26 ersichtlich, wird von den u-HFKW hauptsächlich u-HFKW-1234yf zur TFA-Produktion beitragen (98 %). Daher wurden erneut die Modellrechnungen von Henne et al. (2012) herangezogen und die dort ermittelten Depositionsraten (nasse und trockene) entsprechend der zu erwartenden u-HFKW-1234yf-Emissionen skaliert. Dabei wurde die totale deponierte TFA-Menge für drei Regionen ermittelt: Deutschland, die Landfläche Europas (EU-28+) und die geographische Region, welche die europäischen Staaten und angrenzende Meere einschließt (West-Ost-Ausdehnung: -10,0 bis 30,0 °Ost; Süd-Nord-Ausdehnung: 35,0 bis 65,0 °Nord). Die resultierenden Zeitreihen sind in Abbildung 42 dargestellt. Ein Vergleich zwischen dieser Abbildung und den in Tabelle 26 und Tabelle 27 aufgeführten TFA-Produktionsmengen zeigt, dass nur ein Teil der aus europäischen u-HFKW-1234yf-Emissionen produzierten TFA-Menge auch wieder in Europa deponiert wird (33 % für EU und umliegende Meere und 23 % für die EU-Landfläche). Dies wurde bereits in Henne et al. (2012) befunden. Außerdem wurde dort der Einfluss nordamerikanischer u-HFKW-1234yf-Emissionen auf die TFA-Deposition in Europa untersucht. Der Anteil dieser importierten TFA-Menge war vergleichsweise klein, so dass TFA aus europäischen u-HFKW-1234yf-Emissionen den Großteil der in Europa deponierten TFA-Menge ausmachen dürfte.

Ebenfalls in Abbildung 42 dargestellt sind die zu erwartenden mittleren TFA-Depositionsraten für die drei Regionen. Deutschland weist dabei deutlich höhere Werte als der europäische Durchschnitt auf und es muss hier mit mittleren TFA-Depositionsraten von ca. 4 kg/km² pro Jahr bis Mitte des Jahrhunderts gerechnet werden. Im Vergleich zu den in dieser Studie gemessenen mittleren Depositionsraten wäre dies ein Zuwachs um einen Faktor 10. Im europäischen Durchschnitt kann eine mittlere TFA-Depositionsrate von 2,5 kg/km² pro Jahr bis 2050 erwartet werden.

HFKW-Konzentrationen in der Atmosphäre werden weiterhin zunehmen. Allerdings wird dieser Anstieg stark von den globalen Emissionen abhängig sein und lässt sich daher nicht allein aus den Emissionsabschätzungen für Europa in Kapitel 3.4 errechnen. Ginge man davon aus, dass sich die atmosphärischen HFKW-Konzentrationen in den nächsten 30 Jahren um einen Faktor 4 bis 5 erhöhen würden (dies ergibt sich aus Abbildung 2-1 in WMO (2018) für den erwarteten Strahlungsantrieb durch HFKW und der Annahme, dass deren relativen Beiträge ähnlich bleiben), ergäben sich daraus in Mitteleuropa TFA-Depositionsraten von 0,25 bis 0,31 kg/km² pro Jahr (Berechnung analog zu Kapitel 0). Die zu erwartende TFA-Deposition aus dem atmosphärischen Abbau der HFKW würde damit knapp eine Größenordnung kleiner ausfallen als die aus dem u-HFKW-1234yf-Abbau.

Abbildung 42: Abgeschätzte zukünftige TFA-Deposition (Eintrag in Kilotonnen pro Jahr) (oben) bzw. TFA-Depositionsraten (Eintrag in kg/km² pro Jahr) (unten) aus dem atmosphärischen Abbau von u-HFKW-1234yf für Europa (EU-28 + Norwegen, Schweiz und Türkei) mit umliegenden Meeren (Europa Landfläche + Meere), die Landfläche Europas (Europa Landfläche) und von Deutschland (Deutschland Landfläche), basierend auf den Projektionen unter dem „u-HFKW- und u-HFCKW-Maximalszenario“ (Kapitel 3).



Quelle: Eigene Darstellung, Empa Zürich

5.3 Aufteilung der u-HFKW und u-HFCKW Beobachtungen nach Luftmassenherkunft am Taunus Observatorium

Im vorangegangenen Kapitel wurden die gemessenen Konzentrationen von u-HFKW-1234yf an den AGAGE-Messstationen am Jungfraujoch in den Schweizer Alpen und Mace Head in Irland, sowie Dübendorf in der Nähe von Zürich und am Taunus Observatorium auf dem Kleinen Feldberg in der Nähe von Frankfurt am Main als Vergleich herangezogen um zukünftige Depositionsraten von TFA in Europa zu berechnen. Während der langlebige HFKW-134a auf der gesamten Nordhalbkugel in vergleichbarer Konzentration vorliegt (Abbildung A 11 in Anhang A.11), können die deutlich kurzlebigeren u-HFKW und u-HFCKW regionale Variationen aufweisen.

Um zu überprüfen, ob u-HFKW-1234yf und u-HFKW-1234ze in der Nähe der Regenwassermessstationen ähnliche Konzentrationen aufweisen wie in der Schweiz bzw. Irland, wurden Daten für den Zeitraum von Mai 2018 bis Mai 2019 verglichen. Für u-HFCKW-1233zd war die Datengrundlage für eine Analyse nicht ausreichend. Zusätzlich wurde in diesem Zeitraum für die am Taunus Observatorium gemessenen Konzentrationen von u-HFKW-1234yf, u-HFKW1234ze und u-HFCKW-1233zd ermittelt, aus welchen räumlichen Sektoren die entsprechenden Emissionen stammten.

5.3.1 Methodik

Das Taunus Observatorium befindet sich auf dem Gipfel des kleinen Feldberges, ca. 20 km nordwestlich von Frankfurt auf einer Höhe von 825 m. An der Station können teilweise atmosphärische Hintergrundkonzentrationen gemessen werden, teilweise aber auch Luftmassen mit anthropogenen Einflüssen (Schuck et al. 2018). Hierdurch sind die Messungen sehr gut geeignet, um den Einfluss regionaler Emissionen verschiedenster Gase abzuschätzen.

Am Taunus Observatorium werden regelmäßig automatisierte Luftprobenmessungen mit einem Gaschromatographie-Massenspektrometrie- (GC-MS-) System durchgeführt. Hierbei wird als Massenspektrometer ein Flugzeitmassenspektrometer (H-TOF, Tofwerk, Thun, Schweiz) eingesetzt. Um ausreichende Nachweisgrenzen zu erreichen, werden die kondensierbaren Bestandteile aus 500 mL Luft auf einer Probenschleife ausgefroren und dann in den Gaschromatographen desorbiert. Die Trennung erfolgt auf einer GasPro-Säule. Der generelle Aufbau und die Charakterisierung des GC-MS-Systems und der Probenanreicherung sind in Obersteiner et al. (2016a) und Obersteiner et al. (2016b) beschrieben.

Die Mischungsverhältnisse von u-HFKW-1234yf und u-HFKW-1234ze wurden am Taunus Observatorium mit dem oben skizzierten System von Mai 2018 bis Mai 2019 ermittelt. Für u-HFCKW-1233zd wurden Konzentrationen nur in der Zeit von März bis Mai 2019 erhoben, wobei die Datenerhebung lückenhaft war. Für den Zeitraum Mai 2018 bis März 2019 konnte nur bestimmt werden, ob u-HFCKW-1233zd vorhanden ist, es fand jedoch keine Quantifizierung statt. Alle Messungen wurden gegen einen Standard durchgeführt, der von der Empa (M. Vollmer, private Mitteilung) kalibriert wurde. Die Kalibrationsskalen sind somit identisch zu denen der Empa.

Die Häufigkeitsverteilung der u-HFKW und u-HFCKW-Messungen der Universität Frankfurt an der Station Taunus Observatorium am Kleinen Feldberg wurde in Abhängigkeit von der Luftmassenherkunft untersucht. Hierzu wurden Rückwärtstrajektorien für die letzten fünf Tage vor der Messung am Kleinen Feldberg mit Hilfe des HYSPLIT-Modells[181] gerechnet. Die Luftmassen wurden in vier verschiedene Trajektorienklassen aufgeteilt. Diese Sektoren sind in Abbildung 44 dargestellt. Wenn eine Luftmasse mindestens 50 % der Zeit in einem Sektor verbleibt, wird sie diesem zugeordnet. Luftmassen, die weniger als 50 % in einem der Sektoren anzutreffen sind, werden als unklassifiziert eingeteilt.

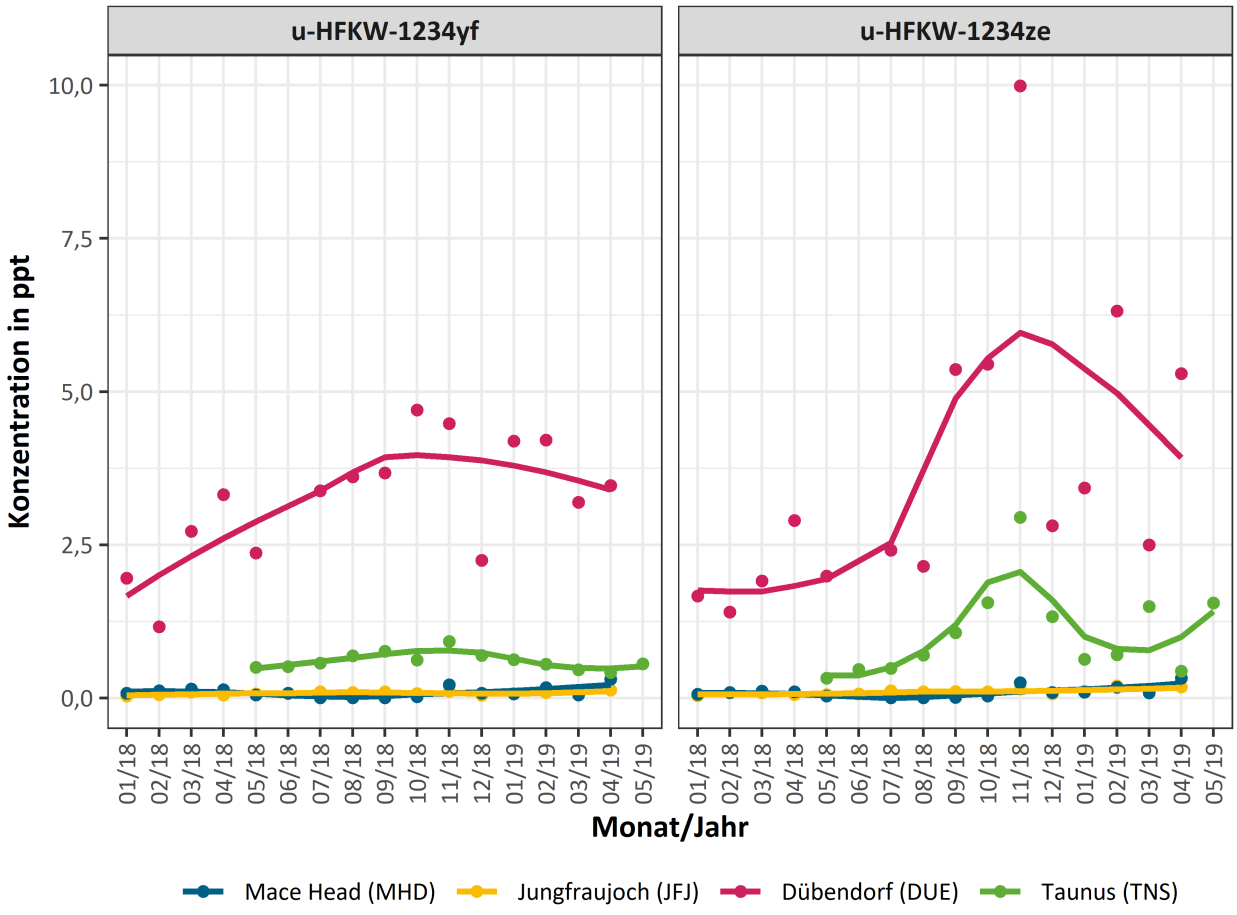
[181] https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php (letzter Zugriff: 28.04.2020)

5.3.2 Ergebnisse

Die gemessenen Konzentrationen von u-HFKW-1234yf und u-HFKW-1234ze am Kleinen Feldberg in Deutschland wurden mit denen der Messstationen in Dübendorf und Jungfraujoch in der Schweiz sowie Mace Head in Irland für den gleichen Zeitraum verglichen. Die beiden u-HFKW wurden am Kleinen Feldberg im Mittel in höheren Konzentrationen gemessen als in Mace Head und am Jungfraujoch. Dübendorf wies über den gesamten Zeitraum die höchsten Konzentrationen auf (Abbildung 43). Die besondere Lage der Station Dübendorf wurde bereits in Kapitel 5.2.1.1 erläutert.

Die Stationen Mace Head und Jungfraujoch sind emissionsferner gelegen, während die Station am Kleinen Feldberg im Dreieck der Regenwasser-Messstationen Stuttgart, Essen und Wasserkuppe liegt. Auffällig ist, dass die Konzentration von u-HFKW-1234ze in der Atmosphäre besonders im November 2018 an allen Stationen stark anstieg und deutlich höher lag als die Konzentration von u-HFKW-1234yf für den gleichen Monat. Bekannte Quellen für u-HFKW-1234ze in Europa sind die Freisetzung als Treibmittel in Aerosolen und die Herstellung und Nutzung von XPS-Schaum. Ohne weitere Informationen kann die Herkunft von u-HFKW-1234ze nicht eindeutig bestimmt werden.

Abbildung 43: Konzentration von u-HFKW-1234yf (links) und u-HFKW-1234ze (rechts) an vier verschiedenen Standorten in Europa (Mace Head in Irland, Jungfraujoch und Dübendorf in der Schweiz und Taunus Observatorium in Deutschland) von Januar 2018 (01/18) bis Mai 2019 (05/19). Gezeigt sind Messpunkte und LOESS- (engl. „locally estimated scatterplot smoothing“) Regressionskurven der gemessenen Konzentrationen.

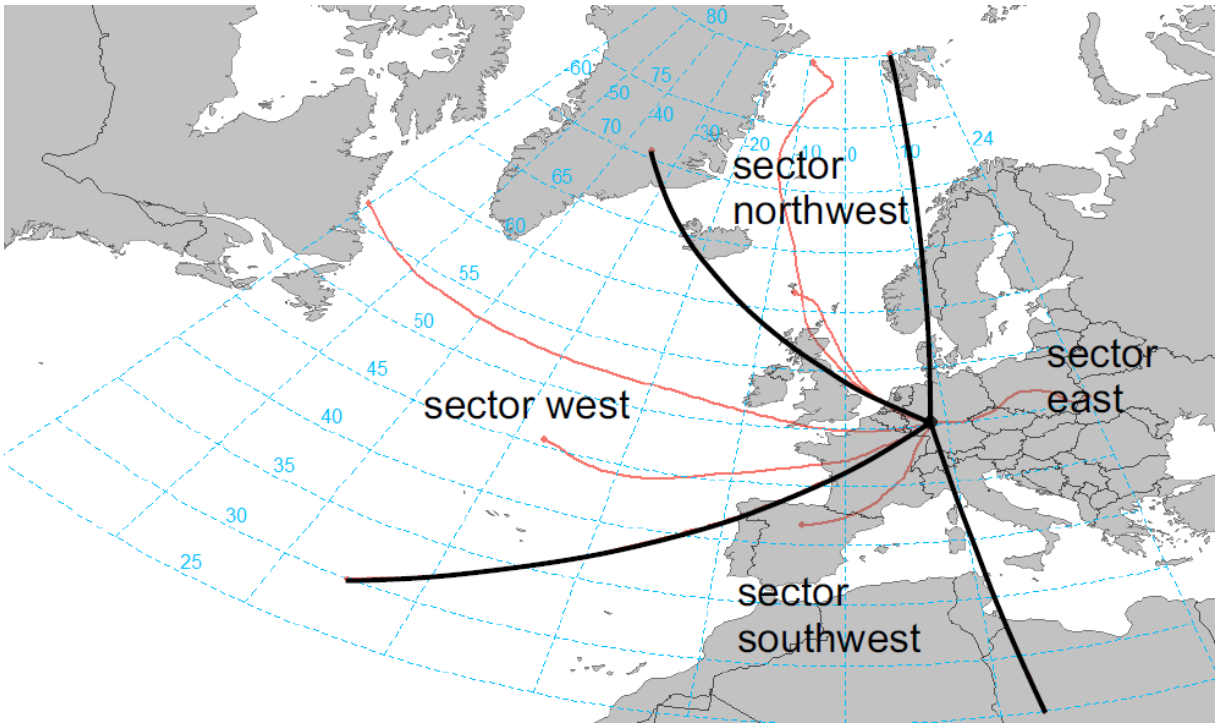


Quelle: Daten von Empa Zürich und Apl.-Prof. Dr. Andreas Engel (Goethe-Universität Frankfurt), eigene Darstellung, Öko-Recherche

Die prozentuale Wahrscheinlichkeit u-HFKW-1234yf, u-HFKW-1234ze und u-HFCKW-1233zd am Taunus Observatorium zu beobachten, ist als Funktion des Luftmassensektors in Tabelle 42 aufgelistet und in Abbildung 44 grafisch dargestellt.

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung in Tabelle 42 zeigt, dass bei Luftmassen, die ihren Ursprung südwestlich des Taunusobservatorium haben, die Wahrscheinlichkeit u-HFKW und u-HFCKW zu beobachten für alle drei untersuchten Substanzen am höchsten ist. Dies ist der Sektor in dem sich u.a. Teile des Rhein-Main Gebiets, Mittel- bis Südfrankreich und Spanien befinden. Allerdings sind die Wahrscheinlichkeiten für die anderen Sektoren nicht wesentlich geringer. Es kann daher festgestellt werden, dass u-HFKW und u-HFCKW in allen am Taunusobservatorium beobachteten Luftmassen mit Wahrscheinlichkeiten von 50 % oder mehr nachgewiesen werden können.

Abbildung 44: Einteilung der Luftmassensektoren für die Trajektorienklassifizierung an der Station Taunus Observatorium am Kleinen Feldberg der Universität Frankfurt. Die Trajektorienklassen (Sektoren) sind mit schwarzen Linien abgetrennt. Die roten Linien zeigen die Rückwärtstrajektorien von u-HFKW-1234yf, u-HFKW-1234ze und u-HFCKW-1233zd für die letzten fünf Tage seit der Messung am Kleinen Feldberg. sector east, Sektor Ost. sector southwest, Sektor Südwest. sector west, Sektor West. sector northwest, Sektor Nordwest.



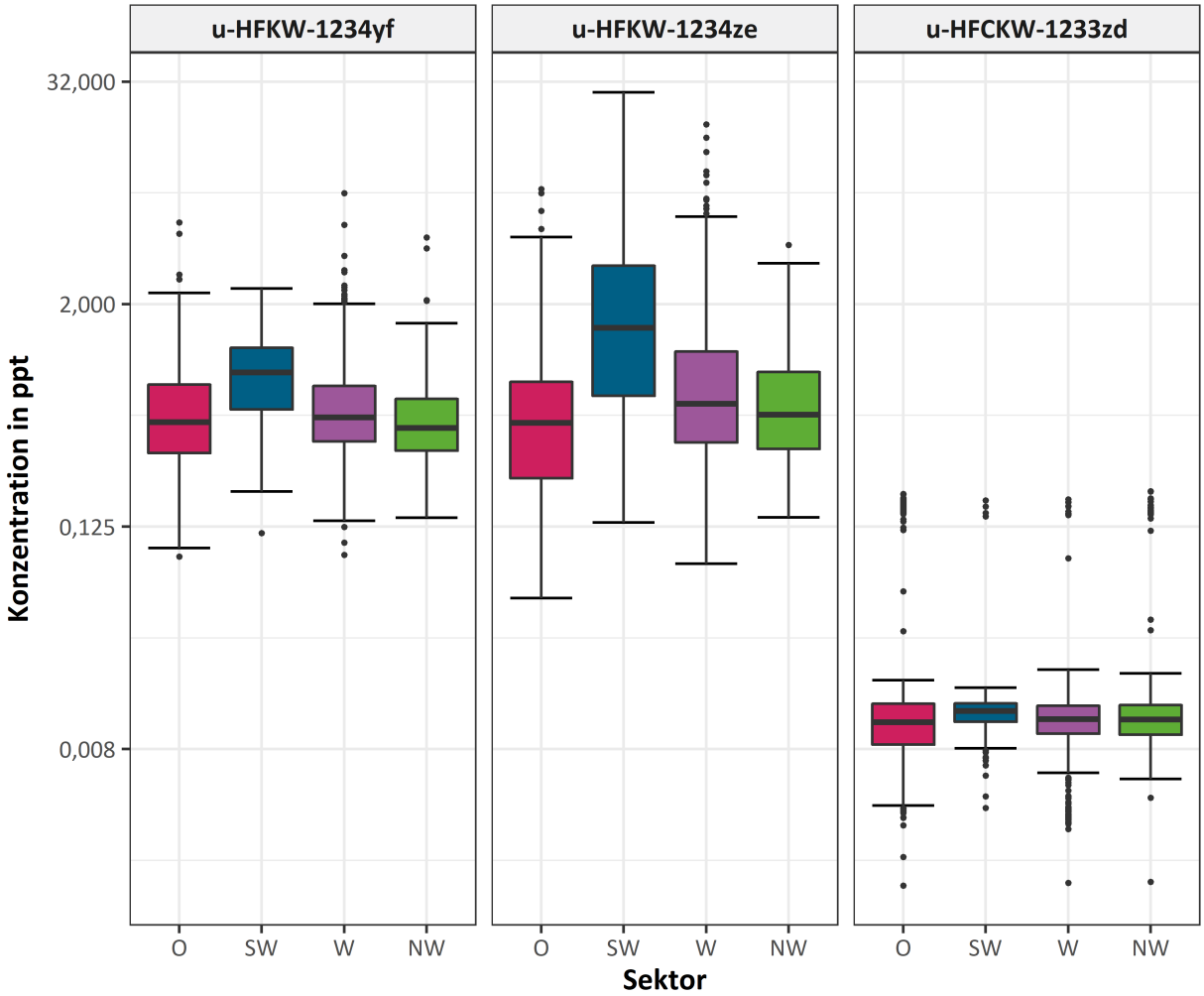
Quelle: Eigene Darstellung, Apl.-Prof. Dr. Andreas Engel (Goethe-Universität Frankfurt)

Tabelle 42: Prozentuale Wahrscheinlichkeit, u-HFKW und u-HFCKW am Taunus Observatorium zu beobachten als Funktion des Luftmassensektors.

Sektor	u-HFKW-1234yf	u-HFKW-1234ze	u-HFCKW-1233zd
Unklassifiziert	79 %	70 %	67 %
Ost	73 %	54 %	76 %
Südwest	88 %	70 %	83 %
West	76 %	63 %	76 %
Nordwest	67 %	48 %	69 %
Gesamt	**75 %**	**60 %**	**75 %**

In einer weiteren Untersuchung wurden die beobachteten Konzentrationsverteilungen für die unterschiedlichen geographischen Sektoren betrachtet. Diese sind in Abbildung 45 dargestellt. Hier zeigen sich für u-HFKW-1234yf, u-HFKW-1234ze und u-HFCKW-1233zd auch die höchsten Konzentrationen für Luftmassen, die ihren Ursprung im Südwesten des Taunusobservatoriums haben.

Abbildung 45: Konzentrationsverteilung der am Taunusobservatorium gemessenen u-HFKW und u-HFCKW aus Luftmassen mit verschiedenem Ursprung in der Zeit von Mai 2018 bis Mai 2019. O, Ost. SW, Südwest. W, West. NW, Nordwest. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert.



Quelle: Daten von Apl.-Prof. Dr. Andreas Engel (Goethe-Universität Frankfurt), eigene Darstellung, Öko-Recherche

Am Taunusobservatorium lagen die Konzentrationen für alle drei untersuchten Stoffe u-HFKW-1234yf, u-HFKW-1234ze und u-HFCKW-1233zd in mehr als 50 % der Fälle über der Nachweisgrenze. Besonders häufig und hoch sind die Werte, wenn eine Südwest-Anströmung vorliegt, die Luftmassen also aus dem Raum des Rhein-Main-Gebiets oder Teilen Frankreichs und Spaniens kommen. Allerdings werden auch bei anderer Luftmassenherkunft häufig u-HFKW und u-HFCKW beobachtet.

Da in Europa keine u-HFKW bzw. u-HFCKW hergestellt werden (siehe Kapitel 2.4.2), kann die Produktion der Stoffe selbst als Quelle der Emissionen ausgeschlossen werden. Es verbleiben die Emissionen aus der Herstellung, Erstbefüllung, Nutzung und Zerstörung u-HFKW- und u-HFCKW-haltiger Produkte. Für u-HFKW-1234yf stammen die Emissionen mit hoher Wahrscheinlichkeit aus der Erstbefüllung und Nutzung von Pkw-Klimaanlagen, während u-HFKW-1234ze(E) maßgeblich als Treibgas bei der Erstbefüllung in XPS-Schaum und der Verwendung von Aerosolen emittiert (siehe Kapitel 2.5). Die kleinsten Konzentrationen wurden am Taunus Observatorium für den u-HFCKW-1233zd(E) gemessen. Dies ist vergleichbar mit Dübendorf, wo die mittlere Konzentration von u-HFCKW-1233zd(E) mit 0,254 ppt ebenfalls vergleichsweise klein war. Insgesamt zeigen alle drei u-HFKW bzw. u-HFCKW in den letzten Jahren einen deutlichen Anstieg in der Atmosphäre. Die Konzentrationen zeigen durch die Konzentration von OH-Radikalen in der Atmosphäre bedingte saisonale Schwankungen mit höheren Konzentrationen im Winter (Reimann et al. 2019).

5.4 Vergleich der Trifluoracetat-Regenwassermessungen mit der Literatur

Die genaue Einzelanalyse aller Regenereignisse für die Zeit von Februar 2018 bis Januar 2019[182] ergab eine mittlere niederschlagsgewichtete Konzentration von Trifluoracetat im Niederschlag in Deutschland von 0,335 µg/L (Tabelle 43). Der jährliche Gesamt-Trifluoracetat-Eintrag belief sich in diesem Zeitraum auf 190 g/km^2.[183] Dies entspricht einem Eintrag an Trifluoressigsäure (TFA) von 192 g/km^2.[184] Die nicht-niederschlagsgewichtete Konzentration der Einzelproben im Zeitraum Februar 2018 bis Januar 2019 lag mit 0,703 µg/L dagegen deutlich höher, woraus sich ein höherer Eintrag von 398 g/km^2 ergibt.

Die Monatsmischproben ergaben für die Zeiträume Februar 2018 bis Januar 2019 eine Konzentration von 0,330 µg/L und für Februar 2019 bis Januar 2020 von 0,398 µg/L. Dies entspricht einem Trifluoracetat-Eintrag von 187 g/km^2 bzw. 276 g/km^2. Betrachtet man nur die Sommermonate Mai bis September, ergeben sich für das Jahr 2018 und das Jahr 2019 niederschlagsgewichtete Trifluoracetat-Konzentrationen von 0,580 µg/L und 0,674 µg/L sowie Trifluoracetat-Einträge von 131 g/km^2 und 214 g/km^2.

In der Literatur finden sich Studien, die Trifluoracetat bzw. TFA in Regenwasser in verschiedenen Ländern ermittelt haben (für eine Übersicht siehe Wang et al. (2014) und die „Supporting Information" in Pickard et al. (2020)[185]). Diesen Studien ist gemein, dass sie in der Regel nur Teile eines Jahres an vereinzelten Standorten abdecken. Für Europa und angrenzende Regionen ist die Anzahl der verfügbaren

---

182 Für die sieben Stationen (ohne die Station Brocken) wurden Einzelanalysen für den Zeitraum Februar 2018 bis Januar 2019 durchgeführt mit Ausnahme der Station Stuttgart, für die es keine Daten für Februar 2018 gab.

183 Analog zu Berg et al. (2000) wurde der Gesamt-Trifluoracetat-Eintrag berechnet indem die mittlere Trifluoracetat -Konzentration (0,335 µg/L = 0,000335 g/m^3) mit dem Gesamtniederschlag in Deutschland von Februar 2018 bis Januar 2019 (566,4 mm = 203*10^9 m^3/Jahr, DWD (2020)) multipliziert und dann durch die Fläche Deutschlands (357.582 km^2) geteilt wurde.

184 Die molare Masse von TFA beträgt 114,023 g/mol, die des Trifluoracetat dagegen 113,015 g/mol, da es ein Wasserstoffmolekül weniger trägt. 190 g Trifluoracetat entsprechen daher 114,023 g/mol / 113,015 g/mol * 190 g = 192 g.

185 Pickard et al. (2020) geben in Table S9 für Guangzhou, China mit Bezug auf Chen et al. (2019) jährliche TFA-Einträge von 43,8 bis 5.480 µg/L an. Dies ist jedoch nicht korrekt, da Chen et al. (2019) einerseits Trifluoracetat und andererseits nur

Studien überschaubar (Tabelle 43). Während im Regenwassermessprogramm in Kapitel 4 Trifluoracetat gemessen wird, trifft das nicht auf alle anderen Studien zu. In einigen Studien wird die Konzentration und der Eintrag von TFA erhoben. Da eine Umrechnung von TFA-Konzentrationen in Trifluoracetat-Konzentrationen bzw. Trifluoracetat-Mengen fehleranfällig sein kann und die Abweichung aufgrund der sehr ähnlichen molaren Masse gering ist (<1 %), wird im Folgenden darauf verzichtet und angegeben, worauf sich die Messwerte der Studien beziehen. Wie die Ergebnisse in Kapitel 4.5.1 zeigen, weisen Konzentration und Eintrag für Trifluoracetat einen starken Jahresgang auf. Zudem spielt die Menge des Niederschlags in einem Jahr eine wichtige Rolle hinsichtlich der Eintragsmengen. Es muss daher beim Vergleich mit anderen Studien auf die Übertragbarkeit der Ergebnisse geachtet werden.

Für Deutschland und Europa existieren nahezu keine Studien, die Konzentration und Eintrag von TFA bzw. Trifluoracetat über den Niederschlag über ein ganzes Jahr an verschiedenen Standorten repliziert quantifizieren. Zwar wurden vereinzelt Regenwasser-Konzentrationen bestimmt (z.B. von Sydow et al. 2000, Dorgerloh et al. 2019), jedoch können diese Ergebnisse, aufgrund des erheblichen Jahresganges und der starken Variation innerhalb von Standorten (siehe Kapitel 4.5.1), nicht zum Vergleich herangezogen werden.

Für Orte in Deutschland haben nur Klein (1997) und Jordan und Frank (1999) Konzentrationen von Trifluoracetat im Niederschlag über den Zeitraum eines ganzen Jahres untersucht. Klein (1997) konnte niederschlagsgewichtete Konzentrationen von Trifluoracetat in Bayreuth für die Zeiträume April 1995 bis März 1996 und Oktober 1995 bis September 1996 von 0,079 µg/L und 0,106 µg/L nachweisen. Verglichen mit den Messwerten für den Zeitraum Februar 2018 bis Januar 2020 entspricht das einer Zunahme der Konzentration von Trifluoracetat im Niederschlag um den Faktor 3 bis 5 (Tabelle 43).

Jordan und Frank (1999) ermittelten eine mittlere Trifluoracetat-Konzentration im Niederschlag von 0,110 µg/L, ebenfalls in Bayreuth in der Zeit von Mai 1995 bis September 1996. Diese Werte liegen ca. 3- bis 4-fach unter den Konzentrationen, die an den sieben Messstationen in Kapitel 4 im Zeitraum Februar 2018 bis Januar 2020 erhoben wurden (Tabelle 43). Da unsicher ist, ob die Trifluoracetat-Konzentrationen in Jordan und Frank (1999) niederschlagsgewichtet sind[186], wäre ein Vergleich mit den in 2018 bis 2020 neu erhobenen niederschlagsgewichteten Werten ebenfalls unsicher, so dass an dieser Stelle darauf verzichtet wird.

Die eingetragenen TFA- bzw. Trifluoracetat-Mengen sind abhängig von der Niederschlagsmenge. Um Aussagen zur Höhe des TFA-Eintrages zu bekommen, sollte die Niederschlagsmenge einbezogen werden. Dies stellt auch eine einheitlichere Vergleichsbasis für die Ergebnisse verschiedener Messungen dar (Wang et al. 2014, Freeling et al. 2020).

Unter der Annahme, dass die Konzentrationen in Bayreuth in 1995/1996 (Klein 1997) repräsentativ für ganz Deutschland waren, beliefen sich die Trifluoracetat-Einträge in diesen Zeiträumen auf 54 bis 65 g/km² bzw. 19 bis 23 Tonnen, was ebenfalls ca. 3- bis 5-fach unter den Februar 2018 bis Januar 2020 ermittelten Werten liegen würde. Die Annahme, dass man die Messungen in Bayreuth als Mittel

über einen Zeitraum von Mai bis September 2016 gemessen haben (siehe auch Tabelle 43). Pickard et al. (2020) haben aber offenbar die in Chen et al. (2019) angegebene Trifluoracetat-Konzentration von 120 ng/L bis 16.000 ng/L mit 365 multipliziert um Jahreswerte zu berechnen. Es ist jedoch stark davon auszugehen, dass Messungen über das gesamte Jahr eine niedrigere Konzentration ergeben hätten. Daher wäre es korrekter die Konzentration nur auf den Zeitraum Mai bis September zu beziehen.

186 Eine Nachfrage bei den Autoren ergab, dass die Proben sehr wahrscheinlich nicht niederschlagsgewichtet waren, was aber aufgrund der lange zurückliegenden Messungen nicht mehr mit 100 %iger Sicherheit belegt werden kann.

für ganz Deutschland ansehen kann, wird durch die Ergebnisse in Kapitel 4.5.1 gestützt, da auch hier nur geringe Unterschiede zwischen den Messstandorten ermittelt wurden.

Tabelle 43: Mittlere Trifluoressigsäure- (TFA-) bzw. Trifluoracetat-Konzentration in µg/L und mittlerer TFA- bzw. Trifluoracetat-Eintrag in g/km² und metrischen Tonnen (t) in verschiedenen Regionen über diverse Zeiträume. mm, mittlere Niederschlagssumme in mm. NG, niederschlagsgewichtet. EP, Einzelproben für alle Messstationen außer Brocken. MP, Mischproben für alle Messstationen außer Brocken. -, Daten nicht verfügbar.

Region und Zeitraum	Nieder-schlag	TFA/Trifluoracetat				NG	Quelle
	mm	Mess-wert	µg/L	g/km²	t		
Deutschland							
Feb 2019 - Jan 2020[a]	694[b]	Acetat	0,398	276	99	Ja	Diese Studie (MP)
Mai 2019 - Sep 2019	*318[b]*	*Acetat*	*0,674*	*214*	*77*	*Ja*	*Diese Studie (MP)*
Feb 2018 - Jan 2019[a]	566[b]	Acetat	0,330	187	67	Ja	Diese Studie (MP)
			0,335	190	68	Ja	Diese Studie (EP)
			0,703	398	142	Nein	Diese Studie (EP)
Mai 2018 - Sep 2018	*226[b]*	*Acetat*	*0,580*	*131*	*47*	*Ja*	*Diese Studie (MP)*
Mai 1995 - Sep 1996[c]	628[d]	Acetat	0,110	69[e]	25[e]	-	Jordan & Frank (1999)
Okt 1995 - Sep 1996[f]	610[b]	Acetat	0,106	65[e]	23[e]	Ja	Klein (1997)
Apr 1995 - Mär 1996[f]	679[b]	Acetat	0,079	54[e]	19[e]	Ja	Klein (1997)
Schweiz							
Jul 1996 - Jun 1997	1.499	Säure	0,151	230	9	Nein	Berg et al. (2000)
			0,116	174[e]	7	Ja	
28 Städte auf dem chinesischen Festland							
Mai 2016 - Sep 2016[g]	-	Acetat	0,155	337[h]	-	-	Chen et al. (2019)
Guangzhou, Südchina							
Apr 2007 - Mär 2008[i]	1.500	Säure	0,152	229	1,7	Ja	Wang et al. (2014)

[a] März bis Januar für Station Stuttgart

[b] Niederschlagssumme für Deutschland im zugehörigen Zeitraum (DWD 2020)

[c] Messungen erfolgten ausschließlich an zwei Standorten in Bayreuth, Nordbayern. Der genaue Zeitraum ist unklar, da die Autoren in der Methodenbeschreibung Regenwassermessungen im Botanischen Garten der Universität Bayreuth von Mai 1995 bis Juni 1996 angeben, in der zugehörigen Abbildung (Figure 2 in Jordan & Frank (1999)) jedoch Werte von März 1995 bis September 1996 dargestellt sind. Laut Methodenbeschreibung erfolgte von Mai 1996 bis September 1996 zusätzlich eine Beprobung des durch die Baumdächer abfließenden Regenwassers in einer benachbarten Waldfläche, sowie des Regenwassers welches auf einer geschlagenen Freifläche aufgefangen wurde. Der Mittelwert der TFA-Konzentration bezieht sich dabei auf die Konzentration in den Regenwasserproben aus dem Botanischen Garten und der Freifläche.

[d] Hierbei handelt es sich um die mittlere Niederschlagssumme für Deutschland im Zeitraum Mai 1995 bis September 1996 (DWD 2020). Um auf einen Jahreseintrag von TFA zu kommen (die Messungen erfolgten über einen Zeitraum von 17 Monaten), wurden die doppelten Niederschlagsmengen für die Monate in diesem Zeitraum gemittelt und daraus dann die Summe berechnet.

[e] Eigens berechneter Wert, der nicht in der Quellpublikation vorhanden ist.

[f] Messungen erfolgten ausschließlich in Bayreuth, Nordbayern.

[g] Insgesamt wurden nur 39 Niederschlagsproben genommen, nur in vier Städten wurde mehr als eine Probe im angegebenen Zeitraum genommen, das Datum der Probennahme ist bis auf sechs Proben unbekannt.

[h] Chen et al. (2019) geben an von Mai bis September 2016 gemessen zu haben. Dies umfasst 153 Tage. Im Mittel geben die Autoren für diesen Zeitraum einen Eintrag von TFA über den Niederschlag von $2{,}2*10^3$ ng/m² pro Tag an. Dies entspricht 2,2 g/km² pro Tag. Multipliziert mit 153 Tagen ergibt sich 337 g/km².

[i] Die insgesamt 40 Messungen erfolgten an einem Standort (Guangzhou Institute of Geochemistry) und wahrscheinlich nur von April bis Juli 2007 und Januar bis März 2008.

Wang et al. (2014) ermittelten von April 2007 bis März 2008 in Guangzhou, China, einen TFA-Eintrag von 229 g/km² (Tabelle 43). Berg et al. (2000) kamen mit 230 g/km² auf einen nahezu identischen Eintrag, der im Zeitraum von Juli 1996 bis Juni 1997 basierend auf Messungen von Niederschlag (inklusive Schnee) an sechs verschiedenen Standorten in der Schweiz ermittelt wurde. Es muss jedoch beachtet werden, dass Berg et al. (2000) den Jahreseintrag anhand der nicht-niederschlagsgewichteten TFA-Konzentration von 0,151 µg/L berechnet haben. Wang et al. (2014) berechneten ihren Eintrag anhand der niederschlagsgewichteten TFA-Konzentration von 0,152 µg/L. Verwendet man für Berg et al. (2000) ebenfalls die niederschlagsgewichtete TFA-Konzentration von 0,116 µg/L[187], kommt man auf einen Jahreseintrag von 174 g/km² in der Schweiz im Zeitraum von 1996 bis 1997.

Kritisch ist jedoch, dass Wang et al. (2014) offenbar nicht durchgängig über den gesamten Zeitraum von April 2007 bis März 2008 gemessen haben. Es wird zwar im Text nicht erwähnt, dennoch fehlen in der Abbildung zur TFA-Konzentration die Monate von August bis einschließlich Dezember[188]. Dieser Umstand kann nicht darauf zurückgehen, dass es in diesem Zeitraum nicht geregnet hat, da im Text die Regensaison von April bis September angegeben wird. Betrachtet man den zeitlichen Verlauf des Eintrages von TFA über den Niederschlag in Deutschland in Kapitel 4, ist davon auszugehen, dass in diesen fünf Monaten signifikante Mengen an TFA eingetragen werden, die in Wang et al. (2014) nicht quantifiziert wurden. Demnach wäre die mittlere TFA-Konzentration in Wang et al. (2014) zu niedrig und ein Vergleich von Konzentration und Jahresgesamteintrag mit den Daten aus Berg et al. (2000) und der vorliegenden Studie irreführend.

Der Mittelwert der TFA-Konzentration im Niederschlag in Berg et al. (2000), auf dem auch die Berechnung des Jahresgesamteintrags von TFA beruht, ist ebenfalls weniger verlässlich als die in dieser Studie erhobenen Daten. Berg et al. (2000) haben die TFA-Konzentration in Regenwasser und Schnee an sechs Standorten in der Schweiz ermittelt, jedoch sind nicht alle Monate des Zeitraums Juli 1996 bis Juni 1997 gleichmäßig vertreten. Nur in Dübendorf wurde über den gesamten Zeitraum gemessen, wobei hier die Monate von November 1996 bis einschließlich Januar 1997 fehlen und der August 1996 erheblich gehäuft in den Mittelwert eingeht. Vier der restlichen fünf Standorte wurden nur im Zeitraum Juli bis Oktober 1996 vermessen, häufig kürzer, während die letzte Station, Dübendorf, nur Messwerte für August bis Anfang Oktober 1996 und Mai bis Juni 1997 umfasst. Insgesamt ist der berechnete Mittelwert von 0,151 µg/L TFA übermäßig stark von den Monaten August (30 % aller Messwerte) und September (21 % aller Messwerte) 1996 beeinflusst, während die Wintermonate vollständig fehlen. Basierend auf den Messungen in dieser Studie (Kapitel 3), lässt sich die Genauigkeit des Mittelwerts aus Berg et al. (2000) nicht bestimmen, da einerseits die Monate mit den höchsten erwarteten TFA-Konzentrationen unterrepräsentiert sind (Juni und Juli, diese machen in Berg et al. (2000) nur 8 bzw. 5 % der Messwerte aus) und andererseits die Monate mit der geringsten erwarteten TFA-Konzentration fehlen (Dezember, Januar und Februar). Während Ersteres zu einer Unterschätzung des Mittelwertes führt, hat Zweites eine Überschätzung zur Folge. Es kann daher nicht ermittelt werden, inwieweit der Mittelwert in Berg et al. (2000) von einem ausgeglichenen Jahresmittel abweicht.

---

187 Dieser Wert wurde von Wang et al. (2014) aus den Daten von Berg et al. (2000) berechnet. In Berg et al. (2000) wird keine niederschlagsgewichtete TFA-Konzentration angegeben.

188 Figure 2 in Wang et al. (2014)

Neuere Messungen zwischen Mai und September des Jahres 2016 ergaben in 28 Städten auf dem chinesischen Festland eine mittlere Konzentration von TFA im Regenwasser von 0,155 µg/L (Chen et al. 2019). Die TFA-Konzentration war damit praktisch identisch zu den in Guangzhou 2007/2008 (Wang et al. 2014) und in der Schweiz 1996/1997 (Berg et al. 2000) gemessenen Konzentrationen. Der mittlere TFA-Eintrag war mit 338 g/km^2 dagegen deutlich höher. Bei genauerer Betrachtung haben Chen et al. (2019) jedoch nur insgesamt 39 Proben in den 28 chinesischen Städten erhoben. Das genaue Datum der Probenahme ist zudem, mit Ausnahme von sechs Proben, unbekannt. Für den überwiegenden Teil der Städte wurde nur eine Probe genommen, so z.B. für Guangzhou. Diese ist mit 0,0091 µg/L erstaunlich niedrig, wenn man sie mit den Ergebnissen der Studie von Wang et al. (2014) vergleicht, die für Guangzhou ca. acht Jahre zuvor eine nahezu 17-fach höhere Konzentration von Trifluoracetat ermittelt haben. Die TFA-Konzentration und der zugehörige TFA-Eintrag aus Chen et al. (2019) können daher kaum zum Vergleich herangezogen werden.

Insgesamt zeigt sich deutlich, dass die kontinuierliche Messung über das gesamte Jahr an unterschiedlichen Standorten notwendig ist, um einen möglichst genauen Schätzwert für den Jahresgesamteintrag zu ermitteln. Bisher wurde dies für TFA bzw. Trifluoracetat nicht vorgenommen. Die vorliegende Studie ermöglicht es daher erstmals, die TFA- bzw. Trifluoracetat-Jahresgesamteintrag über den Niederschlagspfad für Deutschland und dessen voraussichtliche Zunahme zu quantifizieren. Die Messung stellt darüber hinaus eine valide Grundlage für den Vergleich mit zukünftig gemessenen Werten für TFA-Konzentrationen und -Einträgen dar.

Wang et al. (2018) schätzten die mittlere jährliche TFA-Deposition aus der mobilen Klimatisierung in Europa (EU-28+) im Jahr 2016, unter der Annahme des vollständigen Austausches von HFKW-134a mit u-HFKW-1234yf, auf 0,52 kg/km^2. In gleicher Weise wurde die mittlere TFA-Konzentration im Regenwasser auf 0,62 µg/L geschätzt. Nach den Projektionen in Kapitel 3 dieser Studie wird die vollständige Umstellung der Klimaanlagen im Pkw-Bestand jedoch frühestens ab dem Jahr 2030 in der EU-28 erfolgt sein (siehe Kapitel 3.4.3.1). Da davon auszugehen ist, dass die Anzahl der Pkw in der EU seit dem Jahr 2016 kein größeres Wachstum mehr zeigen wird (siehe Abbildung A 1), sollte die TFA-Deposition von 0,52 kg/km^2 pro Jahr, sowie die mittlere TFA-Konzentration im Regenwasser von 0,62 µg/L aus Wang et al. (2018) in etwa der Situation in 2030 entsprechen. Gleiches gilt für die Ergebnisse der Modellierung aus Henne et al. (2012). Diese kamen für Europa (EU-28+) auf eine mittlere TFA-Deposition aus dem Niederschlag von ca. 0,5 kg/km^2 pro Jahr.[189] Die TFA-Konzentration lag dabei bei 0,58 µg/L bis 0,8 µg/L, je nach verwendeter Simulation. Verwendet man die projizierten u-HFKW-1234yf-Emissionsdaten dieser Studie und die Degradations- und Depositionssimulation aus Henne et al. (2012) erhält man ab 2030 mittlere europäische TFA-Depositionsraten aus dem Abbau von u-HFKW-1234yf um 2 kg/ km^2 pro Jahr (siehe Kapitel 5.2.2.5).

5.5 Entwicklung von Emissionen und Deposition der Trifluoressigsäure (TFA)

Es kann mit sehr großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass der Eintrag von TFA bzw. Trifluoracetat über den Niederschlag in Europa (EU-28) zunehmen wird (Kapitel 3.4.3.1 und 5.2.2.5). Einer der maßgeblichen Faktoren werden die hier untersuchten halogenierten Kälte- und Treibmittel sein. Wie in Kapitel 3.4.3.1 gezeigt, ist von einer starken Zunahme des Bedarfes und damit der Emission dieser Stoffe und insbesondere des u-HFKW-1234yf auszugehen.

[189] Die beiden verwendeten Simulationen der Studie von Henne et al. (2012) ergaben 0,65 kg/km^2 pro Jahr und 0,76 kg/km^2 pro Jahr. Dies bezieht sich auf die Summe aus nasser und trockener Deposition. Der Anteil der nassen Deposition lag beim ersten Simulationsmodell bei 77 % und beim zweiten bei 60 % (Henne et al. 2012). Berechnet man damit nur den Anteil der nassen Deposition, ergibt sich für beide Simulationsmodelle ca. 0,5 kg/km^2 pro Jahr.

Der u-HFKW-1234yf spielt im Jahr 2030 hinsichtlich der gebildeten TFA-Menge die zentrale Rolle, insbesondere aus der mobilen (Pkw) und stationären Klimatisierung, während die weiteren Sektoren und Gase ebenfalls signifikante Mengen beitragen (Abbildung 24 in Kapitel 3.5). Die Bedeutung von u-HFKW-1234yf zeichnet sich bereits ab dem Jahr 2020 ab (Tabelle 44). In den folgenden Jahren wird u-HFKW-1234yf klar die Hauptquelle von TFA aus dem atmosphärischen Abbau halogenierter Kälte- und Treibmittel sein.

Dies hat Auswirkungen auf den europäischen Beitrag halogenierter Kälte- und Treibmittel zur globalen TFA-Deposition. Während für das Jahr 2018 der HFKW-134a mit ca. 60 % noch den größten Beitrag liefert und u-HFKW-1234yf ca. 30 % ausmacht, verschiebt sich das Verhältnis zunehmend in Richtung u-HFKW-1234yf (Tabelle 44). Bereits im Jahr 2020 könnte der u-HFKW-1234yf ca. 50 % der TFA-Menge aus dem Abbau halogenierter Kälte- und Treibmittel beitragen, während in den kommenden Jahrzehnten bis zum Jahr 2050 der Beitrag von HFKW-134a und anderen halogenierten Kälte- und Treibmitteln stark zurückgeht. Gleichzeitig ist von einer Zunahme der jährlichen TFA-Gesamtmenge aus dem Abbau halogenierter Kälte- und Treibmittel zu rechnen. Im Vergleich zum Jahr 2018 ist von einer Zunahme von mehr als 300 % bis zum Jahr 2050 auszugehen.

Tabelle 44: Projizierte Menge an Trifluoressigsäure (TFA) aus dem atmosphärischen Abbau halogenierter Stoffe die in Europa (EU-28) emittiert sind in Tonnen für verschiedene Jahre von 2018 bis 2050 (basierend auf den Emissionsdaten aus der Modellierung in Kapitel 3). Gezeigt werden die TFA-Gesamtmengen und der prozentuale Anteil der unterschiedlichen Kälte- und Treibmittel an der Gesamtmenge. Zudem ist die prozentuale Zunahme der TFA-Gesamtmenge, sowie der einzelnen Stoffe bzw. Stoffgruppen im Verhältnis zu 2018 dargestellt. „Andere“ umfasst alle in Kapitel 3 projizierten Stoffe außer HFKW-134a und u-HFKW-1234yf.

Sektor	2018	2020	2030	2040	2050
TFA-Gesamtmenge in t aus EU-28	**11.952**	**14.650**	**40.363**	**47.691**	**49.718**
HFKW-134a	60 %	43 %	4 %	2 %	2 %
u-HFKW-1234yf	29 %	47 %	93 %	95 %	96 %
Andere	11 %	10 %	3 %	2 %	2 %
Zunahme im Verhältnis zu 2018		**23 %**	**238 %**	**299 %**	**316 %**
HFKW-134a		-11 %	-75 %	-85 %	-88 %
u-HFKW-1234yf		98 %	976 %	1.207 %	1.270 %
Andere		7 %	-10 %	-13 %	-6 %

5.6 Ausblick

Die vorliegende Studie erlaubt erstmals die Quantifizierung des Eintrags von Trifluoracetat über den Niederschlag in Deutschland. Durch die kontinuierliche Messung aller Niederschlagsereignisse konnte der Jahresgang der Trifluoracetat-Konzentration bzw. des Eintrags abgebildet und ein robuster Jahresmittelwert bestimmt werden. Die hier durchgeführte Analyse liefert eine Grundlage für den Vergleich mit zukünftigen Messprogrammen, und ermöglicht so eine genaue Quantifizierung der Zunahme von TFA bzw. Trifluoracetat im Niederschlag und dem damit verbundenen Eintrag in Grund- und Trinkwasser. Die Projektionen erlauben weiterhin eine Einschätzung des zunehmenden Gefahrenpotentials von TFA bzw. Trifluoracetat in der Umwelt und zeigen den dringenden Handlungsbedarf zum Schutz des Allgemeingutes Trinkwasser auf.

Es zeigt sich, dass die im Messprogramm ermittelten Trifluoracetat-Konzentrationen im Regenwasser deutlich höher liegen als in der einschlägigen Literatur bisher berichtet. Dies gilt sowohl für die mittlere Konzentration, als auch für die Maximalkonzentration. Die Veränderung der Höhe des TFA- bzw. Trifluoracetat-Eintrages lässt sich aufgrund der mangelnden Datenlage nur bedingt angeben. Im Zeitraum 2018 bis 2020 wurde jedoch in Deutschland ein ca. 4-fach größerer Eintrag ermittelt als im Zeitraum 1995/1996. Anhand dieser neuen Messergebnisse werden für die Zukunft bis ins Jahr 2050 deutlich höhere TFA-Einträge prognostiziert als bisher in Modellstudien ermittelt wurden.

Ein signifikanter Anteil der gemessenen Trifluoracetat-Menge im Niederschlag konnte über den Abbau halogenierter Kälte- und Treibmittel erklärt werden. Zudem ist auf Grund der höheren Konzentrationen von TFA bzw. Trifluoracetat im Niederschlag im Sommer sehr wahrscheinlich ein photochemischer Abbau für die gemessenen Konzentrationen verantwortlich. Auf Basis der Auswertung der Messergebnisse erscheint es wenig wahrscheinlich, dass der überwiegende Anteil an TFA in der Atmosphäre aus industriellen Punktquellen direkt in die Atmosphäre eingetragen wird.

Gerade Sektoren, in denen u-HFKW-1234yf verwendet wird, werden in Zukunft einen erheblichen Anteil an der Belastung der Umwelt durch den Eintrag der hoch persistenten und hoch mobilen TFA haben. Schritte zur Eindämmung dieser Kontamination sollten frühzeitig getroffen werden, da eine Entfernung von TFA aus dem Medium Wasser großskalig nicht möglich ist. Weiterhin sollten die unbekannten TFA-Quellen untersucht werden. Hinweise hierzu bietet die Literatur, so wurden bereits drei weitere mögliche Quellen von TFA identifiziert, nämlich Thermolyse von Fluorpolymeren, die atmosphärische Oxidation von fluorierten Inhalationsanästhetika und die Photolyse von Agrochemikalien (Jordan & Frank 1998, Ellis et al. 2001a, Cui et al. 2019). Von diesen wird nur der Thermolyse von Fluorpolymeren ein potentiell relevanter Beitrag zugeordnet. Für China wurde dieser jedoch nur auf bis zu 14 % geschätzt (Cui et al. 2019). Es besteht demnach durchaus die Möglichkeit, dass weitere, bisher unbekannte, anthropogene TFA-Quellen existieren. Hierauf sollte zukünftig ein Schwerpunkt in der Analyse des TFA-Eintrags in die Umwelt gelegt werden.

Untersuchungen an Eisbohrkernen aus zwei arktischen Hochregionen in Kanada zeigen, dass die darin gemessenen Konzentrationen von TFA beginnend mit dem Jahr 1990 ansteigen (Pickard et al. 2020). Da der Ursprung von TFA in diesen Eisdecken atmosphärisch ist, gehen die Autoren davon aus, dass es sich bei der TFA-Quelle sehr wahrscheinlich um HFCKW, HFKW und u-HFKW handelt.

Diese Vermutung konnte jetzt durch Modellierungen der Produktionskapazität wichtiger TFA-bildender Substanzen (HFKW-134a, HFKW-227ea, HFCKW-133a, HFCKW-123 und HFCKW-124) untermauert werden. Die Analyse in diesem Bericht (Kapitel 5.2) ergab, dass im Mittel über alle Messstationen ca. 40 % der ermittelten Trifluoracetat-Menge im Niederschlag (Kapitel 4) durch u-HFKW-1234yf und wichtige HFCKW und HFKW erklärt werden kann. Der u-HFKW-1234yf spielt dabei bereits heute eine größere Rolle als HFCKW und HFKW (64 % im Vergleich zu 36 % des durch bekannte Quellen erklärbaren Anteils)[190]. Ebenso wie HFCKW und HFKW als Ersatz von FCKW maßgeblich zur Erhöhung der TFA- bzw. Trifluoracetat-Konzentration im Niederschlag und damit im Grund- und Trinkwasser beigetragen haben, wird die Verwendung von u-HFKW und u-HFCKW als Ersatz für HFKW zu einer noch sehr viel stärkeren Zunahme an TFA im Grund- und Trinkwasser führen.

Die hohe Persistenz von TFA in der Umwelt sollte eine ausreichende Begründung für eine Limitierung des Eintrags sein, auch wenn TFA eine geringe Umwelttoxizität und keine Bioakkumulation aufweist.

---

[190] Im Mittel betrug der erklärte Anteil der TFA-Deposition über alle Stationen 0,17 kg/km^2 pro Jahr (berechnet aus Zahlen in Tabelle 41). Davon können im Mittel 0,06 kg/km^3 pro Jahr (36 %) durch HFCKW und HFKW erklärt werden und 0,11 kg/km^3 pro Jahr (64 %) von u-HFKW-1234yf (Summe von nass und trocken).

Wie Cousins et al. (2019) demonstriert haben, lässt sich die Konzentration von persistenten Stoffen in der Umwelt nicht zeitnah regulieren. Cousins et al. (2019) bringen als Beispiel ein fiktives Molekül D mit einer Halbwertszeit von 2.000 Tagen bzw. 5,5 Jahren[191], dass 10 Jahre lang dynamisch emittiert (10 mol pro Stunde in jedem Jahr) und dessen Emission in den folgenden 10 Jahren in gleicher Weise dynamisch zurückgeht. Auch wenn das Molekül nach 20 Jahren nicht mehr emittiert wird, verschwindet es erst 30 Jahre nach Beendigung der Emissionen aus der Umwelt. TFA hat im Gegensatz zu Molekül D eine geschätzte Halbwertszeit von ca. 40.000 Jahren (Lifongo et al. 2010). Es ist daher davon auszugehen, dass TFA nach Beendigung jeglicher Emission wesentlich länger als 30 Jahre in der Umwelt verbleibt. Sollten sich daher im Laufe der Zeit negative Folgen einer erhöhten Konzentration von TFA in der Umwelt bemerkbar machen, wäre es mit hoher Sicherheit nicht möglich, die Belastung der Umwelt durch TFA in der nötigen Zeit zu minimieren.

5.7 Weiterer Forschungsbedarf

Neben diesen direkten Ergebnissen konnten im Laufe der Studie Wissenslücken ausgemacht werden, die in Zukunft im Fokus der Forschung sein sollten. Klarer Handlungsbedarf besteht in der Frage des Bildungspotentials von TFA beim atmosphärischen Abbau von Trifluoracetaldehyd. Als wichtiges Zwischenprodukt des Abbaus vieler halogenierter Kälte- und Treibmittel, insbesondere jener mit kleinem Treibhauspotential, sollte diese Frage zeitnah geklärt werden. Besonders in Bezug auf u-HFKW-1234ze(E) ist dies relevant, da vermehrt die Behauptung aufgestellt wird, dass diese Substanz kein TFA beim atmosphärischen Abbau bilden würde, wobei Verweise auf einschlägige Quellen fehlen. Generell sollte die TFA-Bildungsrate der neueren u-HFKW und u-HFCKW experimentell quantifiziert werden. In Bezug auf diese neuen Stoffe ist es weiterhin nötig, die jeweiligen Emissionsquellen zu ermitteln. Der u-HFKW-1234ze(E) zeigt beispielsweise Emissionsspitzen in den Wintermonaten (Reimann et al. 2019), wobei die genaue Herkunft unklar ist. Eine große Wissenslücke, die seit vielen Jahren besteht, ist der Anteil von Trifluoracetat im Niederschlag, der nicht den halogenierten Kälte- und Treibmitteln zugeordnet werden kann. Potentielle Quellen wurden weiter oben angesprochen, sind jedoch nicht hinreichend untersucht.

Die vorliegende Studie quantifiziert erstmals den derzeitigen Eintrag von TFA bzw. Trifluoracetat über den Niederschlag in die Umwelt. Davon ausgehend wurde ein Maximalszenario der TFA-Bildung durch die zukünftige Verwendung halogenierter Ersatzstoffe von HFKW mit kleinem Treibhauspotential modelliert. Diese stellt eine aus heutiger Sicht mögliche Maximalbelastung der Umwelt dar und sollte der Einschätzung des Gefahrenpotentials dienen. Es zeigt sich, dass ein Ersatz von HFKW mit u-HFKW und u-HFCKW zu einer erheblichen Erhöhung des TFA- bzw. Trifluoracetat-Eintrags in Grund- und Trinkwasser führen wird. Diese Verschmutzung ist praktisch nicht reversibel und betrifft durch den atmosphärischen Abtransport von TFA bzw. Trifluoracetat neben den emittierenden Regionen auch angrenzende Staaten (siehe hierzu Henne et al. 2012). Prävention zur Reinhaltung des Grund- und Trinkwassers ist dringend geboten. Dabei sollten Alternativen zu halogenierten Treib- und Kältemitten, die nicht zur TFA-Bildung beitragen, präferiert und gefördert werden. Diese sind bereits für viele Sektoren kommerziell verfügbar und umfassen insbesondere Kohlenwasserstoffe, Ammoniak und CO_2. Obwohl im Bereich der mobilen Klimatisierung bei den Pkw der u-HFKW-1234yf als Industriestandard bereits etabliert ist, können gerade Technologien wie Elektromobilität den Weg zu halogenfreien Lösungen ebnen. Andere Sektoren, wie die stationäre Klimatisierung und Kälteanwendungen, stehen derzeit am

[191] Cousins et al. (2019) gehen in diesem Beispiel von einem log K_{OW} von 8 aus (log K_{OW} wird auch P oder P_{OW} genannt, Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient, ein Maß für die Fett- und Wasserlöslichkeit eines Stoffes). Der log K_{OW} spielt jedoch bei stark persistenten Stoffen keine Rolle hinsichtlich der Dauer des Verbleibs in der Umwelt. Er bestimmt lediglich die Partition (Aufteilung) in die Medien Luft/Wasser (niedrigerer log K_{OW}) und Boden (höherer log K_{OW}). Der log K_{OW} von TFA von 0,5 bis 0,79 bei 25 °C (https://echa.europa.eu/de/brief-profile/-/briefprofile/100.000.846, letzter Zugriff 10.03.2020) bedeutet, dass TFA sich maßgeblich im Medium Luft/Wasser vorfindet.

Übergang hin zu Niedrig-GWP-Technologien. Diese sollten zur Vermeidung des Eintrages persistenter Fluorverbindungen halogenfreie Lösungen bevorzugen.

6 Quellenverzeichnis

Acerboni, G., J. A. Beukes, N. R. Jensen, J. Hjorth, G. Myhre, C. J. Nielsen & J. K. Sundet (2001): Atmospheric degradation and global warming potentials of three perfluoroalkenes. Atmospheric Environment 35:4113–4123.

Akiya, N. & P. E. Savage (1998): Role of water in formic acid decomposition. AIChE Journal 44:405–415.

Altenstedt, J. & K. Pleijel (1998): POCP for individual VOC under European conditions (Technical Report). Swedish Environmental Research Inst., Goeteborg (Sweden).

Arp, H. P. H. & S. E. Hale (2019): REACH: Improvement of guidance and methods for the identification and assessment of PMT/vPvM substances. Final Report. Umweltbundesamt. Texte 126/2019. FKZ 3716 67 416 0.

Arpagaus, C. (2019): Hochtemperatur-Wärmepumpen - Marktübersicht, Stand der Technik und Anwendungspotenziale. VDE VERLAG GMBH. Berlin.

ASHRAE (2016): ANSI/ASHRAE Standard 34-2016, Designation and Safety Classification of Refrigerants. Atlanta: ASHRAE.

ASHRAE (2018): ANSI/ASHRAE Addendum o to ANSI/ASHRAE Standard 34-2016:6.

BAM (2010): Final Test Report - Ignition behaviour of HFO1234yf.

Beekman, M. (2016): Evaluation of substances used in the GenX technology by Chemours, Dordrecht:96.

Bégué, J.-P., D. Bonnet-Delpon & B. Crousse (2004): Fluorinated Alcohols: A New Medium for Selective and Clean Reaction. Synlett 2004:18–29.

Belter, R. K. (2010): 2010 August 31. Catalytic process for the preparation of fluorinated halocarbons.

Benesch, J. A., M. S. Gustin, G. R. Cramer & T. M. Cahill (2002): Investigation of effects of trifluoroacetate on vernal pool ecosystems. Environmental toxicology and chemistry 21:640–647.

Berends, A. G., J. C. Boutonnet, C. G. D. Rooij & R. S. Thompson (1999a): Toxicity of trifluoroacetate to aquatic organisms. Environmental toxicology and chemistry 18:1053–1059.

Berends, A. G., C. G. de Rooij, S. Shin-ya & R. S. Thompson (1999b): Biodegradation and Ecotoxicity of HFCs and HCFCs. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 36:146–151.

Berg, M., S. R. Müller, J. Mühlemann, A. Wiedmer & R. P. Schwarzenbach (2000): Concentrations and Mass Fluxes of Chloroacetic Acids and Trifluoroacetic Acid in Rain and Natural Waters in Switzerland. Environmental Science & Technology 34:2675–2683.

Bertocchio, R., A. Lantz & L. Wendlinger (1998) February 27. Preparation of 1,1,1,3,3-and 1,1,1,3,3 Pentachlorobutane, -pentafluorobutane.

Blake, D. A., M. C. DiBlasi & G. B. Gordon (1981): Absence of mutagenic activity of trifluoroethanol and its metabolites in Salmonella typhimurium. Fundamental and Applied Toxicology 1:415–418.

Boutonnet, J. C., P. Bingham, D. Calamari, C. de Rooij, J. Franklin, T. Kawano, J.-M. Libre, A. McCul-loch, G. Malinverno, J. M. Odom, G. M. Rusch, K. Smythe, I. Sobolev, R. Thompson & J. M. Tiedje (1999): Environmental Risk Assessment of Trifluoroacetic Acid. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal 5:59–124.

Brosch, C., H. Gress & M. Rieland (2000): March 9. Purification of 1,1,1,3,3-penta:fluoro-butane, used as a blowing agent for plastic foam, involves treatment with a solid inorganic sorption agent or diatomatic molecules capable of addition to multiple bonds. Patentnummer DE1999140104.

Burkholder, J. B., R. A. Cox & A. R. Ravishankara (2015): Atmospheric Degradation of Ozone Depleting Substances, Their Substitutes, and Related Species. Chemical Reviews 115:3704–3759.

Cahill, T.M., Benesch, J.A., Gustin, M.S., Zimmerman, E.J.& J.N. Seiber (1999): Simplified method for trace analysis of trifluoroacetic acid in plant, soil, and water samples using headspace gas chromatography. Analytical Chemistry 71:4465–4471.

Calvert, J. G., R. G. Derwent, J. J. Orlando, G. S. Tyndall & T. J. Wallington (2008): Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkanes. Oxford University Press, Oxford, New York.

Calvert, J., A. Mellouki & J. Orlando (2011): Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Oxygenates. Oxford University Press, USA.

Chabot L. (2017): ALGA, GROWTH INHIBITION TEST Effect of the trifluoroacetic acid on the growth of the unicellular alga Pseudokirchneriella subcapitata, according to OECD guideline 201.Testing Laboratory: INERIS, Parc Technologique ALATA, BP 2, 60550 Verneuil-En-Halatte, France.Owner Company: RHODIA OPERATIONS – SOLVAY. Study number: 17-005-167094. Report date: 2017-09-27.

Chen, L., N. Takenaka, H. Bandow & Y. Maeda (2003): Henry's law constants for C2–C3 fluorinated alcohols and their wet deposition in the atmosphere. Atmospheric Environment 37:4817–4822.

Chen, H., L. Zhang, M. Li, Y. Yao, Z. Zhao, G. Munoz & H. Sun (2019): Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in precipitation from mainland China: Contributions of unknown precursors and short-chain (C2-C3) perfluoroalkyl carboxylic acids. Water Research 153:169–177.

Chhantyal-Pun, R., M. R. McGillen, J. M. Beames, M. A. H. Khan, C. J. Percival, D. E. Shallcross & A. J. Orr-Ewing (2017): Temperature-Dependence of the Rates of Reaction of Trifluoroacetic Acid with Criegee Intermediates. Angewandte Chemie International Edition:9044–9047.

Chhantyal-Pun, R., B. Rotavera, M. R. McGillen, M. A. H. Khan, A. J. Eskola, R. L. Caravan, L. Blacker, D. P. Tew, D. L. Osborn, C. J. Percival, C. A. Taatjes, D. E. Shallcross & A. J. Orr-Ewing (2018): Criegee Intermediate Reactions with Carboxylic Acids: A Potential Source of Secondary Organic Aerosol in the Atmosphere. ACS Earth and Space Chemistry 2:833–842.

Chiappero, M. S., F. E. Malanca, G. A. Argüello, S. T. Wooldridge, M. D. Hurley, J. C. Ball, T. J. Wallington, R. L. Waterland & R. C. Buck (2006): Atmospheric Chemistry of Perfluoroaldehydes ($C_xF_{2x+1}CHO$) and Fluorotelomer Aldehydes ($C_xF2_{x+1}CH_2CHO$): Quantification of the Important Role of Photolysis. The Journal of Physical Chemistry A 110:11944–11953.

CLP (2008): Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006.

Cousins, I., C. Ng, Z. Wang & M. Scheringer (2019): Why is high persistence alone a major cause of concern? Environmental Science: Processes & Impacts 21:781–792.

Cottrell, S. A., H. S. Tung, K. A. Pokrovski, H. Wang & D. C. Merkel (2013): 2013, August 15. PROCESS FOR THE PRODUCTION OF HCFC-1233zd. Patentnummer 20130211154.

Cottrell, S. A., H. S. Tung & H. Wang (2010): January 28. Manufacturing Process for HFO-1234ze. Patentnummer 20100022809.

Cui, J., J. Guo, Z. Zhai & J. Zhang (2019): The contribution of fluoropolymer thermolysis to trifluoroacetic acid (TFA) in environmental media. Chemosphere 222:637–644.

Cuzzato, P. (2001): October 24. A process for the production of CHF_3 (HFC-23).

Daimler (2015): 2015, October 20. Pressemitteilung Sichere Erfüllung von Klimaschutzzielen: Mercedes-Benz wird erste Fahrzeugmodelle mit CO2-Klimaanlage ausrüsten.

DeBruyn, W. J., J. A. Shorter, P. Davidovits, D. R. Worsnop, M. S. Zahniser & C. E. Kolb (1995): Uptake of Haloacetyl and Carbonyl Halides by Water Surfaces. Environmental Science & Technology 29:1179–1185.

DFG (2014): Deutsche Forschungsgemeinschaft. List of MAK and BAT Values 2014. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2014. ISBN 978-3-527-68202-7.

DFG (2015a): Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG): The MAK Collection for Occupational Health Occupational Health and Safety 2016, Vol 1, No 3: URL: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb75412e5916/pdf (letzter Zugriff: 23.10.2018)

DFG (2015b): MAK und BAT-Werte-Liste 2015; Mitteilung 51. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2015. ISBN 978-3-527-69498-3.

DFG (2018): Deutsche Forschungsgemeinschaft. MAK- und BAT-Werte-Liste 2018: Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Mitteilung 54. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. DOI:10.1002/9783527818396.

Díaz-de-Mera, Y., A. Aranda, I. Bravo, D. Rodríguez, A. Rodríguez & E. Moreno (2008): Atmospheric chemistry of HFE-7000 ($CF_3CF_2CF_2OCH_3$) and 2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-butanol ($CF_3CF_2CF_2CH_2OH$): kinetic rate coefficients and temperature dependence of reactions with chlorine atoms. Environmental Science and Pollution Research 15:584.

Dodd, R. E. & J. W. Smith (1957): 282. The photolysis of trifluoroacetaldehyde. Journal of the Chemical Society (Resumed) 0:1465–1473.

Dorgerloh, U., R. Becker & M. Kaiser (2019): Evidence for the Formation of Difluoroacetic Acid in Chlorofluorocarbon-Contaminated Ground Water. Molecules 24:1039.

DWD (2020): CDC - Climate Data Center. URL: https://opendata.dwd.de/climate_environment/CDC/regional_averages_DE/monthly/precipitation/ (letzter Zugriff: 02.04.2020).

ECHA (2017): Guidance on the Biocidal Products Regulation, Volume IV Environment-Assessment and Evaluation (Parts B + C), Version 2.0, October 2017, European Chemicals Agency, ISBN 978-92-9020-151-9.

EEA (2017): Fluorinated greenhouse gases 2017: Data reported by companies on the production, import, export and destruction of fluorinated greenhouse gases in the European Union, 2007-2016. EEA Report No 20/2017, ISSN 1977-8449.

EEA (2018): Fluorinated greenhouse gases 2018: Data reported by companies on the production, import, export and destruction of fluorinated greenhouse gases in the European Union, 2007-2017. EEA Report No 21/2018, ISSN 1977-8449.

EEA (2019): Fluorinated greenhouse gases 2019: Data reported by companies on the production, import, export and destruction of fluorinated greenhouse gases in the European Union, 2007-2018. EEA Report No 20/2019, ISSN 1977-8449.

EFCTC (2016): Special Review on - Understanding TFA, European Fluorocarbon Technical Committee, https://www.fluorocarbons.org/wp-content/uploads/2016/09/EFCTC-Special-Review-on-TFA-2017_07_11F.pdf (letzter Zugriff: 23.10.2018).

Ellis, D. A., M. L. Hanson, P. K. Sibley, T. Shahid, N. A. Fineberg, K. R. Solomon, D. C. G. Muir & S. A. Mabury (2001a): The fate and persistence of trifluoroacetic and chloroacetic acids in pond waters. Chemosphere 42:309–318.

Ellis, D. A., S. A. Mabury, J. W. Martin & D. C. G. Muir (2001b): Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment. Nature 412:321–324.

Ellis, D. A. & S. A. Mabury (2000): The Aqueous Photolysis of TFM and Related Trifluoromethylphenols. An Alternate Source of Trifluoroacetic Acid in the Environment. Environmental Science & Technology 34:632–637.

Elsheikh, M. Y. & P. Bonnet (2009): 2009, December 30. Catalytic gas phase fluorination of 1230xa to 1234yf. Patentnummer WO2009158321A1.

Emptage, M., J. Tabinowski & J. M. Odom (1997): Effect of fluoroacetates on methanogenesis in samples from selected methanogenic environments. Environmental science & technology 31:732–734.

EPA (2011): Environmental Protection Agency. Protection of Stratospheric Ozone: New Substitute in the Motor Vehicle Air Conditioning Sector under the Significant New Alternatives Policy (SNAP) Program. March 29 2011. Bd. Vol. 76, No. 60.

EPA (2016): Final rule. Protection of Stratospheric Ozone: New Listings of Substitutes; Changes of Listing Status and Reinterpretation of Unacceptability for Closed Cell Foam Products under the Significant New Alternatives Policy Program; and Revision of Clean Air Act: Government Regulation, 2016. EPA-HQ-OAR-2015-0663-0114, 2016-25167.

EURL-SRM – Residue Findings Report (2017): Residues of DFA and TFA in Samples of Plant Origin Version 1 (last update: 5.06.2017). https://bit.ly/37aKacB.

European Commission Joint Research Centre (2014): JRC technical and scientific support to the research on safety aspects of the use of refrigerant R1234yf on MAC systems.

Feller, M., K. Lux, C. Hohenstein & A. Kornath (2014): Structure and Properties of 2,3,3,3-Tetrafluoropropene (HFO-1234yf). Zeitschrift für Naturforschung B 69.

Fleet, D., J. Hanlon, K. Osborne, M. La Vedrine & P. Ashford (2017): Study on environmental and health effects of HFO refrigerants. Report prepared for the Norwegian Environment Agency. Report number: M-917|2017.

Franco, A. R., M. A. Ramos, S. Cravo, C. Afonso & P. M. L. Castro (2014): Potential of ectomycorrhizal fungus Pisolithus tinctorius to tolerate and to degrade trifluoroacetate into fluoroform.

Frank, H., E. H. Christoph, O. Holm-Hansen & J. L. Bullister (2002): Trifluoroacetate in Ocean Waters. Environmental Science & Technology 36:12–15.

Frank, H., A. Klein & D. Renschen (1996): Environmental trifluoroacetate. Nature 382:34–34.

Freeling, F., D. Behringer, F. Heydel, M. Scheurer, T. A. Ternes, & K. Nödler (2020): Trifluoroacetate in Precipitation: Deriving a Benchmark Data Set. Environmental Science & Technology 54:11210–11219.

Freudenreich, R., D. I. Mielke, K. Rettenbeck & D. T. Schöttle. 1993, April 21. Process for the preparation of hexafluor propene.

Friedrichs (2017): Sicherheitsdatenblatt für u-HFKW-1234yf vom 15.05.2017, https://www.friedrichs-kaeltemittel.de/download/kaeltemittel-downloads/kaeltemittel/r1234yf/R1234yf-2017-05-15-DE-Friedrichs-Kaeltemittel.pdf.

Fukushima, M. & M. Hashimoto (2015): Next Generation Low-GWP Refrigerants AMOLEA. Res. Rep. Ashai Glass Co. Ltd. 65:55–60.

Fukushima, M., H. Hayamizu & M. Hashimoto (2016): Thermodynamic Properties of Low-GWP Refrigerant for Centrifugal Chiller. International Refrigeration and Air Conditioning Conference.

Gangolli, S. D. (2007): The Dictionary of Substances and their Effects (DOSE). Royal Society of Chemistry.

GMBl 2016: Gemeinsames Ministerialblatt (GMBl) Nr. 24 (2016) S. 457.

Gong, C., X. Sun, C. Zhang, X. Zhang & J. Niu (2014): Kinetics and Quantitative Structure—Activity Relationship Study on the Degradation Reaction from Perfluorooctanoic Acid to Trifluoroacetic Acid. International Journal of Molecular Sciences 15:14153–14165.

Gong, S. L., L. A. Barrie & J.-P. Blanchet (1997): Modeling sea-salt aerosols in the atmosphere: 1. Model development. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 102:3805–3818.

Gordon, S. C. (2011): Toxicological evaluation of ammonium 4,8-dioxa-3H-perfluorononanoate, a new emulsifier to replace ammonium perfluorooctanoate in fluoropolymer manufacturing. Regulatory Toxicology and Pharmacology 59:64–80.

Gschrey, B., W. Schwarz, T. Kimmel, B. Zeiger, W. Jörß, K. Schmumacher & J. Cludius (2015a): Maßnahmen zur Verbesserung der Marktdurchdringung klimafreundlicher Technologien ohne halogenierte Stoffe vor dem Hintergrund der Revision der Verordnung (EG) Nr. 842/2006. Im Auftrag des UBA, FKZ 3711 43 324, Endbericht.

Gschrey, B., W. Schwarz, T. Kimmel, B. Zeiger & S. Reitz (2015b): Implementierung der ab dem Berichtsjahr 2013 gültigen IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories 2006 in die Inventarerhebung fluorierter Treibhausgase (HFKW, FKW, SF6, NF3). Im Auftrag des UBA. FKZ 3712 41 103 1. Im Auftrag des UBA. FKZ 3712 41 103 1.

Gschrey, B. & B. Zeiger (2015): F-Gas Regulation (Regulation (EU) No 517/2014): Technical Advice to Member States on implementing Article 7(2) - Discussion Paper.

Halliwell, H. R. (1967): 1967, February 28. Process for the manufacture of perfluoroolefins. Patentnummer US3306940A.

Hanson, M. L., P. K. Sibley, S. A. Mabury, K. R. Solomon & D. C. G. Muir (2002): Trichloroacetic acid (TCA) and trifluoroacetic acid (TFA) mixture toxicity to the macrophytes Myriophyllum spicatum and Myriophyllum sibiricum in aquatic microcosms. Science of The Total Environment 285:247–259.

Harnisch, J., N. Höhne, M. Koch, S. Wartmann, W. Schwarz, W. Jenseit, U. Rheinberger, P. Fabian & A. Jordan (2004): Risiken und Nutzen von fluorierten Treibhausgasen in Techniken und Produkten – Bewertung technischer Fallbeispiele unter besonderer Berücksichtigung der stoffintrinsischen Eigenschaften. Umweltbundesamt.

Helsel, D. R. (2005): More Than Obvious: Better Methods for Interpreting Nondetect Data. Environmental Science & Technology 39:419A-423A.

Helsel, D. R. (2006): Fabricating data: How substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it. Chemosphere 65:2434–2439.

Helsel, D. R. (2011): Statistics for Censored Environmental Data Using Minitab® and R, Statistics for Censored Environmental Data Using Minitab® and R: Second Edition. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.

Henne, S., D. E. Shallcross, S. Reimann, P. Xiao, D. Brunner, S. O'Doherty & B. Buchmann (2012): Future Emissions and Atmospheric Fate of HFC-1234yf from Mobile Air Conditioners in Europe. Environmental Science & Technology 46:1650–1658.

Hodnebrog, Ø., M. Etminan, J. S. Fuglestvedt, G. Marston, G. Myhre, C. J. Nielsen, K. P. Shine & T. J. Wallington (2013): Global warming potentials and radiative efficiencies of halocarbons and related compounds: A comprehensive review. Reviews of Geophysics 51:300–378.

Holland, R., M. A. H. Khan, R. Chhantyal-Pun, A. J. Orr-Ewing, C. J. Percival, C. A. Taatjes & D. E. Shallcross (2020): Investigating the Atmospheric Sources and Sinks of Perfluorooctanoic Acid Using a Global Chemistry Transport Model. Atmosphere 11:407.

Honeywell (2016): Sicherheitsdatenblatt für u-HFKW-1234yf, Version 7.0 vom 01.03.2016.

Honeywell (2018): Sicherheitsdatenblatt für u-HFKW-1234yf, Version 4.5 vom 5.08.2018.

Hurley, M. D., J. C. Ball, T. J. Wallington, M. P. Sulbaek Andersen, O. J. Nielsen, D. A. Ellis, J. W. Martin & S. A. Mabury (2006): Atmospheric Chemistry of n-$C_xF_{2x+1}CHO$ (x = 1, 2, 3, 4): Fate of n-$C_xF_{2x+1}C(O)$ Radicals. The Journal of Physical Chemistry A 110:12443–12447.

Hurley, M. D., M. P. Sulbaek Andersen, T. J. Wallington, D. A. Ellis, J. W. Martin & S. A. Mabury (2004a): Atmospheric Chemistry of Perfluorinated Carboxylic Acids: Reaction with OH Radicals and Atmospheric Lifetimes. The Journal of Physical Chemistry A 108:615–620.

Hurley, M. D., T. J. Wallington, M. P. Sulbaek Andersen, D. A. Ellis, J. W. Martin & S. A. Mabury (2004b): Atmospheric Chemistry of Fluorinated Alcohols: Reaction with Cl Atoms and OH Radicals and Atmospheric Lifetimes. The Journal of Physical Chemistry A 108:1973–1979.

Hurley, M. D., T. J. Wallington, M. S. Javadi & O. J. Nielsen (2008): Atmospheric chemistry of CF_3CFCH_2: Products and mechanisms of Cl atom and OH radical initiated oxidation. Chemical Physics Letters 450:263–267.

Im, J., G. E. Walshe-Langford, J.-W. Moon & F. E. Löffler (2014): Environmental Fate of the Next Generation Refrigerant 2,3,3,3-Tetrafluoropropene (HFO-1234yf). Environmental Science & Technology 48:13181–13187.

Im, J., G. E. Walshe-Langford, J.-W. Moon & F. E. Löffler (2015): Response to Comment on "Environmental Fate of the Next Generation Refrigerant 2,3,3,3-Tetrafluoropropene (HFO-1234yf)". Environmental Science & Technology 49:8265–8266.

Inoue, Y., M. Kawasaki, T. J. Wallington & M. D. Hurley (2008): Atmospheric chemistry of $CF_3CH_2CF_2CH_3$ (HFC-365mfc): Kinetics and mechanism of chlorine atom initiated oxidation, infrared spectrum, and global warming potential. Chemical Physics Letters 462:164–168.

IPCC (2007): Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

IPCC (2013): Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.

IPCC (2006): IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories.

ISO (2014): ISO 817:2014-05, Kältemittel - Kurzzeichen und Sicherheitsklassifikation, Ausgabedatum: 2014-05.

ISO (2017): ISO 817 AMD 1:2017-11, Kältemittel - Bezeichnung und Sicherheitsklassifizierung; Änderung 1, Ausgabedatum: 2017-11.

Jackson, D. A., C. J. Young, M. D. Hurley, T. J. Wallington & S. A. Mabury (2011): Atmospheric Degradation of Perfluoro-2-methyl-3-pentanone: Photolysis, Hydrolysis and Hydration. Environmental Science & Technology 45:8030–8036.

Januszkiewicz, A. J., M. A. Bazar, L. C. B. Crouse, M. A. Chapman, S. E. Hodges, S. J. McCormick & A. J. O'Neill (2018): Morbidity and mortality resulting from acute inhalation exposures to hydrogen fluoride and carbonyl fluoride in rats. Inhalation Toxicology 30:114–123.

Javadi, M. S., R. Søndergaard, O. J. Nielsen, M. D. Hurley & T. Wallington (2008): Atmospheric chemistry of trans-$CF_3CH{=}CHF$: products and mechanisms of hydroxyl radical and chlorine atom initiated oxidation. Atmospheric Chemistry and Physics:3141–3147.

Jordan, A. & H. Frank (1999): Trifluoroacetate in the environment. Evidence for sources other than HFC/HCFCs. Environmental science & technology 33:522–527.

Kanakidou, M., F. J. Dentener & P. J. Crutzen (1995): A global three-dimensional study of the fate of HCFCs and HFC-134a in the troposphere. Journal of Geophysical Research 100:18781.

KBA (2013): Projektbericht über Versuche mit Fahrzeugen zur Entflammung und HF-Exposition mit Fahrzeugklimaanlagen bei Verwendung von R1234yf.

Kim, B. R., M. T. Suidan, T. J. Wallington & X. Du (2000): Biodegradability of Trifluoroacetic Acid. Environmental Engineering Science 17:337–342.

Klein, A. (1997): Halogenierte Essigsäuren in der Umwelt. Dissertation, Shaker, Aachen. ISBN 3-8265-3299-6

Kondo, S., K. Takizawa & K. Tokuhashi (2012): Effects of temperature and humidity on the flammability limits of several 2L refrigerants. Journal of Fluorine Chemistry 144:130–136.

Kotamarthi, V. R., J. M. Rodriguez, M. K. W. Ko, T. K. Tromp, N. D. Sze & M. J. Prather (1998): Trifluoroacetic acid from degradation of HCFCs and HFCs: A three-dimensional modeling study. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 103:5747–5758.

Langbein, T., H. Sonntag, D. Trapp, A. Hoffmann, W. Malms, E. P. Röth, V. Mörs & R. Zellner (1999): Volatile anaesthetics and the atmosphere: atmospheric lifetimes and atmospheric effects of halothane, enflurane, isoflurane, desflurane and sevoflurane. BJA: British Journal of Anaesthesia 82:66–73.

Lifongo, L. L., D. J. Bowden & P. Brimblecombe (2010): Thermal degradation of haloacetic acids in water. Int. J. Phys. Sci.:10.

Likens, G. E., S. L. Tartowski, T. W. Berger, D. G. Richey, C. T. Driscoll, H. G. Frank & A. Klein (1997): Transport and fate of trifluoroacetate in upland forest and wetland ecosystems. Proceedings of the National Academy of Sciences 94:4499–4503.

Linde (2016): Sicherheitsdatenblatt für u-HFKW-1234yf, URL: https://produkte.linde-gas.at/sdb_konform/R1234YF_10022549DE.pdf (letzter Zugriff: 23.10.2018).

Lindley, A. A. & T. J. Noakes (2010): Consideration of Hydrofluoroolefins (HFOs) as potential candidate medical propellants. Mexichem Fluor online publication, URL: https://www.kouraglobal.com/wp-content/uploads/2016/01/hfos-as-candidate-medical-propellants.pdf (letzter Zugriff: 02.10.2020).

LMU (2018): Gefahrstoffinformation Flusssäure der Ludwig-Maximilians-Universität München. https://www.sicherheitswesen.verwaltung.uni-muenchen.de/downloadbereich/gefahrstoffe/gefinfos.pdf (letzter Zugriff: 30.09.2020).

Luecken, D. J., R. L. Waterland, S. Papasavva, K. N. Taddonio, W. T. Hutzell, J. P. Rugh & S. O. Andersen (2010): Ozone and TFA Impacts in North America from Degradation of 2,3,3,3-Tetrafluoropropene (HFO-1234yf), A Potential Greenhouse Gas Replacement. Environmental Science & Technology 44:343–348.

Maley, M. D. (1960): 1960, April 5. Process for preparing 2, 3, 3, 3-tetrafluoropropene. Patentnummer US2931840A.

Mashino, M., Y. Ninomiya, M. Kawasaki, T. J. Wallington & M. D. Hurley (2000): Atmospheric Chemistry of CF3CF=CF2: Kinetics and Mechanism of Its Reactions with OH Radicals, Cl Atoms, and Ozone. The Journal of Physical Chemistry A 104:7255–7260.

McCain, W. C. & J. Macko (1999): Toxicity Review for Iodotrifluoromethane (CF_3I). U.S. Army Center for Health Promotion and Preventive Medicine, Aberdeen Proving Ground, MD.

McLinden, M. O., J. S. Brown, R. Brignoli, A. F. Kazakov & P. A. Domanski (2017): Limited options for low-global-warming-potential refrigerants. Nature Communications 8:14476.

Mehlhart, G., Kosinska, I., Baron, Y. & A. Hermann (2018): Assessment of the implementation of Directive 2000/53/EU on end-of-life vehicles (the ELV Directive) with emphasis on the end of life vehicles of unknown whereabouts. Under the Framework Contract: Assistance to the Commission on technical, socio-economic and cost benefit assessments related to the implementation and further development of EU waste legislation. Durchgeführt von Öko-Institut e.V., Freiburg, im Auftrag der Europäischen Kommission, doi:10.2779/44602

Møgelberg, T. E., O. J. Nielsen, J. Sehested, T. J. Wallington & M. D. Hurley (1994): Atmospheric chemistry of CF3COOH. Kinetics of the reaction with OH radicals. Chemical Physics Letters 226:171–177.

Mukhopadhyay, S., B. A. Light, K. M. Fleming, S. D. Phillips & R. K. Dubey (2009): 2009, May 14. Gas phase synthesis of 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propene from 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propene. Patentnummer US20090124837A1.

Mukhopadhyay, S., H. S. Tung, B. A. Light, S. D. Phillips, J. J. Ma, C. L. Bortz, P. M. Van Der, D. C. Merkel & R. K. Dubey (2007): 2007, August 23. METHOD FOR PRODUCING FLUORINATED ORGANIC COMPOUNDS. Patentnummer US20070197842A1.

Myhre, G., D. Shindell, F.-M. Bréon, W. Collins, J. Fuglestvedt, J. Huang, D. Koch, J.-F. Lamarque, D. Lee, B. Mendoza, T. Nakajima, A. Robock, G. Stephens, T. Takemura & H. Zhang (2013): Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, and P. M. Midgley, Eds., Cambridge University Press, 659–740.

Nair, H. K., R. Banavali, Y. Zhai & G. Matthies (2018): 2018 March 8. Process for the production of fluorinated cyclobutane.

Nappa, M. J., V. N. M. Rao & A. C. Sievert (2011): 2011, March 15. Processes for producing 2,3,3,3-tetrafluoropropene, a process for producing 1-chloro-2,3,3,3-pentafluoropropane and azeotropic compositions of 1-chloro-2,3,3,3-tetrafluoropropene with HF. Patentnummer US 7906693B2.

Newsted, J. L., J. Nakanishi, I. Cousins, K. Werner & J. P. Giesy (2002): Predicted Distribution and Ecological Risk Assessment of a "Segregated" Hydrofluoroether in the Japanese Environment. Environmental Science & Technology 36:4761–4769.

Nilsson, E. J. K., O. J. Nielsen, M. S. Johnson, M. D. Hurley & T. J. Wallington (2009): Atmospheric chemistry of cis-CF3CHCHF: Kinetics of reactions with OH radicals and O3 and products of OH radical initiated oxidation. Chemical Physics Letters 473:233–237.

Nödler, K., F. Freeling, A. Sandholzer, M. Schaffer, R. Schmid, M. Scheurer (2019): Untersuchungen zum Vorkommen und Bildungspotential von Trifluoracetat (TFA) in niedersächsischen Oberflächengewässern. http://www.nlwkn.niedersachsen.de/download/141156.

Northen, T. R., J.-C. Lee, L. Hoang, J. Raymond, D.-R. Hwang, S. M. Yannone, C.-H. Wong & G. Siuzdak (2008): A nanostructure-initiator mass spectrometry-based enzyme activity assay. Proceedings of the National Academy of Sciences 105:3678–3683.

Nose, M. & Y. Komatsu (2014): 2014, August 7. Process for preparing 2,3,3,3-tetrafluoropropene. Patentnummer US 8772554 B2.

Obersteiner, F., H. Bönisch & A. Engel (2016a): An automated gas chromatography time-of-flight mass spectrometry instrument for the quantitative analysis of halocarbons in air, Atmos. Meas. Tech., 9, 179-194, 10.5194/amt-9-179-2016.

Obersteiner, F., H. Bönisch, T. Keber, S. O'Doherty & A. Engel (2016b): A versatile, refrigerant- and cryogen-free cryofocusing-thermodesorption unit for preconcentration of traces gases in air, Atmospheric Measurement Techniques, 9, 5265-5279, 10.5194/amt-9-5265-2016.

Oremland, R. S., L. Matheson & J. Guidetti (1995): Summary of research results on bacterial degradation of trifluoroacetate (TFA), November, 1994 - May, 1995. Open File Report 95-OF 95-0422; USGS: Denver, CO:15.

Pearce, C. & D. A. Whytock (1971): The photolysis of trifluoroacetaldehyde at 313 nm. Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications 0:1464–1466.

Pickard, H. M., A. S. Criscitiello, D. Persaud, C. Spencer, D. C. G. Muir, I. Lehnherr, M. J. Sharp, A. O. D. Silva & C. J. Young (2020): Ice Core Record of Persistent Short-Chain Fluorinated Alkyl Acids: Evidence of the Impact From Global Environmental Regulations. Geophysical Research Letters 47:e2020GL087535.

Pigamo, A., D. Deur-Bert & L. Wendlinger. 2011, June 30. Catalytic Gas Phase Fluorination of 1230xa to 1234yf. Patentnummer US20110155942A1.

Prinn, R. G., R. F. Weiss, J. Arduini, T. Arnold, H. L. DeWitt, P. J. Fraser, A. L. Ganesan, J. Gasore, C. M. Harth, O. Hermansen, J. Kim, P. B. Krummel, S. Li, Z. M. Loh, C. R. Lunder, M. Maione, A. J. Manning, B. R. Miller, B. Mitrevski, J. Mühle, S. O'Doherty, S. Park, S. Reimann, M. Rigby, T. Saito, P. K. Salameh, R. Schmidt, P. G. Simmonds, L. P. Steele, M. K. Vollmer, R. H. Wang, B. Yao, Y. Yokouchi, D. Young, and L. Zhou (2018): History of chemically and radiatively important atmospheric gases from the Advanced Global Atmospheric Gases Experiment (AGAGE). Earth Syst. Sci. Data 10:985-1018, doi: 10.5194/essd-10-985-2018.

Qing, F., Q. Guo, L. Chen, H. Quan, & J. Mizukado (2018): Atmospheric chemistry of E-CF3CHCHCF3: Reaction kinetics of OH radicals and products of OH-initiated oxidation. Chemical Physics Letters 706:93–98.

Rao, V., A. Sievert & M. Nappa (2008): 2008, March 13. PROCESS TO MANUFACTURE 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENE. Patentnummer US 2007/019315.

Rao, V., A. Sievert, H. Rosenfeld & S. Subramoney (2007): 2007, February 15. PROCESS FOR THE PREPARATION OF 1,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENE AND/OR 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENE.

Rayne, S. & K. Forest (2009): Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods. Journal of Environmental Science and Health, Part A 44:1145–1199.

Reimann, S., K. Grob & H. Frank (1996): Chloroacetic Acids in Rainwater. Environmental Science & Technology 30:2340–2344.

Richey, D. G., C. T. Driscoll & G. E. Likens (1997): Soil Retention of Trifluoroacetate. Environmental Science & Technology 31:1723–1727.

Richters, L. & F. Vietoris (2018): Trifluoracetat in Gewässern und Trinkwasser in Nordrhein-Westfalen. Mitt Umweltchem Ökotox. 24. Jahrg. 2018 Nr. 2 https://www.gdch.de/fileadmin/downloads/Netzwerk_und_Strukturen/Fachgruppen/Umweltchemie_OEkotoxikologie/mblatt/2018/b2h218.pdf (letzter Zugriff: 30.09. 2020).

Reimann, S., M. K. Vollmer, D. Brunner, M. Steinbacher, M. Hill, S. Henne & L. Emmenegger (2019): Kontinuierliche Messung der Nicht-CO2-Treibhausgase auf dem Jungfraujoch und in Beromünster (CLIMGAS-CH). 1. Zwischenbericht, Abteilung Luftfremdstoffe/Umwelttechnik, Empa, 8600 Dübendorf.

Rollins, A., J. Barber, R. Elliott & B. Wood (1989): Xenobiotic Monitoring in Plants by 19F and 1H Nuclear Magnetic Resonance Imaging and Spectroscopy Uptake of Trifluoroacetic Acid in Lycopersicon esculentum. Plant physiology 91:1243–1246.

Römpp (1995): Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage. Hrsg.: J. Falbe & M. Regitz. Georg Thieme Verlag. Stuttgart, New York.

Römpp, A., O. Klemm, W. Fricke & H. Frank (2001): Haloacetates in fog and rain. Environmental science & technology 35:1294–1298.

Sacher, F., Lange, F.T., Nödler, K., Scheurer, M., Müller, J., Nürenberg, G., Janda, J., Freeling, F., Muschket, M., Keltsch, N., Paschke, H., Reemtsma, T., Berger, U., Zwiener, C., Tisler, S., Bugsel, B., Schlummer, M., Breuer, J., Mechler, M., Beiser, D., Köhler, K.-H., Wilhelm, S. & C. Lorenz (2019): Optimierung der EOF-Analytik unter Berücksichtigung der Beiträge verschiedener Stoffklassen poly- und perfluorierter Verbindungen. Abschlussbericht.

SANCO (2003): SANCO/221/2000-rev.10, 25.02.2003: Guidance Document on the Assessment of the Relevance of Metabolites in Ground Water of Substances Regulated under Council Directive 91/414/EEC.

Sander, K., Wagner, L., Sanden, J. & H. Wilts (2017): Entwicklung von Lösungsvorschlägen, einschließlich rechtlicher Instrumente, zur Verbesserung der Datenlage beim Verbleib von Altfahrzeugen. Im Auftrag des UBA, Forschungskennzahl 3714 33 315 0.

Scheurer, M., K. Nödler, F. Freeling, J. Janda, O. Happel, M. Riegel, U. Müller, F. R. Storck, M. Fleig, F. T. Lange, A. Brunsch & H.-J. Brauch (2017): Small, mobile, persistent: Trifluoroacetate in the water cycle – Overlooked sources, pathways, and consequences for drinking water supply. Water Research 126:460–471.

Schuck, T. J., F. Lefrancois, F. Gallmann, D. Wang, M. Jesswein, J. Hoker, H. Bönisch & A. Engel (2018): Establishing long-term measurements of halocarbons at Taunus Observatory. Atmospheric Chemistry and Physics 18:16553–16569.

Schwabedissen, J., T. Glodde, Y. V. Vishnevskiy, H. Stammler, L. Flierl, A. J. Kornath, & N. W. Mitzel. (2020): Structures and Properties of trans -1,3,3,3-Tetrafluoro- propene (HFO-1234ze) and 2,3,3,3-Tetrafluoropropene (HFO-1234yf) Refrigerants. ChemistryOpen 9:921–928.

Schwarz, W., B. Gschrey, T. Kimmel, A. Leisewitz & J. Sauer (2012): Modelle für die Inventarerhebung von F-Gasen – Modelle zur Ermittlung der Inventardaten für die Emissionsberichterstattung fluorierter Treibhausgase (HFKW, FKW, SF6) in ausgewählten Quellgruppen. Im Auftrag des UBA, FKZ 363 01 351, Schlussbericht.

Schwarz, W., B. Gschrey, A. Leisewitz, A. Herold, S. Gores, I. Papst, J. Usinger, D. Oppelt, I. Croiset, P. H. Pedersen, D. Colbourne, M. Kauffeld, K. Kaar & A. Lindborg (2011): Preparatory study for a review of Regulation (EC) No. 842/2006 on certain fluorinated greenhouse gases. For the EU Commission (DG CLIMA), Final Report.

Schwarz, W., T. Kimmel, B. Gschrey, A. Leisewitz & J. Sauer (2013): Modelle zur Ermittlung der Inventardaten für die Emissionsberichterstattung fluorierter Treibhausgase (HFKW, FKW und SF_6) in ausgewählten Quellgruppen. Durchgeführt von Öko-Recherche GmbH für das Umweltbundesamt.

Scollard, D. J., J. J. Treacy, H. W. Sidebottom, C. Balestra-Garcia, G. Laverdet, G. LeBras, H. MacLeod & S. Teton (1993): Rate constants for the reactions of hydroxyl radicals and chlorine atoms with halogenated aldehydes. The Journal of Physical Chemistry 97:4683–4688.

Scott, B. F., R. W. Macdonald, K. Kannan, A. Fisk, A. Witter, N. Yamashita, L. Durham, C. Spencer & D. C. G. Muir (2005): Trifluoroacetate Profiles in the Arctic, Atlantic, and Pacific Oceans. Environmental Science & Technology 39:6555–6560.

Scott, B. F., D. MacTavish, C. Spencer, W. M. J. Strachan & D. C. G. Muir (2000): Haloacetic Acids in Canadian Lake Waters and Precipitation. Environmental Science & Technology 34:4266–4272.

Seki, M. (2015): Ecological Issues on the feasibility of managing HFCs: Focus on TFA:4.

Sellevåg, S. R., T. Kelly, H. Sidebottom & C. J. Nielsen (2004a): A study of the IR and UV-Vis absorption cross-sections, photolysis and OH-initiated oxidation of CF_3CHO and CF_3CH_2CHO. Phys. Chem. Chem. Phys. 6:1243–1252.

Sellevåg, S. R., C. J. Nielsen, O. A. Søvde, G. Myhre, J. K. Sundet, F. Stordal & I. S. A. Isaksen (2004b): Atmospheric gas-phase degradation and global warming potentials of 2-fluoroethanol, 2,2-difluoroethanol, and 2,2,2-trifluoroethanol. Atmospheric Environment 38:6725–6735.

Sellevåg, S. R., Y. Stenstrøm, T. Helgaker & C. J. Nielsen (2005): Atmospheric Chemistry of CHF_2CHO: Study of the IR and UV–Vis Absorption Cross Sections, Photolysis, and OH-, Cl-, and NO_3-Initiated Oxidation. The Journal of Physical Chemistry A 109:3652–3662.

Siegemund, G., W. Schwertfeger, A. Feiring, B. Smart, F. Behr, H. Vogel & B. McKusick (2000): Fluorine Compounds, Organic. Page Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. American Cancer Society.

Smit, M. F., P. D. R. van Heerden, J. J. Pienaar, L. Weissflog, R. J. Strasser & G. H. J. Krüger (2009): Effect of trifluoroacetate, a persistent degradation product of fluorinated hydrocarbons, on Phaseolus vulgaris and Zea mays. Plant Physiology and Biochemistry 47:623–634.

Solomon, K. R., G. J. M. Velders, S. R. Wilson, S. Madronich, J. Longstreth, P. J. Aucamp & J. F. Bornman (2016): Sources, fates, toxicity, and risks of trifluoroacetic acid and its salts: Relevance to substances regulated under the Montreal and Kyoto Protocols. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B 19:289–304.

Spivakovsky, C. M., J. A. Logan, S. A. Montzka, Y. J. Balkanski, M. Foreman-Fowler, D. B. A. Jones, L. W. Horowitz, A. C. Fusco, C. A. M. Brenninkmeijer, M. J. Prather, S. C. Wofsy, and M. B. McElroy, 2000: Three-dimensional climatological distribution of tropospheric OH: Update and evaluation. J. Geophys. Res., 105, 8931-8980, doi: 10.1029/1999JD901006.

Standley, L. J. & T. L. Bott (1998): Trifluoroacetate, an atmospheric breakdown product of hydrofluorocarbon refrigerants: Biomolecular fate in aquatic organisms. Environmental science & technology 32:469–475.

Statistisches Bundesamt (2018): Erhebung bestimmter klimawirksamer Stoffe 2016 - Ergebnisbericht:26.

Sulbaek Andersen, M. P., O. J. Nielsen, M. D. Hurley, J. C. Ball, T. J. Wallington, J. E. Stevens, J. W. Martin, D. A. Ellis & S. A. Mabury (2004): Atmospheric Chemistry of n- $C_xF_{2x+1}CHO$ (x = 1, 3, 4): Reaction with Cl Atoms, OH Radicals and IR Spectra of $C_xF_{2x+1}C(O)O_2NO_2$. The Journal of Physical Chemistry A 108:5189–5196.

Sulbaek Andersen, M. P., O. J. Nielsen, M. D. Hurley & T. J. Wallington (2012a): Atmospheric chemistry of t-$CF_3CHCHCl$: products and mechanisms of the gas-phase reactions with chlorine atoms and hydroxyl radicals. Physical Chemistry Chemical Physics 14:1735–1748.

Sulbaek Andersen, M. P., O. J. Nielsen, B. Karpichev, T. J. Wallington & S. P. Sander (2012b): Atmospheric Chemistry of Isoflurane, Desflurane, and Sevoflurane: Kinetics and Mechanisms of Reactions with Chlorine Atoms and OH Radicals and Global Warming Potentials. The Journal of Physical Chemistry A 116:5806–5820.

Sulbaek Andersen, M. P., J. A. Schmidt, A. Volkova & D. J. Wuebbles (2018): A three-dimensional model of the atmospheric chemistry of E and Z-$CF_3CH{=}CHCl$ (HCFO-1233(zd) (E/Z)). Atmospheric Environment 179:250–259.

Sulbaek Andersen, M. P., A. Toft, O. J. Nielsen, M. D. Hurley, T. J. Wallington, H. Chishima, K. Tonokura, S. A. Mabury, J. W. Martin & D. A. Ellis (2006): Atmospheric Chemistry of Perfluorinated Aldehyde Hydrates (n-$C_xF_{2x+1}CH(OH)_2$, x = 1, 3, 4): Hydration, Dehydration, and Kinetics and Mechanism of Cl Atom and OH Radical Initiated Oxidation. The Journal of Physical Chemistry A 110:9854–9860.

Sun, X., M. J. Nappa & W. Lee (2013): 2013, July 5. Process for making 1,1,1,4,4,4-Hexafluoro-2-butene. Patentnummer 8436216.

Tang, X., S. Madronich, T. Wallington & D. Calamari (1998): Changes in tropospheric composition and air quality. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 46:83–95.

Tasaka, M., M. Fukushima, S. Kawaguchi, T. Taniguchi & Y. Takeuchi (2016): 2016, November 24. WORKING FLUID FOR HEAT CYCLE. Patentnummern 20160340565 und EP3109292.

TEAP (2016): UNEP September 2016 Report Of The Technology And Economic Assessment Panel, Volume I, Decision XXVII/4 Task Force Update Report: Further Information On Alternatives To Ozone-Depleting Substances. Pages 231–246.

Tung, H. S., R. Johnson, K. A. Pokrovski & D. C. Merkel (2015): 2015, February 6. Integrated process and methods of producing (E)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene.

Tung, H. S., K. D. Ulrich & D. C. Merkel (2005): 2005, January 18. Low temperature production of 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene (HCFC-1233zd). Patentnummer 6844475.

UBA (2008): Trinkwasserhygienische Bewertung stoffrechtlich „nicht relevanter" Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln im Trinkwasser: Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit beim Umweltbundesamt Online-Freigabe: 4. April 2008. Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz 51:797-801.

UBA (2010): Fluorierte Treibhausgase vermeiden – Wege zum Ausstieg (Bericht). Überarbeitete Fassung des Berichts „Fluorierte Treibhausgase in Produkten und Verfahren - Technische Maßnahmen zum Klimaschutz'', Umweltbundesamt, Berlin 2004. Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau, November 2010. ISSN 1862-4359.

UBA (2010a): Umweltbundesamt: Sicherheitsrisiken bei Pkw-Klimaanlagen nicht auszuschließen? Presseinformation Nr. 06/2010.

UBA (2011): Grenzwerte, Leitwerte, Orientierungswerte, Maßnahmenwerte - Aktuelle Definitionen und Höchstwerte. H. H. Dieter. Am 16.12.11 aktualisierte Fassung des Textes aus: Bundesgesundheitsbl 52 (2009) 1202-1206. Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau.

UBA (2014): Europäischer JRC-Bericht zu R1234yf ignoriert Brandereignisse. Dessau-Roßlau.

UBA (2019): Umweltbundesamt: Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für nicht relevante Metaboliten (nrM) von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln (PSM). Fortschreibungsstand: März 2019.

Ulhaq, M., G. Carlsson, S. Örn & L. Norrgren (2013): Comparison of developmental toxicity of seven perfluoroalkyl acids to zebrafish embryos. Environmental Toxicology and Pharmacology 36:423–426.

UNEP (2014): Report of the Halons Technical Options Committee, Volume 2, 2014 Supplementary Report #1, Civil Aviation. Ozone Secretariat, Kenya, Nairobi.

Van Der Puy, M. (2009): 2009, February 24. PROCESS FOR THE PREPARATION OF 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENE (HFO-1234yf). Patentnummer US20090253946A1.

Vasil'ev, E. S., I. I. Morozov, W. Hack, K.-H. Hoyermann & M. Hold (2006): Kinetics and mechanism of atmospheric reactions of partially fluorinated alcohols. Kinetics and Catalysis 47:834–845.

VDA (2012): 2012, November 23. Wertenbach, Jürgen: R 1234yf als Kältemittel in PKW-Klimaanlagen. Würzburg.

Verschueren, K. (1996): Handbook of environmental data on organic chemicals. Van Nostrand Reinhold, New York.

Visscher, P. T., C. W. Culbertson & R. S. Oremland (1994): Degradation of trifluoroacetate in oxic and anoxic sediments. Nature 369:729–731.

Vollmer, M. K., S. Reimann, M. Hill, and D. Brunner (2015): First Observations of the Fourth Generation Synthetic Halocarbons HFC-1234yf, HFC-1234ze(E), and HCFC-1233zd(E) in the Atmosphere. Environ. Sci. Technol. 49:2703-2708, doi: 10.1021/es505123x.

Vollmer, M. K., S. Reimann, M. Hill & D. Brunner (2018): update to Vollmer, M. K., S. Reimann, M. Hill, D. Brunner, First observations of the fourth generation synthetic halocarbons HFC-1234yf, HFC-1234ze(E), and HCFC-1233zd(E)in the atmosphere, Environ. Sci. Technol., 49, 2703-2708, doi: 10.1021/es505123x, 2015.:5.

von Sydow, L. M., A. B. Grimvall, H. B. Borén, K. Laniewski & A. T. Nielsen (2000): Natural Background Levels of Trifluoroacetate in Rain and Snow. Environmental Science & Technology 34:3115–3118.

Wallington, T. J., M. D. Hurley, J. C. Ball & E. W. Kaiser (1992): Atmospheric chemistry of hydrofluorocarbon 134a: fate of the alkoxy radical 1,2,2,2-tetrafluoroethoxy. Environmental Science & Technology 26:1318–1324.

Wallington, T. J. & M. D. Hurley (1993): Atmospheric chemistry of formyl fluoride: reaction with hydroxyl radicals. Environmental Science & Technology 27:1448–1452.

Wallington, T. J., M. D. Hurley, V. Fedotov, C. Morrell & G. Hancock (2002): Atmospheric Chemistry of $CF_3CH_2OCHF_2$ and $CF_3CHClOCHF_2$: Kinetics and Mechanisms of Reaction with Cl Atoms and OH Radicals and Atmospheric Fate of $CF_3C(O\bullet)HOCHF_2$ and $CF_3C(O\bullet)ClOCHF_2$ Radicals. The Journal of Physical Chemistry A 106:8391–8398.

Wallington, T. J., M. D. Hurley, J. M. Fracheboud, J. J. Orlando, G. S. Tyndall, J. Sehested, T. E. Møgelberg & O. J. Nielsen (1996): Role of excited CF_3CFHO radicals in the atmospheric chemistry of HFC-134a. The Journal of Physical Chemistry 100:18116–18122.

Wallington, T. J., W. F. Schneider, D. R. Worsnop, O. J. Nielsen, J. Sehested, W. J. Debruyn & J. A. Shorter (1994): The Environmental Impact of CFC Replacements HFCs and HCFCs. Environmental Science & Technology 28:320A-326A.

Wallington, T. J., M. P. Sulbaek Andersen & O. J. Nielsen (2015): Atmospheric chemistry of short-chain haloolefins: Photochemical ozone creation potentials (POCPs), global warming potentials (GWPs), and ozone depletion potentials (ODPs). Chemosphere 129:135–141.

Wallington, T. J., M. P. Sulbaek Andersen & O. J. Nielsen (2017): 5. Atmospheric Chemistry of Halogenated Organic Compounds. Pages 305–402 in J. R. Barker, A. Steiner & T. J. Wallington, editors. Advances In Atmospheric Chemistry Volume 1. World Scientific Publishing Company, New Jersey.

Wang, Q., X. Wang & X. Ding (2014): Rainwater trifluoroacetic acid (TFA) in Guangzhou, South China: Levels, wet deposition fluxes and source implication. Science of The Total Environment 468–469:272–279.

Wang, Z., Y. Wang, J. Li, S. Henne, B. Zhang, J. Hu & J. Zhang (2018): Impacts of the degradation of 2,3,3,3-tetrafluoropropene into trifluoroacetic acid from its application in automobile air conditioners in China, the United States and Europe. Environmental Science & Technology.

Warncke, K., B. Gschrey & W. Schwarz (2017): Emissionen fluorierter Treibhausgase in Deutschland 2016. Daten von HF(C)KW, FKW, SF_6, NF_3, SF_5CF_3, H(C)FE und PFPMIE für die nationale Emissionsberichterstattung gemäß Klimarahmenkonvention für das Berichtsjahr 2016. Durchgeführt von Öko-Recherche GmbH für das Umweltbundesamt.

Warncke, K., Osterheld, S. & B. Gschrey (2020): Inventarermittlung der F-Gase 2017/2018. Daten von HF(C)KW, FKW, SF_6, NF_3, SF_5CF_3, H(C)FE und PFPMIE für die nationale Emissionsberichterstattung gemäß Klimarahmenkonvention für die Berichtsjahre 2017 und 2018. Durchgeführt von Öko-Recherche GmbH für das Umweltbundesamt.

Westerloh, M., S. Twenhövel, J. Koehler & W. Schumacher (2018): Worldwide Electrical Energy Consumption of Various HVAC Systems in BEVs and Their Thermal Management and Assessment. SAE Technical Paper, SAE International, Warrendale, PA.

WMO (2010): WMO (World Meteorological Organization), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010, Global Ozone Research and Monitoring Project–Report No. 52, Geneva, Switzerland, 2011.

WMO (2014): World Meteorological Organization (WMO), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2014, World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project—Report No. 55, Geneva, Switzerland, 2014.

WMO (2018): WMO (World Meteorological Organization), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018, Global Ozone Research and Monitoring Project–Report No. 58, Geneva, Switzerland, 2018.

Young, C. J. & S. A. Mabury (2010): Atmospheric Perfluorinated Acid Precursors: Chemistry, Occurrence, and Impacts. Pages 1–109 Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 208. Springer, New York, NY.

Xie, G., Cui, J., Zhai, Z., Zhang, J (2019): Distribution characteristics of trifluoroacetic acid in the environments surrounding fluoro-chemical production plants in Jinan, China. Environmental Science and Pollution Research 27:983–991.

A. Anhang

A.1 Verwendete Literatur zu biologischer Abbaubarkeit und Umwelttoxizität

- ECHA (European Chemicals Agency): http://www.echa.europa.eu
- Hinweis: Die ECHA weist ausdrücklich darauf hin, dass die Daten nicht ohne weiteres für kommerzielle Zwecke verwendet werden dürfen: "Use of this information is subject to copyright laws and may require the permission of the owner of the information."
- Zu den fünf Substanzen Trifluoressigsäure, 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbuten, 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (bzw. Polyhaloalkene), Tetrafluorethen (TFE), (1E)-1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen und Hexafluorpropen finden sich REACH Registrierungsdossiers, für weitere drei (2,3,3,3-Tetrafluorpropen, Trans-1,3,3,3-Tetrafluorpropen und Trans-1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen) zumindest Hinweise zur Einstufung nach CLP.
- TOXNET - Databases on toxicology, hazardous chemicals, environmental health, and toxic releases. Beinhaltet u.a. die Hazardous Substances Data Bank (HSDB): http://toxnet.nlm.nih.gov
    1. Zu Trifluoressigsäure (TFA), Tetrafluorethen (TFE) und Hexafluorpropen liegen HSDB Datensätze vor.
- ECOTOX Datenbank der U.S. EPA: http://cfpub.epa.gov/ecotox/quick_query.htm
    2. Lediglich Trifluoressigsäure ist mit der Publikation von Ulhaq et al. (2013) in der Datenbank erfasst.
- Rigoletto Datenbank des Umweltbundesamtes zur Einstufung wassergefährdender Stoffe: https://webrigoletto.uba.de/rigoletto/public/welcome.do. Es finden sich Dateneinträge zur Trifluoressigsäure (Kennnummer 729, WGK 2), 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (Kennnummer 7910 WGK 1), Tetrafluorethen (Kennnummer 7275, WGK 2) und Hexafluorpropen (Kennnummer 7089, WGK 1).
- GESTIS-Stoffdatenbank, Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung: http://gestis.itrust.de/
    3. Zur Trifluoressigsäure, 2,3,3,3-Tetrafluorpropen, Tetrafluorethen und Hexafluorpropen liegen Datensätze vor, die aber keine weiteren Hinweise bezgl. Abbaubarkeit und Ökotoxizität ergeben.
- OECD Existing Chemicals Database (beinhaltet u.a. die OECD Screening Information Dataset, OECD SIDS): https://hpvchemicals.oecd.org/ui/Default.aspx
    4. Lediglich für Hexafluorpropen findet sich ein Dateneintrag, aus dem allerdings nur hervorgeht, dass die Substanz Gegenstand weiterer Untersuchungen ist.
- ECETOC JACC Reports (Joint Assessment of Commodity Chemicals): http://www.ecetoc.org/publications/jacc-reports/
    5. Es liegen Stoffberichte zu Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen vor (neben weiteren zu älteren FCKW).

A.2 Internetrecherche zu Nischenanwendungen

Es wurden folgende Suchwörter für die Internetrecherche herangezogen, siehe hierzu nachstehende Tabelle. Die einzelnen verfügbaren u-HFKW wurden mit allen Hauptschlagwörtern miteinander verknüpft und ebenfalls einer Suche unterzogen.

Tabelle A 1: Suchwörter für die Recherche zu Nischenanwendungen.

Schlagwörter (deutsch)	Key Words (englisch)
HFO (Hydrofluorolefine)	HFO (Hydrofluoroolefins)
► u-HFKW (ungesättigte HFKW) ► Organische Fluorverbindungen ► R1234yf ► R1234ze(E) ► R12336mzz ► R1233zd(Z) ► R1233zd(E) ► R1233xf	► R1234yf ► R1234ze(E) ► R12336mzz ► R1233zd(Z) ► R1233zd(E) ► R1233xf
► Aerosole ► Sprays ► Ausgleichgefäße ► Heizungen ► Druckausdehnungsgefäße ► Treibmittel	► aerosols ► sprays ► condensation chamber ► heaters ► pressure compensating tanks ► propellants/blowing agents
► Patente ► Produkte ► Nischenanwendungen	► patents ► products ► niche applications
Kältesprays, Druckluftsprays, Insektizidsprays, Schmiermittelsprays, Haarsprays, Abwehrsprays (Pfeffersprays), Gefäßfüller/Druckausgleichsbehälter für Heizungen, Rohr-Vereiser, Signalhörner, „Novelties“	cold (coolant) sprays, compressed air sprays, insecticide sprays, lubricant sprays, hair sprays, defence sprays (pepper sprays), vessel fillers / pressure equalisation containers for heaters, pipe freezers, signal horns, "novelties"

Es wurden zudem Akteure kontaktiert und Expertengespräche durchgeführt, um auf diese Weise reale Marktdaten über den Einsatz von u-HFKW in Nischenanwendungen zu erhalten.

A.3 Dokumentation der durchgeführten Expertengespräche

A.3.1 Vorlage Fragenkatalog Expertenbefragung - Industrie

- Welche u-HFKW und u-HFCKW werden Ihrer Meinung nach in der Verwendung in der EU zukünftig als Kälte- und Treibmittel eingesetzt werden?
  - Wie hoch schätzen Sie beispielsweise das Potential von u-HFKW-1234ze, u-HFCKW-1233zd(E) ein oder den Gemischen R452A, R448A, R449A etc. ein?
  2. Spielen diese Stoffe auf dem Markt außerhalb der EU eine andere Rolle?
- Für welche u-HFKW und u-HFCKW sehen Sie das größte Potential für die Jahre 2020, 2030 und 2050? Betrachten wir die relevanten Sektoren der Reihe nach:
  1. Gewerbekälte
     - CO_2 Anlagen dominieren mittlerweile
     - Welche u-HFKW/u-HFCKW-Gemische kämen in Frage?
     - Stellt sich die Situation für den Süden Europas anders dar?
  2. Transportkälte: Mobile Klima- und Kälteanlagen
     - Kühlfahrzeuge
       - Welche Alternativen gibt es zu R404A?
         - R448/R449?
       - Marktdurchdringung von CO_2-Anlagen
     - Kühlcontainer
       - Steigt die Nachfrage für CO_2-/Kohlenwasserstoff-Anlagen?
       - Alternative zu R134a?
       - Alternative zu R404A?
         - R448/R449?
  3. Industriekälte
     - Welche Stoffe werden, neben R717, in diesem Sektor eine zentrale Rolle spielen?
       - Wird HFKW-134a durch u-HFKW-1234ze Lösungen oder Gemische ersetzt werden?
       - Auf welchen Stoff wird der Sektor ausweichen, wenn ein A1 Kältemittel verwendet werden soll? Gemische die u-HFKW-1234yf enthalten (z.B. R450A)?
  4. Kaltwassersätze
     - Welche Marktdurchdringung schätzen Sie heute in Deutschland und in der EU?
     - Welche Rolle könnte u-HFKW-1234ze(E) zukünftig spielen?
       - Schätzung für Anzahl der Geräte im Bestand?
     - Welche Rolle könnte u-HFCKW-1233zd(E) spielen? In Zentrifugalsystemen?
     - Was ist Ihre Einschätzung zur Marktdurchdringung und Verfügbarkeit von R513A-Lösungen in Kaltwassersätzen aus?
- Hat Ihr Unternehmen Forschung zu u-HFKW und u-HFCKW durchgeführt oder in Auftrag gegeben? Forschen Sie zu Alternativen zu u-HFKW und u-HFCKW?
- Wie hoch schätzen Sie den Effekt des Stoffes auf die Umwelt ein?
- Haben Sie Empfehlungen für weitere Experten, die mit der Thematik vertraut sind?

A.3.2 Vorlage Fragenkatalog Expertenbefragung - Wissenschaft

Allgemein

- Reaktion von HFKW, u-HFKW und u-HFCKW mit anderen Verbindungen (in der Atmosphäre)

1. Welche Reaktionen laufen bevorzugt ab?

Produktion von u-HFKW und u-HFCKW - Synthesewege

- Kennen Sie die in der Herstellung von u-HFKW und u-HFCKW verwendeten Ausgangsstoffe oder Nebenprodukte?
  1. HFCKW, HFKW, u-HFKW und u-HFCKW?
- Welche Nebenbestandteile können dem Produkt enthalten sein?
  2. Als Beispiel u-HFKW-1225ye in u-HFKW-1234yf
  3. Kennen Sie dem u-HFKW-1234ze enthaltene Nebenbestandteile?
- Wie schätzen Sie die zukünftige Verfügbarkeit der Rohstoffe für die Synthese von HFKW, u-HFKW und u-HFCKW ein?

Verwendung von u-HFKW und u-HFCKW

- Wie schätzen Sie die zukünftige Marktdurchdringung von u-HFKW und u-HFCKW ein? Welches Potential sehen Sie für die ungesättigten chlorierten Stoffe?

Zerstörung von HFKW, u-HFKW und u-HFCKW

- In welcher Art von Verfahren werden HFKW, u-HFKW und u HFCKW zerstört?
- Wie effektiv sind die Verfahren?
- Welche Stoffe und Emissionen fallen bei der Zerstörung an?
- Welche Stoffe können bei einer unbeabsichtigten Verbrennung (z.B. bei Bränden) entstehen?

Atmosphärischer Abbau

- Welche Zwischenprodukte können bei dem atmosphärischen Abbau, vor allem von u-HFKW und u-HFCKW, entstehen?
  1. Trifluoracetylfluorid (TFF, CF_3CFO)
  2. Trifluoracetaldehyd (CF_3CHO)
     - Wird dies weiter zu TFA abgebaut?
  3. Trifluoracetylchlorid (TFAC, CF_3CClO)
- Finale Abbauprodukte
  2. TFA (Trifluoressigsäure)
     - Sehen Sie diesen Stoff aus Sicht des Umweltschutzes als Problem?
  3. Fluorwasserstoff
     - Was passiert mit diesem Stoff in der Umwelt?
  4. Sind andere/weitere Reaktionen oder Abbaupfade möglich?
- Chlor in den Stoffen:
  5. HCKW und u-HFCKW: Können entstehende chlorhaltige Verbindungen die Ozonschicht erreichen?
- Wie verhalten sich HFEs beim (atmosphärischen) Abbau bzw. bei Zerstörung?
- Fluorid in der Umwelt – Probleme?
  6. Toxizität und Reaktivität?
- Reaktivität der CF_3-Gruppe
  7. Wie schätzen Sie deren Umweltrelevanz ein?
  8. Relevanz der Besetzung des C-Atoms hinter der CF_3-Gruppe für die weiteren Reaktionsschritte
- Welche Stoffe mit CF_3-Gruppen könnten potentiell in die Atmosphäre emittieren und dort abgebaut werden?

Weitere Fragen

- Können Sie uns weitere Experten nennen, die zusätzlich befragt werden sollten?

A.4 Besuchte Veranstaltungen

Tabelle A 2: Liste der im Rahmen des Projektes besuchten Veranstaltungen

Datum	Titel der Veranstaltung	Tagungsort
05.03.2018 - 08.03.2018	Drittes Konsultationsforum zur EU F-Gas-Verordnung und shecco/3M Veranstaltung "F-Gas Regulation: Shaking up the Industry in Europe"	Brüssel, Belgien
13.03.2018 - 14.03.2018	Workshop des Umweltbundesamtes zu REACH und den PMT Kriterien	Berlin, Deutschland
08.07.2018 - 12.07.2018	Vertragsstaatenkonferenz des Montrealer Protokoll, OEWG 40	Wien, Österreich
02.09.2018 - 04.09.2018	"1st IIR International Conference on the Application of HFO Refrigerants"	Birmingham, Großbritannien
16.10.2018 - 18.10.2018	Chillventa: Messe für Kältetechnik, Wärmepumpen und Lüftung	Nürnberg, Deutschland
21.11.2018 - 23.11.2018	Jahrestagung des Deutschen Kälte- und Klimatechnischer Vereins (DKV) e.V.	Aachen, Deutschland

A.5 Zusammenfassung patentierter Produktionswege für die Herstellung einiger u-HFKW und u-HFCKW

Die Produktion von **u-HFKW-1234yf** kann über verschiedene Reaktionswege erfolgen.

- Eines der ältesten Patente zur Herstellung von u-HFKW-1234yf wurde für **DuPont** entwickelt und ist in den 1970er Jahren ausgelaufen (Maley 1960). Die thermische Behandlung von zu gleichen Teilen Chlormethan (CH_3Cl, HCC-40) und Tetrafluorethen (CF_2=CF_2, TFE), bzw. HFCKW-22, der zu TFE reagiert, führt zur Bildung von u-HFKW-1234yf. Mit Ausnahme von Chlorwasserstoff (HCl) werden in diesem Patent keine weiteren Neben- oder Zwischenprodukte erwähnt.
- Einem Patent von **DuPont** zur Folge besteht zudem die Möglichkeit, u-HFKW-1234yf ausgehend von dem HFKW-235cb herzustellen (Nappa et al. 2011). Hierbei kann entweder direkt u HFKW-1234yf erzeugt werden oder über die Herstellung der Zwischenprodukte u-HFCKW-1224yd oder HFKW-245cb.
- Nach einem weiteren Patent von **DuPont** kann u-HFKW-1234yf auch ausgehend von u-HFKW-1225ye erzeugt werden, wobei in einem Zwischenschritt HFKW-245eb hergestellt wird, das schließlich zu u-HFKW-1234yf umgesetzt wird (Rao et al. 2008). Dabei entstehen als Nebenprodukt in der ersten Reaktion HFKW-254eb und in der zweiten Reaktion beide Isomere des u-HFKW-1234ze.
- Wie in einem **Honeywell**-Patent beschrieben, kann u-HFKW-1234yf beispielsweise ausgehen von u-FCKW-1113 (CTFE, CF_2=CClF), das mit einem Methylhalid (in der Regel Chlormethan, CH_2Cl) $C_3H_2ClF_3$-Isomere (u-HFCKW-1233xd, -xf, -yf und -zd), $C_3H_3Cl_2F_3$-Isomere (u.a. HFKW-243 und HFKW-243db), sowie $C_3H_2Cl_2F_2$-Isomere (u.a. u-HFCKW-1232, -xc, -xf) bildet (Van Der

Puy 2009). In einer zweiten Reaktion bilden diese Substanzen mit Fluorwasserstoff und (fluoriertem) Chromoxid die Zielsubstanz u-HFKW-1234yf und als fluorierte Nebenprodukte HFKW-245fa, $C_3H_2F_4$-Isomere, diverse weitere Chlorfluorpropene sowie weitere unbekannte HFKW. Bei einem günstigen Mischungsverhältnis der Ausgangsstoffe entsteht zu 85 % u-HFKW-1234yf und als Nebenprodukte zu 9 % HFKW-245fa und zu 6 % weitere, unbekannte HFKW und u-HFKW.

- Als weitere, von **Honeywell** patentierte Möglichkeit, kann die Herstellung von u-HFKW-1234yf auch direkt von u-HFCKW-1233xd ($CF_3CH=CHCl$) oder u-HFCKW-1233xf ($CF_3CCl=CH_2$) ausgehen (Mukhopadhyay et al. 2007, 2009). Hierbei erfolgt in einer ersten Reaktion mit Fluorwasserstoff die Umwandlung der Ausgangsstoffe zu HFCKW-244bb ($CF_3CFClCH_3$) und HFKW-245eb ($CF_3CF_2CH_3$) im Falle von u-HFCKW-1233xd. In einer zweiten Reaktion erfolgt dann die Umwandlung mithilfe von Natrium- und Kaliumfluorid zu u-HFKW-1234yf. Im Falle von u-HFCKW-1233xf erfolgt in einer ersten Reaktion eine Umwandlung zu HFCKW-244bb und in einer zweiten Reaktion die Umsetzung zu u-HFKW-1234yf.
- Hexafluorpropen ($CF_3CF=CF_2$, HFP, R1216) kann als Ausgangssubstanz für u-HFKW-1234yf verwendet werden (Smith et al. 2009). Die Reaktionskette verläuft hier über die Bildung von HFKW-236ea (1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropan), der durch Dehydrofluorierung u-HFKW-1225ye (1,2,3,3,3-Pentafluorpropen) bildet, der wiederum über die Reaktion mit HF zu HFKW-245eb (1,2,3,3,3-Pentafluorpropan) reagiert. Ein letzter Dehydrofluorierungsschritt ergibt dann u-HFKW-1234yf.
- **Arkema** hält ein Patent zur Herstellung von u-HFKW-1234yf, das den u-HCKW-1230xa als Ausgangssubstanz verwendet (Pigamo et al. 2011). Die Reaktion mit HF bildet den u-HCKW-1233xf, der wiederum durch Fluorierung mit HF direkt zu u-HFKW-1234yf reagieren kann oder den HFCKW-244bb bildet, der wiederum mit HF zu HFKW-245cb reagiert. Der u-HFKW-1233xf und HFKW-245cb werden abgefangen und wieder der Reaktion zugeführt, um die u-HFKW-1234yf-Ausbeute zu erhöhen.
- Einem Patent von **Daikin** folgend kann u-HFKW-1234yf auch ausgehend von HCKW-240db hergestellt werden (Nose & Komatsu 2014). Durch Reaktion mit Fluorwasserstoff wird direkt u-HFKW-1234yf gebildet. Als Nebenprodukte fallen u-HFCKW-1233xf und HFKW-245cb an, die wiederverwendet werden können, um die u-HFKW-1234yf-Ausbeute zu erhöhen.

Der **u-HFKW-1234ze** wird ausgehend von der Reaktion von HFKW-245fa mit Kaliumhydroxid (KOH) unter der Bildung der Nebenprodukte Kaliumchlorid (KCl) und Wasser hergestellt (Cottrell et al. 2010). Hierbei entstehen beide Isomere des u-HFKW-1234ze (cis und trans). Die Zielsubstanz u-HFKW-1234ze(E) wird schließlich durch Reaktion mit einem Katalysator (z.B. halogenierte Metalloxide, Lewis-Säure-Metallhalide oder nullwertige Metalle) isomerisiert.

Der **u-HFKW-1336mzz** kann ausgehend von HFCKW-123 hergestellt werden, wobei als Nebenprodukt $CF_3CH=CHCF_2Cl$ entsteht (Sun et al. 2013). Außerdem können dabei je nach Verfahren weitere Nebenprodukte anfallen (z.B. HFKW-236fa, u-HFKW-1132a, HFKW-143a und HFCKW-133a).

Der **u-HFCKW-1233zd** wird durch die Reaktion von HFKW-240fa mit Fluorwasserstoff (HF) hergestellt, wobei als Nebenprodukte HF, HCl und weitere Kohlenwasserstoffe anfallen (Tung et al. 2005, Cottrell et al. 2013). Das entstehende HF wird dabei aufgefangen und wieder in den Produktionsprozess des u-HFCKW-1233zd eingespeist.

Bei der Herstellung von **u-HFKW-1123** entsteht u-HFKW-1132a als Nebenprodukt und ist dem Produkt als Nebenbestandteil enthalten (Tasaka 2016).

A.6 Liste der Produktnamen in Nischenanwendungen

Tabelle A 3: Treffer der Recherche zu Nischenanwendungen von u-HFKW und u-HFCKW.

Nr.	Unternehmen	Produkt	Kategorie	Substanz	Anwendungen
1	Inventec Performance Chemicals	NovaSpray™ HFO 1234ze	Aerosolformulierung (Treibgas)	u-HFKW-1234ze(E)	Verwendung an elektronischen Baugruppen (für die Montage von gedruckten Leiterplatten und Halbleitern); Fehlersuche bei thermisch-empfindlichen elektronischen Bauteilen sowie die Montage und Demontage von Passteilen.
2	Inventec Performance Chemicals	NovaSpray™ HFO 1234ze / HFC 134a (90/10)	Aerosolformulierung (Pressgas)	Blend u-HFKW-1234ze(E) / HFKW-134a	Verwendung an elektronischen Baugruppen (für die Montage von gedruckten Leiterplatten und Halbleitern).
3	CRC Industries Europe bvba	DRUCKLUFT 67	Druckluft	u-HFKW-1234ze(E)	Präzisionsreiniger
4	Friedrich Huber aeronova GmbH & Co. KG	keines genannt	Kältespray	eventuell	
5	Purasol	keines genannt	Kältespray	eventuell	
6	Green Clean	Air + Vacuum GREEN POWER – HI TECH	Druckluftspray	u-HFKW-1234ze(E)	Staubentfernung
7	Green Clean	Air + Vacuum GREEN POWER – HI TECH 400 ml	Druckluftspray	u-HFKW-1234ze(E)	Staubentfernung
9	Multi Comp.	MC002009 – Freezer Spray, Aerosol, HFO	Kühlspray	u-HFKW-1234ze(E)	Reiniger
10	ELECTROLUBE	EADH200D - Air Duster, Non-Flammable, HFO, Low GWP, Aerosol, 200 ml	Druckluftspray	u-HFKW-1234ze(E)	Staubentfernung von elektronischen Bauteilen
11	Multi Comp	MC002008 – Air Duster, Aerosol, Invertible, HFO, 200 ml	Druckluftspray	nicht bekannt	Staubentfernung von elektronischen Bauteilen

Nr.	Unternehmen	Produkt	Kategorie	Substanz	Anwendungen
12	MG chemicals	G Chemicals 403C Super Cold Spray, HFO-1234ZE, 235 gram Aerosol	Kühlspray	u-HFKW-1234ze(E)	Zum Kühlen von elektronischen Bauteilen und zum Lokalisieren von Fehlern
13	Dr. Smiths	Dr. Smith's® Zinc Oxide Adult Barrier Spray	Kosmetikspray Barrierespray	u-HFKW-1234ze(E)	Hautschutzmittel
14	Taerosol Oy	PRF 101/520 ML GREEN NFL	Kühlspray	u-HFKW-1234ze(E)	Fehlerlokalisierung, elektronische Bauteile
15	Techspray	Eco-Freezer 1583-10S https://www.tech-spray.com/eco-freezer-2	Kühlspray	u-HFKW-1234ze(E)	
16	Chemtronics	Arctic Blast™ Freeze Spray	Kühlspray (Eisspray)	u-HFKW-1234ze(E)	Testschaltkreisläufe, Abführen von Wärme beim Löten oder Entlöten
17	Procter and Gamble Co.	Patent für Haarschaumspray	Kosmetikspray Haarschaumspray	u-HFKW-1234ze(E)	Haarschaum
18	Klostermann Chemie	Gefäß-Füller	Druckspray	u-HFKW-1234ze(E)	Zur Überprüfung und Ergänzung des Druckpolsters bei Ausdehnungsgefäßen in der Heizungs- und Tanktechnik.
19	Klostermann Chemie	Gefäß-Füller	Druckspray	Blend u-HFKW-1234ze(E) / HFKW-134a / Ethylenglycol	Zur Überprüfung und Ergänzung des Druckpolsters bei Ausdehnungsgefäßen in der Heizungs- und Tanktechnik.
27	Meier Tobler	Wärmepumpe Carrier 61XWH-ZE	Hochtemperatur-Wärmepumpen	u-HFKW-1234ze(E)	Hochtemperatur-Wärmepumpen
28	MicroCare	ProClean™ EU	Druckspray	u-HFKW-1234ze(E)	Reinigung von elektronischen Bauteilen
29	MicroCare	Micro Freeze™ EU	Kühlspray	u-HFKW-1234ze(E)	Reinigung von elektronischen Bauteilen
30	MicroCare	Big Blast™ EU	Druckluftspray	u-HFKW-1234ze(E)	Staubentfernung von elektronischen Bauteilen

Nr.	Unternehmen	Produkt	Kategorie	Substanz	Anwendungen
31	Friotherm	Wärmepumpe UNITOP	Hochtempera-tur-Wärme-pumpen	u-HFKW-1234ze(E)	Hochtemperatur-Wärme-pumpen

A.7 Liste von TFA-bildenden halogenierten Kälte- und Treibmittel

Tabelle A 4: Übersicht über alle uns derzeit bekannten halogenierten Stoffe, die TFA beim atmosphärischen Abbau bilden können. Dies schließt auch kommerziell unbedeutende Stoffe ein. Das TFA-Bildungspotential wird maßgeblich durch die halogenierten Endprodukte bestimmt, wobei CF_3CFO (TFF) und CF_3CClO (TFAC) praktisch zu 100 % zu TFA umgesetzt werden, CF_3CHO (Trifluoracetaldehyd) bis zu 10 %.

Stoffname	Molare TFA-Ausbeute	Quelle	Halogeniertes Endprodukt (Burkholder et al. 2015)[a]
HFCKW			
HFCKW-123	94 %	Kotamarthi et al. (1998)	**CF_3CClO**, anorganisches Chlor, CF_3CHO
HFCKW-124	100 %	Kotamarthi et al. (1998)	**CF_3CFO**, anorganisches Chlor
HFKW			
HFKW-245eb	bis zu 100 %	Eigene Schätzung	CF_3CFO, HC(O)F, $CF_3CHFCFO$
HFKW-245fa	bis zu 10 %	WMO (2010)	**CF_2O**[b], $CF_3C(O)CHF_2$
HFKW-134a	7-20 %	Wallington et al. (1996)	**HC(O)F**, CF_3CFO
HFKW-143a	bis zu 10 %	Eigene Schätzung	**CF_3CHO**
HFKW-365mfc	bis zu 10 %	WMO (2010)	**$CF_3CH_2CF_2CHO$**[c], $F_3COCF_2CH_3$
HFKW-227ea	100 %	WMO (2010)	**CF_3CFO**,
HFKW-236fa	bis zu 10 %	WMO (2010)	**$CF_3C(O)CF_3$**[d]
HFKW-43-10mee	bis zu 100%	Eigene Schätzung[e]	CF_3CFO, CF_3CF_2CFO
u-HFKW			
u-HFKW-1234yf	100 %	Hurley et al. (2008)	**CF_3CFO**, HCOCl
u-HFKW-1234ze(E)	bis zu 10 %	WMO (2010)	CF_3CHO, HC(O)F
u-HFKW-1336mzz(E und Z)	bis zu 20 %	Qing et al. (2018)	CF_3CHO, CF_3CClO
u-HFKW-1243zf	bis zu 10 %	Eigene Schätzung	CF_3CHO, HCOCl, XCH_2COCF_3
u-HFKW-1225zc	bis zu 100 %	Eigene Schätzung	CF_3CHO, CF_2O, CF_3COCF_2X, CF_3CClO
u-HFKW-1225ye(E und Z)	bis zu 100 %	Eigene Schätzung	CF_3CFO, HCFO
u-HFKW-1438mzz(E)	bis zu 100 %	Eigene Schätzung	CF_3CF_2CHO, CF_3CHO, CF_3CClO, $CF_3CF_2COCHXCF_3$, $CF_3CF_2CHXCOCF_3$

Stoffname	Molare TFA-Ausbeute	Quelle	Halogeniertes Endprodukt (Burkholder et al. 2015)[a]
u-HFCKW			
u-HFCKW-1233zd(E)	2 %	Sulbaek Andersen et al. (2018)	CF_3CHO, HCOCl, CF_3COCH-ClOH, $CF_3COCHCl_2$
u-HFCKW-1224yd (E und Z)	100 %[f]	Eigene Schätzung	Nicht aufgeführt
HCFE			
HCFE-235da2 (Isofluran)	95 %	Wallington et al. (2002)	CF_2O, CHF_2OCOCF_3[g]
HFE			
HFE-236ea2 (Desfluran)	3 %[h]	Sulbaek Andersen et al. (2012b)	CF_2O, CF_3CFO
HFE-347 (Sevofluran)	7 %	Sulbaek Andersen et al. (2012b)	$(CF_3)_2CHOCFO$, $(CF_3)_2COOCH_2F$
HFE-54-11 Isomer	100 %	Eigene Schätzung	$CF_3CHFCF_2OCOCF_2CF_3$, CF_3CHFCF_2OCOH, CF_3CF_2CHO, CF_3CFO, CF_2O
HFE-7500[h]	100 %	Newsted et al. (2002)	Nicht aufgeführt
Ungesättigte perfluorierte FKW			
Hexafluorpropen (R1216)	100 %	Eigene Schätzung	CF_2O, CF_3CFO

[a] Das primär entstehende Endprodukt ist, falls verfügbar, fett gedruckt.

[b] Die Chlor-initiierte Oxidation ergibt CF_3CHO und CF_2O als Hauptabbauprodukte (Chen et al. 1997).

[c] $CF_3CH_2CF_2CHO$ wird weiter zu CF_3CHO und CF_2O oxidiert (Inoue et al. 2008)

[d] $CF_3C(O)CF_3$ wird photolytisch zu zwei CF_3CO-Radikalen abgebaut (WMO 2010). Beide Radikale werden zu bis zu 10 % zu TFA abgebaut, daher müsste die TFA-Ausbeute von HFKW-236fa, analog zu u-HFKW-1336mzz, streng genommen bis zu 20 % betragen. Da die Emissionsmengen des HFKW-236fa allerdings mengenmäßig vernachlässigbar sind, wurde die TFA-Bildungsrate aus WMO (2010) beibehalten.

[e] Theoretisch wäre hier eine höhere TFA-Bildungsrate möglich, da das Molekül ($CF_3CHFCHFCF_2CF_3$) zwei CF_3-Körper enthält, jedoch besteht keine weiterführende Literatur zur Bildung von TFA aus HFKW-43-10mee, die über die Information in Burkholder et al. (2015) hinausgeht.

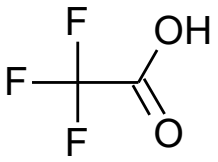
[f] Unbekannt ob TFF und somit TFA entsteht, jedoch trägt u-HFCKW-1224yd ($CF_3CF{=}CHCl$) eine CF_3-Gruppe und das zentrale C-Atom ist fluoriert.

[g] Der Ester CHF_2OCOCF_3 wird praktisch vollständig zu TFA abgebaut (Wallington et al. 2002).

[h] Sulbaek Andersen et al. (2012) geben an, dass 17 % des Abbaus von Desfluran über die Bildung von $CF_3CHFOCF$-Radikalen erfolgt, die wiederum zu 18 % zu TFF oxidieren (welches vollständig zu TFA hydrolysiert). Alle übrigen Abbauwege führen zur Bildung von Carbonylfluorid (CF_2O).

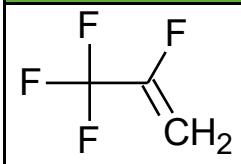
[i] Die Einschätzung für HFE-7500 sollte für alle Vertreter der Reihe (7000, 7100, 7200, 7300 und 7500) zutreffen, da alle mindestens eine CF_3-Gruppe tragen und das direkt benachbarte C-Atom fluoriert ist.

A.8 Anhang zur biologischen Abbaubarkeit und Ökotoxizität

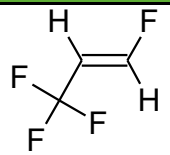
Trifluoressigsäure		CAS 76-05-1	Quelle
	Synonyme: trifluoroacetic acid, TFA EU Produktion / Import: 1000 - 10000 t/a Summenformel: $C_2HF_3O_2$ Wasserlöslichkeit: mischbar mit Wasser Dampfdruck: 130 hPa bei 20°C		ECHA ECHA Wiki[a] Wiki[a] Wiki[a]
Testsystem			
Fisch akut *Danio rerio*	OECD 203	LC_{50} (96 h) > 1200 mg Na-TFA/L NOEC = 1200 mg Na-TFA/L (= 999 mg TFA/L)	ECHA, Boutonnet et al. (1999)
Fish embryo acute toxicity (FET) test *Danio rerio*	OECD 236	EC_{50} (6 d nach Befruchtung) = 700 mg/L	Ulhaq et al. (2013)
Crustacea akut *Daphnia magna*	OECD 202	LC_{50} (48 h) > 1200 mg Na-TFA/L (= 999 mg TFA/L)	ECHA, Boutonnet et al. (1999)
Crustacea chronisch *Daphnia magna*	OECD 211	NOEC (21 d) für Reproduktionsrate und Überleben >= 100 mg Na-TFA /L (>= 25 mg TFA/L)	ECHA
Algen *Raphidocelis subcapitata*	OECD 201	Untersucht wurde Na-TFA ErC_{50} (72 h) = 11,4 mg TFA/L ErC_{10} (72 h) = 0,18 mg TFA/L	ECHA
Raphidocelis subcapitata		EC_{50} (72 h) = 4,8 mg Na-TFA/L NOEC (72 h) = 0,12 mg Na-TFA/L	Boutonnet et al. (1999)
Raphidocelis subcapitata	OECD 201	ErC_{50} (72 h) = 237 mg/L ErC_{10} = 5,6 mg/L NOEC = 2,5 mg/L	ECHA, Chabot (2017)
Cyanobakterien *Anabaena flos-aquae*		EC_{50} (72 h) = 2400 mg Na-TFA/L NOEC (72 h) = 600 mg Na-TFA/L	Boutonnet et al. (1999)
Bakterien Belebtschlamm	OECD 209	EC_{20} (3 h) bzw. EC_{50} (3 h) > 1000 mg Na-TFA/L (=832 mg TFA/L)	ECHA
Wasserpflanzen *Lemna gibba*		EC_{50} (72 h) = 11000 mg Na-TFA/L NOEC (72 h) = 300 mg Na-TFA/L	Boutonnet et al. (1999)
Hydrolyse und biologisches Abbauverhalten			
Hydrolyse		Nicht relevant	
Photolyse	Xenon Lampe > 300 nm	Bildung von 92 µmol/L CO_2 nach 42 min. entsprechend einem Abbau von 0,92 %.	ECHA
Abbaubarkeit	OECD 301 D	Kein Abbau des Natriumsalzes der TFA nach 28 d im Closed Bottle Test.	ECHA
		Abbau von TFA in der Atmosphäre über photochemisch erzeugte OH-Radikale: Errechnete Halbwertszeit 31 d	HSDB
Bioakkumulationspotenzial			
Mesokosmenexperiment	Benthische Süßwasser Mikrobiozoenose	Nach Zugabe von 2-[^{14}C]TFA (43 µg/L) ergab sich geringe, aber statistisch signifikante Anreicherung über die Zeit um fast das 20-	ECHA

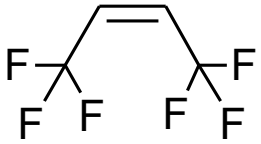
		fache innerhalb 2,5 Jahren von 1,15 x 10^{13} auf 2,22 x 10^{12} µg/Zelle/Tag.	
Risikobewertung und Sicherheitshinweise			
Einstufung GHS	Harmonisierte Einstufung als Corr. 1A (H314), Acute Tox. 4 (H332) und Aquatic Chronic 3 (H412)		ECHA

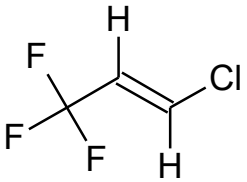
[a] https://de.wikipedia.org/wiki/Trifluoressigs%C3%A4ure (letzter Zugriff 25.05.2018)

2,3,3,3-Tetrafluorpropen		CAS 754-12-1	Quelle
	u-HFKW-1234yf, R1234yf Synonyme: 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene, Polyhaloalkene EU Produktion / Import: 1000-10000 t/a Summenformel: $C_3H_2F_4$ Wasserlöslichkeit: 198,2 - 1540 mg/L bei 24 - 25°C, pH 7 Dampfdruck: 580 kPa bei 20°C		ECHA ECHA ECHA ECHA
Testsystem			
Fische akut	OECD 203	LC_{50} (4 d) = 33 mg/L LC_0 (4 d) = 197 mg/L	ECHA
Fische chronisch *Cyprinus carpio*	OECD 215	Fish juvenile growth test (semistatisch): Keine Mortalität bei höchster Konz. (22 mg/L) beobachtet. NOEC Wachstum = 2,7 mg/L	ECHA
Crustacea akut	OECD 202	EC_{50} (48 h) = 65 mg/L NOEC (48 h) = 34 mg/L	ECHA
Crustacea chronisch *Daphnia magna*	OECD 211	Reproduktionstoxizität NOEC (21 d) 15,2 mg/L (max. Konz.)	ECHA
Algen	OECD 201	EC_{50} (72 h) 2,5 - 100 mg/L NOEC (72 h) 2,5 - 75 mg/L	ECHA
Bakterien Belebtschlamm	OECD 209	EC_{50} (3 h) lag über der Konzentration, die durch Durchblasen der Substanz 25 ml/min erreicht wurde.	ECHA
Hydrolyse und biologisches Abbauverhalten			
Hydrolyse		Nicht relevant	ECHA
Photolyse		Exposure based waiving	ECHA
Abbaubarkeit		Kein Abbau in 28 d unter den Testbedingungen	ECHA
Bioakkumulationspotenzial			
		Log Pow = 2 bei 25 °C und pH 7	ECHA
Andere Gefährlichkeitsmerkmale			
		Extrem entzündbar	ECHA
Risikobewertung und Sicherheitshinweise			
Einstufung GHS	Aggregierte Einstufung durch Notifizierer in Flam. Gas 1 (H220) und H280 (enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren).		ECHA

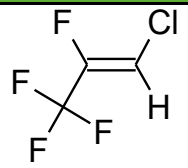
Hinweis: Unter der CAS 754-12-1 finden sich in der ECHA Datenbank zwei Einträge: 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene und polyhaloalkene. Die dokumentierten Untersuchungen zu Polyhaloalkenen wurden mit 2,3,3,3-tetrafluoropropene durchgeführt. Wenn keine Methoden aufgeführt sind, ist die Datenlage dünn und die Angaben könnten auch aus QSAR Abschätzungen stammen.

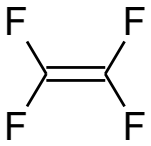
Trans-1,3,3,3-tetrafluorpropen		CAS 1645-83-6 bzw. 29118-24-9	Quelle
	u-HFKW-1234ze(E), R1234ze(E), HFO-1234ze(E) Synonyme: 1,3,3,3-Tetrafluorprop-1-en, (1*E*)-1,3,3,3-Tetrafluor-prop-1-en Summenformel: $C_3H_2F_4$		ECHA Pubchem
Testsystem			
Fisch akut	OECD 203	LC0 (4 days) > 117 mg/L	ECHA
Crustacea akut	OECD 202	EC50 (48 h) > 160 mg/L	ECHA
Algen	OECD 201	EC50 (72 h) > 170 mg/L NOEC (72 h) > 170 mg/L EC10 (72 h) > 170 mg/L	ECHA
Hydrolyse und biologisches Abbauverhalten			
Abbaubarkeit		Kein aerober Abbau nach 28 d	ECHA
Andere Gefährlichkeitsmerkmale			
		Extrem entzündbar	ECHA
Risikobewertung und Sicherheitshinweise			
Einstufung GHS	Aggregierte Einstufung durch Notifizierer in Flam. Gas 1 (H220) und H280 (enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explo-dieren), Skin Irrit. 2 (H315), Eye Irrit. 2 (H319) und Spezifische Zielorgantoxizität STOT SE 3: Kann die Atemwege reizen (H335).		ECHA

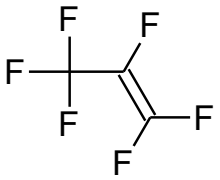
Cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorbuten		CAS 692-49-9	Quelle
	u-HFKW-1336mzz(Z), R1336mzz(Z), HFO-1336mzz(Z) Synonyme: (2*Z*)-1,1,1,4,4,4-Hexafluorbut-2-en EU Produktion / Import: 10-100 t/a Summenformel: $C_4H_2F_6$ Wasserlöslichkeit: 763 – 895 mg/L bei 0 - 50°C, pH 7 Dampfdruck: 60,435 kPa bei 20°C		 ECHA ECHA ECHA ECHA ECHA
Testsystem			
Fisch akut *Oryzias latipes*	OECD 203	LC_{50} (96 h) = 76,1 mg/L (semistatisch)	ECHA
Fisch chronisch *Gobiocypris rarus*	OECD 210	Fish, Early-life Stage Test NOEC (35 d) = 10 mg/L (Schlupf, Überleben, Verhalten, Fehlbildungen), semistatisch	ECHA
Crustacea akut *Daphnia magna*	OECD 202	EC_{50} (48 h) = 22,5 mg/L	ECHA
Crustacea chronisch *Daphnia magna*	OECD 211	NOEC (Reproduktion) = 10 mg/L semistatisch	ECHA
Algen *Raphidocelis subcapitata*	OECD 201	ErC_{50} (72 hours) >23,7 mg/L NOEC (72 hours) = 6,92 mg/L	ECHA
Bakterien Belebtschlamm	OECD 209	EC_{50} (3 h) > 1000 mg/L.	ECHA
Hydrolyse und biologisches Abbauverhalten			
Hydrolyse	OECD 211	< 10% Hydrolyse nach 5 d bei 50 °C und pH 4, 7 und 9	ECHA
Photolyse			
Abbaubarkeit	OECD 301 D	Kein Abbau (0 %) in 28 d	ECHA
Bioakkumulationspotenzial			
		Log P_{ow} = 2,3 bei 30 °C und pH 6,1	ECHA
Risikobewertung und Sicherheitshinweise			
Einstufung GHS	Es wurde keine Einstufung in Gefahrenklassen notifiziert.		ECHA

Trans-1-chlor-3,3,3-trifluorpropen		CAS 2730-43-0 bzw. 102687-65-0	Quelle
	u-HFCKW-1233zd(E), R1233zd(E), HCFO-1233zd(E) Synonyme: 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen, (1*E*)-1-Chlor-3,3,3-trifluorprop-1-en EU Produktion / Import: 100-1000 t/a Summenformel: $C_3H_2F_4$ Wasserlöslichkeit: 1,9 g/L bei 20 °C und pH 7,5 – 7,6 Dampfdruck: 106,5 kPa bei 19,9 °C		ECHA ECHA ECHA Fleets 2017 ECHA ECHA
Testsystem			
Fisch akut *Oncorhynchus mykiss*	OECD 203	LC_{50} (96 h) = 38 mg/L (statisch)	ECHA
Crustacea *Daphnia magna*	OECD 202	EC_{50} (48 h) = 82 mg/L (statisch)	ECHA
Algen *Raphidocelis subcapitata*	OECD 201	EC_{50} (72 h) > 215 mg/L NOEC (72 h) = 115 mg/L	ECHA
Hydrolyse und biologisches Abbauverhalten			
Hydrolyse		Nicht relevant	ECHA
Photolyse		Halbwertszeit in der Atmosphäre durch Reaktion mit OH-Radikalen 26 Tage.	ECHA
Abbaubarkeit	OECD 301 D	Kein Abbau im Closed Bottle Test innerhalb 28 d.	ECHA
Bioakkumulationspotenzial			
		Log Pow = 2,2 bei 25 °C und pH 7,4	ECHA
Risikobewertung und Sicherheitshinweise			
Einstufung GHS	Trans-Isomer: Aggregierte Einstufung durch Notifizierer in H280 (enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren), Skin Irrit. 2 (H315), Eye Irrit. 2 (H319) und spezifische Zielorgantoxizität STOT SE 3: Kann die Atemwege reizen (H335). 1E-Isomer: Aggregierte Einstufung durch Notifizierer in H280 und Aquatic Chronic 3 (H412).		ECHA

Hinweis: In der ECHA Datenbank finden sich für den Trans- bzw. (1*E*)-Isomer verschiedene Einträge/CAS-Nummern. Die Abbau- und Ökotoxizitätsdaten beziehen sich auf den (1*E*)-Isomer.

Cis-1-chlor-2,3,3,3-tetrafluorpropen		CAS 3110-38-1	Quelle
	u-HFCKW-1224yd(Z), R1224yd(Z), HCFO,1224yd(Z) Synonyme: 1-Chlor-2,3,3,3-tetrafluorpropen, (1*Z*)-1-Chlor-2,3,3,3-tetrafluorpropen		ECHA
Risikobewertung und Sicherheitshinweise			
Einstufung GHS	Aggregierte Einstufung durch Notifizierer in Skin Irrit. 2 (H315), Eye Irrit. 2 (H319) und spezifische Zielorgantoxizität STOT SE 3: Kann die Atemwege reizen (H335).		ECHA

Tetrafluorethen (TFE)		CAS 116-14-3	Quelle
	Synonyme: Tetrafluorethylen EU Produktion / Import: 10000-100000 t/a Summenformel: C_2F_4 Wasserlöslichkeit: 110 g/L bei 28°C Dampfdruck: 32395 hPa bei 24,3°C		ECHA ECHA ECHA ECHA ECHA
Testsystem			
Fisch akut	ECOSAR v1.00a	LC_{50} (96 h) 379 mg/L (QSAR Abschätzung) LC_{50} (96 h) 646 mg/L (QSAR Abschätzung)	ECHA ECETOC (2003)
Crustacea akut	ECOSAR v1.00a	LC_{50} (48 h) 190 mg/L (QSAR Abschätzung) LC_{50} (48 h) 646 mg/L (QSAR Abschätzung)	ECHA ECETOC (2003)
Algen	ECOSAR v1.00a	LC_{50} (96 h) 64 mg/L (QSAR Abschätzung) LC_{50} (96 h) 381 mg/L (QSAR Abschätzung)	ECHA ECETOC (2003)
Hydrolyse und biologisches Abbauverhalten			
Hydrolyse		Nicht relevant	ECHA
Photolyse		Photoabbau in Atmosphäre über OH Radikale zu Hydrogenfluorid (HF), Halbwertszeit in Atmosphäre 17 h bzw. 0,7 d (Acerboni et al. 1999).	ECHA HSDB
Abbaubarkeit	BIOWIN v4.10	Nicht leicht abbaubar (QSAR-Abschätzung) Keine experimentellen Daten verfügbar	ECHA HSDB
Bioakkumulationspotenzial			
	EPISUIT	Geringes Bioakkumulationspotential QSAR BCF-Schätzwert 4,9 OSAR BCF Schätzwert Fische: BCF = 3	ECETOC (2003) HSDB
Andere Gefährlichkeitsmerkmale			
		Potentielles Karzinogen für Menschen (Gruppe 2B).	HSDB
Risikobewertung und Sicherheitshinweise			
Einstufung GHS	Aggregierte Einstufung durch Notifizierer in Skin Irrit. 2 (H315), Eye Irrit. 2 (H319) und spezifische Zielorgantoxizität STOT SE 3: Kann die Atemwege reizen (H335).		

Hexafluorpropen		CAS 116-15-4	Quelle
	Synonyme: Hexafluorprop-1-en EU Produktion / Import: 10000-100000 t/a Summenformel: C_3F_6 Wasserlöslichkeit 82 mg/L bei 28°C Dampfdruck: 587952 Pa bei 25°C		ECHA ECHA ECHA ECHA ECHA
Testsystem			
Fisch akut	ECOSAR v1.00a	LC_{50} (96 h) 128 mg/L (QSAR Abschätzung) LC_{50} (96 h) 86 mg/L (QSAR Abschätzung)	ECHA ECETOC (2005)
Crustacea akut	ECOSAR v1.00a	LC_{50} (48 h) 72 mg/L (QSAR Abschätzung) LC_{50} (48 h) 93 mg/L (QSAR Abschätzung)	ECHA ECETOC (2005)
Algen	ECOSAR v1.00a	LC_{50} (72 h) 33,4 mg/L (QSAR Abschätzung) LC_{50} (72 h) 58 mg/L (QSAR Abschätzung)	ECHA ECETOC (2005)
Bakterien		Exposure based waiving	ECHA
Hydrolyse und biologisches Abbauverhalten			
Hydrolyse		Nicht relevant	
Photolyse		Reaktion mit OH-Radikalen zu Carbonylfluorid und Trifluoracetylfluorid. Halbwertszeit in der Atmosphäre 6,2 d (Acerboni et al. 2001) Reaktion in Atmosphäre mit photochemisch produziertem OH-Radikalen und Ozon führt zu Halbwertszeiten von 21 bzw. 95 d.	ECHA HSDB
Abbaubarkeit		QSAR- Abschätzung. Kein signifikanter Abbau Keine experimentellen Daten vorhanden	ECHA ECETOC (2005)
Bioakkumulationspotenzial			
		Aufgrund der Flüchtigkeit und des log K_{ow} < 3,0 geringes Bioakkumulationspotential erwartet. Nach verschiedenen Methoden geschätzte BCF-Werte liegen zwischen 2,0 und 8,6 Geringe Bioakkumulation: Schätzwert BCF = 24.	ECHA ECETOC (2005) HSDB
Risikobewertung und Sicherheitshinweise			
Einstufung GHS	Harmonisierte Einstufung in Acute Tox. 4 (H332) und spezifische Zielorgantoxizität STOT SE 3: Kann die Atemwege reizen (H335).		ECHA

A.9 Anhang zu den Projektionen aus Kapitel 3

Tabelle A 5: Bestandsanteile verschiedener Kältemittel und ihrer Alternativen in unterschiedlichen Sektoren in Deutschland in den Jahren 2010 bis 2016 in Prozent. Quelle: Warncke et al. (2017). -, keine Daten verfügbar.

Sektor	Genutzte Kältemittel	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Pkw								
	HFKW-134a	100 %	100 %	100 %	99,8 %	99,4 %	98,6 %	94,4 %
	Alternativen	0 %	0 %	0 %	0,2 %	0,6 %	1,4 %	5,6 %
	u-HFKW-1234yf	0 %	0 %	0 %	0,2 %	0,6 %	1,4 %	5,6 %
Supermarkt								
	HFCKW-22	6 %	0 %	0 %	0 %	0%	0%	0 %
	R404A	75 %	79 %	81 %	82 %	79 %	75 %	68,3%
	R407C	2 %	1 %	1 %	0 %	0 %	0 %	0 %
	HFKW-134a	11 %	11 %	10 %	11 %	11 %	12 %	13,4 %
	R422 (Umrüstung)	5 %	6 %	3 %	1 %	0 %	0 %	0 %
	Alternativen							
	R410A	0 %	0 %	0 %	0 %	1 %	1 %	3,4 %
	R744 (CO_2)	2 %	3 %	4 %	6 %	9 %	12 %	14,4 %
	R449A	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	1 %	1,9 %
	R448A	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0,4 %
Discounter								
	R404A	54 %	54 %	53 %	52 %	51 %	48%	44,3 %
	HFKW-134a	45 %	45 %	45 %	46 %	46 %	48%	48,8 %
	Alternativen							
	R410A	0 %	0 %	0 %	0 %	1 %	1 %	1,2 %
	R744 (CO_2)	1 %	1 %	1 %	2 %	3 %	4 %	5,2 %
	R290	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0,5 %
Bewegliche Raumklimageräte								
	HFCKW-22	9 %	4 %	2 %	1 %	0 %	0 %	0 %
	R407C	71 %	72 %	70 %	68 %	64 %	56,3 %	49,8 %
	R410A	15 %	19 %	23 %	27 %	31 %	43,7 %	50 %
	Alternativen							
	HFKW-32	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0,2 %
	Kohlenwasserstoffe	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %	-

Tabelle A 6: Annahmen zur Marktdurchdringung von Kälte- und Treibmitteln in den verschiedenen Anwendungsbereichen bis zum Jahr 2050 in der EU-28 in Prozent im AnaFgas-Modell. Für vereinheitlichte Gemische (z.B. R450A/R513A) ist der mittlere GWP über beide Gemische angegeben.

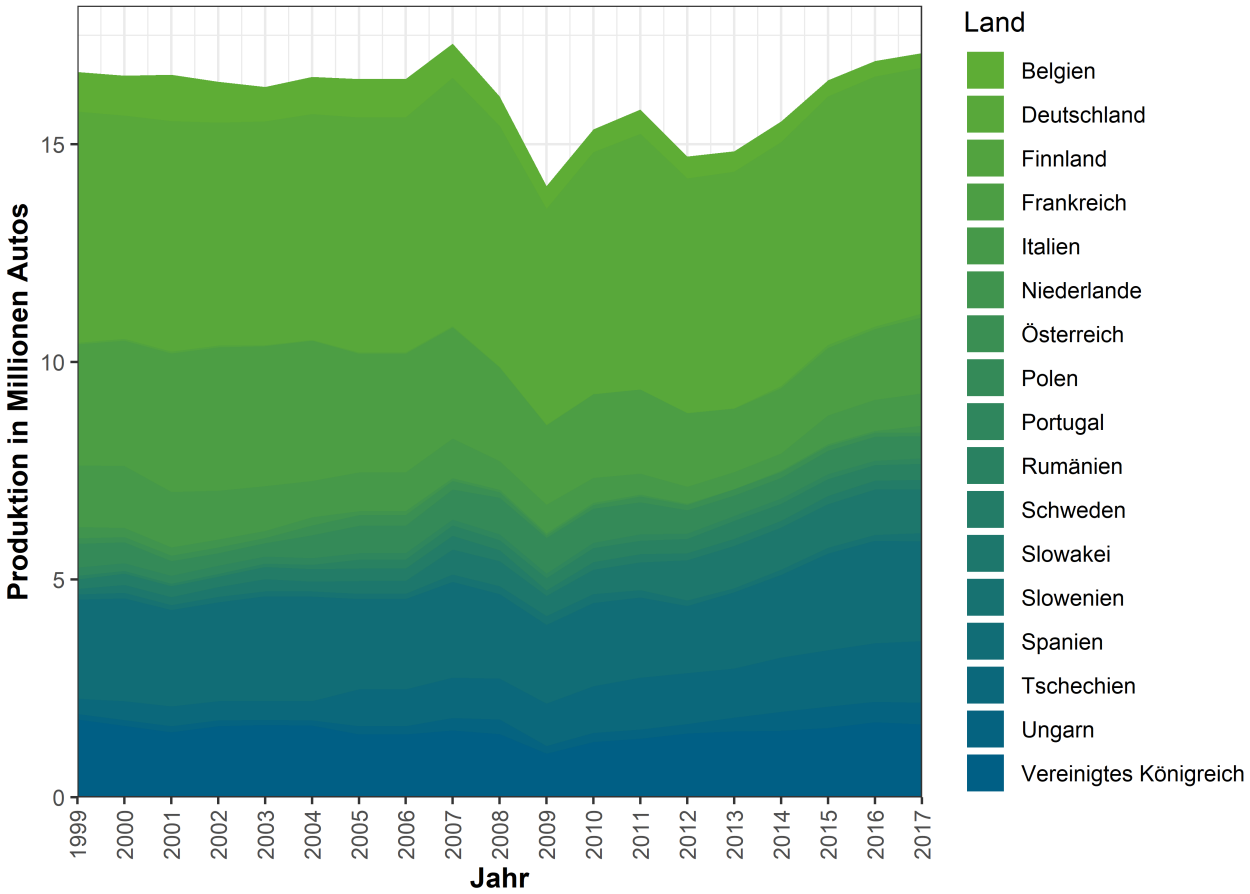
Anwendungsbereich	Kälte- bzw. Treibmittel und mögliche Niedrig-GWP-Alternativen	GWP	Jahr				
			2018	2019	2020	2030	2050
Haushaltskälte							
	R600a (Isobutan)	3	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**
Gewerbekälte							
Steckerfertige Einzelgeräte							
	HFKW-134a	1.430	**70**	**45**	**20**	**0**	**0**
	R455A/R454C	148	**0**	**25**	**50**	**70**	**70**
	R290 (Propan) direkt	3	**30**	**30**	**30**	**30**	**30**
Zentralanlagen							
	R404A (80 % Anteil) und HFKW-134a (20 % Anteil)	3.922 und 1.380	**53**	**20**	**5**	**0**	**0**
	R448A/R449A	1.392	**30**	**30**	**20**	**5**	**0**
	R513A (auch in Kaskade)	631	**0**	**10**	**15**	**20**	**15**
	u-HFKW-1234ze + R744 (CO_2) Kaskade (subkritisch)	7 und 1	**0**	**5**	**5**	**5**	**5**
	Kohlenwasserstoffe	3-6	**2**	**5**	**5**	**10**	**10**
	R744 (CO_2) (transkritisch)	1	**15**	**20**	**35**	**40**	**40**
	Andere Systeme/Technologien	-	**0**	**10**	**15**	**20**	**30**
Verflüssigungssätze							
	R404A	3.922	**30**	**0**	**0**	**0**	**0**
	HFKW-134a	1.430	**70**	**25**	**10**	**0**	**0**
	R448A/R449A	1.392	**0**	**15**	**15**	**10**	**0**
	R513A	631	**0**	**30**	**15**	**5**	**0**
	R454C/R455A	148	**0**	**5**	**15**	**20**	**25**
	u-HFKW-1234ze	7	**0**	**5**	**10**	**20**	**25**
	R290 (Propan)	3	**0**	**10**	**15**	**20**	**20**
	R744 (CO_2)	1	**0**	**10**	**20**	**25**	**30**
Industriekälte							
	R404A	3.922	**25**	**0**	**0**	**0**	**0**
	R134a	1.430	**30**	**20**	**5**	**0**	**0**
	R450A/R513A	618	**5**	**25**	**30**	**10**	**0**
	u-HFKW-1234ze	7	**0**	**10**	**15**	**20**	**20**
	Kohlenwasserstoffe	3-6	**0**	**0**	**5**	**10**	**10**
	R717 (NH_3)	0	**40**	**45**	**45**	**60**	**70**

Anwendungsbereich	Kälte- bzw. Treibmittel und mögliche Niedrig-GWP-Alternativen	GWP	Jahr				
			2018	2019	2020	2030	2050
Transportkälte							
Lkw & Anhänger, Kühlcontainer							
	R404A	3.922	**15**	**5**	**0**	**0**	**0**
	R452A	2.140	**65**	**70**	**0**	**0**	**0**
	HFKW-134a	1.430	**20**	**5**	**0**	**0**	**0**
	R513A	631	**0**	**20**	**50**	**20**	**0**
	R454C/R455A	148	**0**	**0**	**50**	**70**	**90**
	R744 (CO_2)	1	**0**	**0**	**0**	**10**	**10**
Kleine Kühlfahrzeuge bis 3,5 Tonnen							
	R404A	3.922	**20**	**0**	**0**	**0**	**0**
	R452A	2.140	**20**	**40**	**10**	**0**	**0**
	HFKW-134a	1.430	**60**	**30**	**0**	**0**	**0**
	R513A	631	**0**	**20**	**40**	**5**	**0**
	R454C/R455A	148	**0**	**10**	**50**	**90**	**90**
	R744 (CO_2)	1	**0**	**0**	**0**	**5**	**10**
Stationäre Klimaanlagen							
Bewegliche Raumklimageräte							
	R410A	2.088	**75**	**30**	**0**	**0**	**0**
	HFKW-32	675	**15**	**30**	**20**	**0**	**0**
	R454C/R455A	148	**0**	**30**	**70**	**90**	**90**
	R290 (Propan) direkt	1	**10**	**10**	**10**	**10**	**10**
Split-Klimageräte							
	R410A	2.088	**70**	**20**	**0**	**0**	**0**
	HFKW-32	675	**30**	**35**	**15**	**0**	**0**
	R454C/R455A	148	**0**	**45**	**85**	**100**	**100**
Multisplit-Klimageräte / Variabler Kältemittelstrom (VRF)							
	R410A	2.088	**85**	**35**	**0**	**0**	**0**
	R466A	733	**0**	**5**	**5**	**5**	**5**
	HFKW-32	675	**15**	**15**	**20**	**0**	**0**
	R454C/R455A	148	**0**	**45**	**75**	**95**	**95**
Wärmepumpen							
	R410A	2.088	**48**	**35**	**5**	**0**	**0**
	R407C	1.774	**40**	**20**	**0**	**0**	**0**
	HFKW-134a	1.430	**10**	**0**	**0**	**0**	**0**
	HFKW-32	675	**0**	**20**	**35**	**5**	**5**
	R513A	631	**0**	**5**	**5**	**5**	**5**
	R454C/R455A	148	**0**	**10**	**45**	**80**	**80**

Anwendungsbereich	Kälte- bzw. Treibmittel und mögliche Niedrig-GWP-Alternativen	GWP	Jahr				
			2018	2019	2020	2030	2050
	R600a (Isopentan)	3	**2**	**5**	**10**	**10**	**10**
Mobile Klimaanlagen							
Pkw							
	u-HFKW-1234yf	4	**100**	**99**	**95**	**90**	**80**
	R744 (CO_2)	1	**0**	**1**	**5**	**10**	**20**
Nutzfahrzeuge							
	HFKW-134a	1.430	**80**	**80**	**10**	**0**	**0**
	u-HFKW-1234yf	4	**20**	**20**	**80**	**90**	**90**
	R744 (CO_2)	1	**0**	**0**	**10**	**10**	**10**
Busse							
	HFKW-134a	1.430	**99**	**80**	**10**	**0**	**0**
	R513A	631	**1**	**20**	**80**	**80**	**80**
	R744 (CO_2)	1	**0**	**0**	**10**	**20**	**20**
Züge							
	HFKW-134a	1.430	**99**	**90**	**10**	**0**	**0**
	R513A	631	**0**	**5**	**60**	**50**	**50**
	R744 (CO_2)	1	**0**	**0**	**20**	**30**	**30**
	R729 (Luft)	0	**1**	**5**	**10**	**20**	**20**
Flüssigkeitskühlsätze							
Verdränger-Verdichter							
	Hoch-GWP-Stoffe (R407C, R404A, HFKW-134a)	1.430-3.922	**80**	**50**	**0**	**0**	**0**
	R466A	733	**0**	**10**	**15**	**5**	**0**
	R454C/R455A	148	**0**	**13**	**45**	**45**	**45**
	u-HFKW-1234ze	7	**0**	**2**	**10**	**20**	**20**
	R717 (NH_3)	0	**20**	**25**	**25**	**25**	**30**
	R718 (H_2O)	0	**0**	**0**	**5**	**5**	**5**
Zentrifugalverdichter							
	Hoch-GWP Stoffe (R410A und HFKW-134a)	2.088 und 1.430	**75**	**30**	**0**	**0**	**0**
	u-HFKW-1234ze	7	**12,5**	**35**	**50**	**50**	**50**
	u-HFCKW-1233zd	4,5	**12,5**	**35**	**50**	**50**	**50**
Schaumtreibmittel							
PU-Schaum							
	Hoch-GWP-Stoffe (HFKW-134a, HFKW-245fa, HFKW-365mfc)	794-1.430	**99**	**90**	**75**	**0**	**0**

Anwendungsbereich	Kälte- bzw. Treibmittel und mögliche Niedrig-GWP-Alternativen	GWP	Jahr				
			2018	2019	2020	2030	2050
	u-HFCKW-1233zd	4,5	**0,5**	**5**	**25**	**50**	**50**
	u-HFKW-1336mzz	9	**0,5**	**5**	**25**	**50**	**50**
Einkomponentenschaum							
	HFKW-134a	1.430	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**
	Kohlenwasserstoffe	3-6	**99**	**99**	**99**	**99**	**99**
XPS-Schaum							
	HFKW-134a	1.430	**40**	**0**	**0**	**0**	**0**
	HFKW-152a	124	**50**	**20**	**10**	**0**	**0**
	u-HFKW-1234ze	7	**10**	**80**	**90**	**100**	**100**
Treibmittel							
Technische Aerosole							
	u-HFKW-1234ze	7	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**
Dosieraerosole (MDIs)							
	HFKW-227ea	3.220	**12**	**12**	**12**	**12**	**12**
	HFKW-134a	1.430	**88**	**88**	**88**	**88**	**88**
Weitere							
Lösemittel							
	HFKW-43-10mee	1.640	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**
Feuerlöschmittel							
	HFKW-227ea	3.220	**10**	**5**	**3**	**0**	**0**
	Fluorketone	-	**90**	**95**	**98**	**100**	**100**
Halbleiterindustrie							
	HFKW-23	14.800	**3**	**3**	**3**	**3**	**3**
	SF_6 und FKW	-	**97**	**97**	**97**	**97**	**97**
Emissionen aus der Herstellung halogenierter Kohlenwasserstoffe							
	HFKW-23	14.800	**31**	**31**	**31**	**31**	**31**
	HFKW-143a	4.470	**9**	**9**	**9**	**9**	**9**
	HFKW-125	3.500	**18**	**18**	**18**	**18**	**18**
	HFKW-227ea	3.220	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**
	HFKW-134a	1.430	**13**	**13**	**13**	**13**	**13**
	HFKW-365mfc	794	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**
	HFKW-32	675	**9**	**9**	**9**	**9**	**9**
	SF_6 und FKW	-	**18**	**18**	**18**	**18**	**18**

Abbildung A 1: Produktionsmengen von Pkw in 17 wichtigen EU-Mitgliedsstaaten für die Jahre 1999 bis 2017.



Quelle: Daten aus der Statistik der „Organisation Internationale des Constructeurs d'Automobiles“ (OICA, Internationale Automobilherstellervereinigung), Eigene Darstellung, Öko-Recherche

A.10 Anhang zu den Ergebnissen der Niederschlagsanalyse aus Kapitel 4

A.10.1 Material zur Probenahme der Niederschlagsproben

Tabelle A 7: Material, welches jeder in das Messprogram involvierten Station des DWD zur Verfügung gestellt wurde.

Artikel	Anzahl
Zentrifugenröhrchen (Polypropylen, 15 mL Nennvolumen) mit Schraubdeckel (Polypropylen)	500–600 Stück
Wasserfester Folienschreiber	1 Stück
Probenahmeprotokoll	25 Stück
Kleine Versandkartons (größtmöglicher Maxibrief)	25 Stück
Selbstklebende Briefmarken zu je 2,60 Euro	25 Stück
Paketband	1 Rolle
Gefrier-Allzweckbeutel	>25 Stück
Adressaufkleber TZW-Karlsruhe	25 Stück

A.10.2 Anweisung zur Probenahme der Niederschlagsproben

„Im Falle eines Niederschlagsereignisses möchten wir Sie bitten, den gesammelten Niederschlag durch kurzes Schütteln zu homogenisieren und eines der Röhrchen mit ca. 10 mL des Niederschlags zu füllen.

Das Röhrchen bitte wieder gut verschließen und mit dem 8-stelligen Probencode beschriften. Der Probencode setzt sich aus dem Kürzel Ihrer Messstation, dem Jahr, Monat und der laufenden Nummer innerhalb eines Monats zusammen. So bekommt die erste Probe im März 2018 der Station Stuttgart beispielsweise den Code SU180301. Die Codes können Sie der Vorlage für die Probendokumentation entnehmen. Zusätzlich möchten wir Sie bitten, dort die gefallene Niederschlagsmenge des beprobten Ereignisses zu dokumentieren. Die Niederschlagsmengen benötigen wir u. a. zur Erstellung von volumenäquivalenten Monatsmischproben aus den von Ihnen gesammelten Einzelproben.

Nach Ablauf des jeweiligen Sammelmonats schicken Sie bitte die gesammelten Proben des Monats zusammen mit der Dokumentation der entsprechenden Niederschlagsmengen an untenstehende Adresse. Das Versandmaterial und weitere Probenahmegefäße werden Ihnen im Laufe des Februars zugeschickt.

Zur Absicherung soll im ersten Monat zusätzlich eine Probe des entionisierten Wassers erstellt werden. Nehmen Sie hierzu eines der Röhrchen und befüllen Sie es mit entionisiertem Wasser (ca. 10 mL). Beschriften Sie es bitte mit ION, Stationskürzel und Jahr und Monat der Probenahme. Beispiel für Stuttgart im März 2018: SUION1803.

Zusätzlich bitte im ersten Monat eine Probe des Trinkwassers vor Ort entnehmen. Nehmen Sie hierzu eines der Röhrchen und befüllen (ca. 10 mL) Sie es nach ca. 10-sekündiger Laufzeit des Trinkwassers. Beschriften Sie es bitte mit TW, Stationskürzel und Jahr und Monat der Probenahme. Beispiel für Stuttgart im März 2018: SUTW1803.

Die Probenahme soll möglichst ab dem 01.02.2018 (bzw. ab Erhalt der Materialien, sollte dies nach dem 01.02. der Fall sein) beginnen und kontinuierlich bis zum 01.03.2020 durchgeführt werden. Die

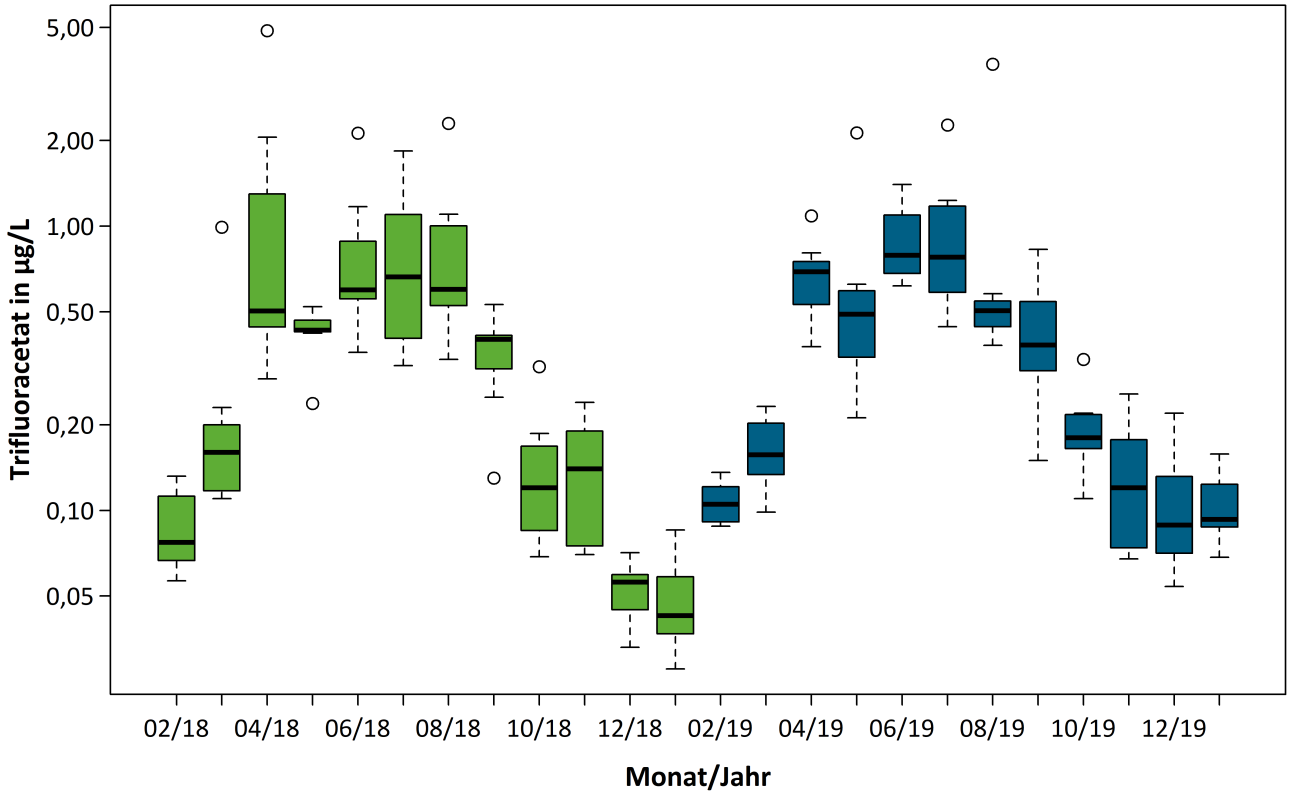
Probenahme erfolgt aus dem Auffangbehälter einer der beiden Niederschlagsauffangwannen zum Probenwechsel (allgemein 09:00 UTC im Routinebetrieb, 06:00 UTC Intensivbetrieb).

Falls Sie vor Ort über einen Kühlschrank verfügen, sollten die Proben bis zum Versenden in diesem aufbewahrt werden. Falls kein Kühlschrank vorhanden ist, lagern Sie die Proben bitte an einem möglichst kühlen und schattigen Ort.

Bitte nach der Probenahme und vor dem Versand darauf achten, dass die Probengefäße gut verschlossen sind."

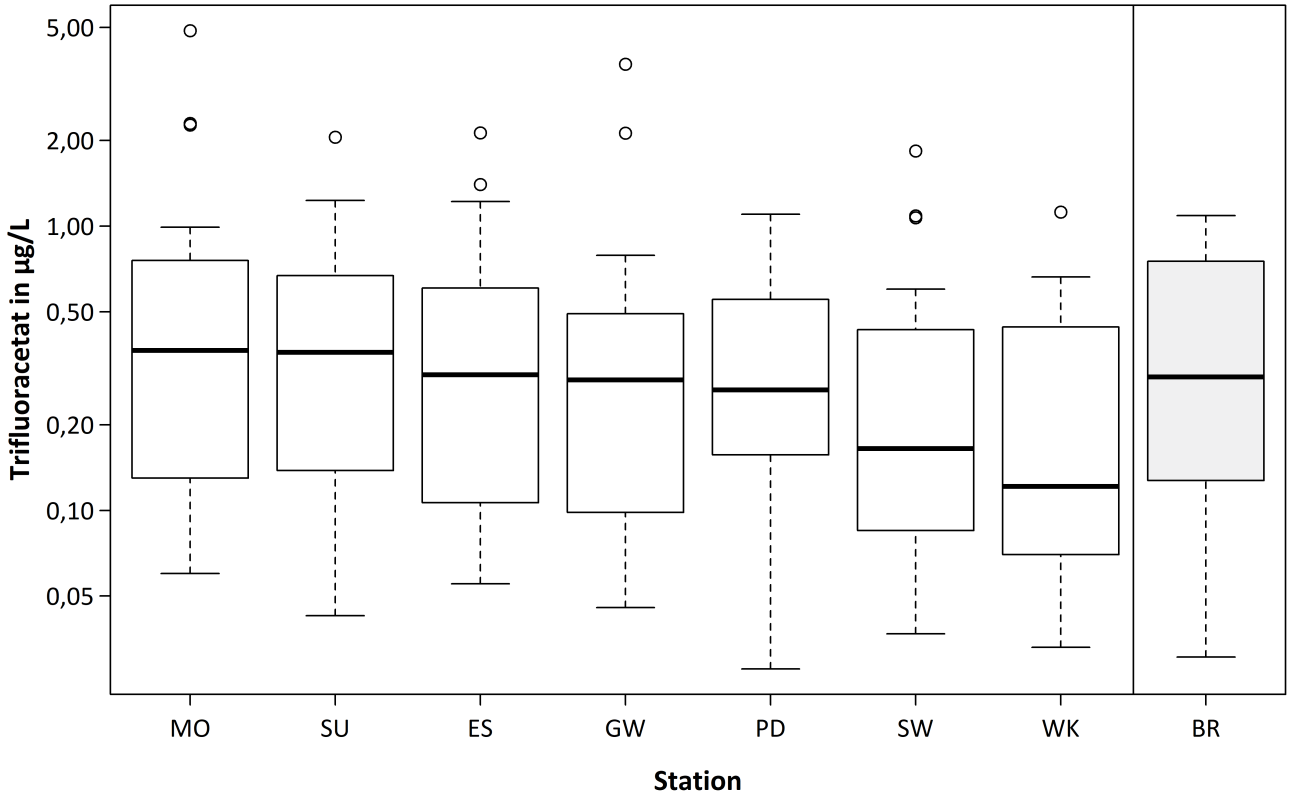
A.10.3 Analyseergebnisse

Abbildung A 2: Boxplots der niederschlagsgewichteten Trifluoracetat-Konzentrationen der volumenäquivalenten Monatsmischproben des Niederschlags von Februar 2018 (02/18) bis Januar 2020 von sieben der acht Messstationen. Daten für die Station Brocken sind nicht dargestellt, da diese im Gegensatz zu den Ergebnissen der anderen Stationen die Summen aus nasser und trockener Deposition beinhalten. Gezeigt ist das Worst-case-Szenario. Gruppierung der Daten anhand der Zeit (Monat und Jahr). Die Station Stuttgart ist nicht in 02/18 enthalten. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. Die Zeiträume Februar bis Januar sind farblich hervorgehoben.



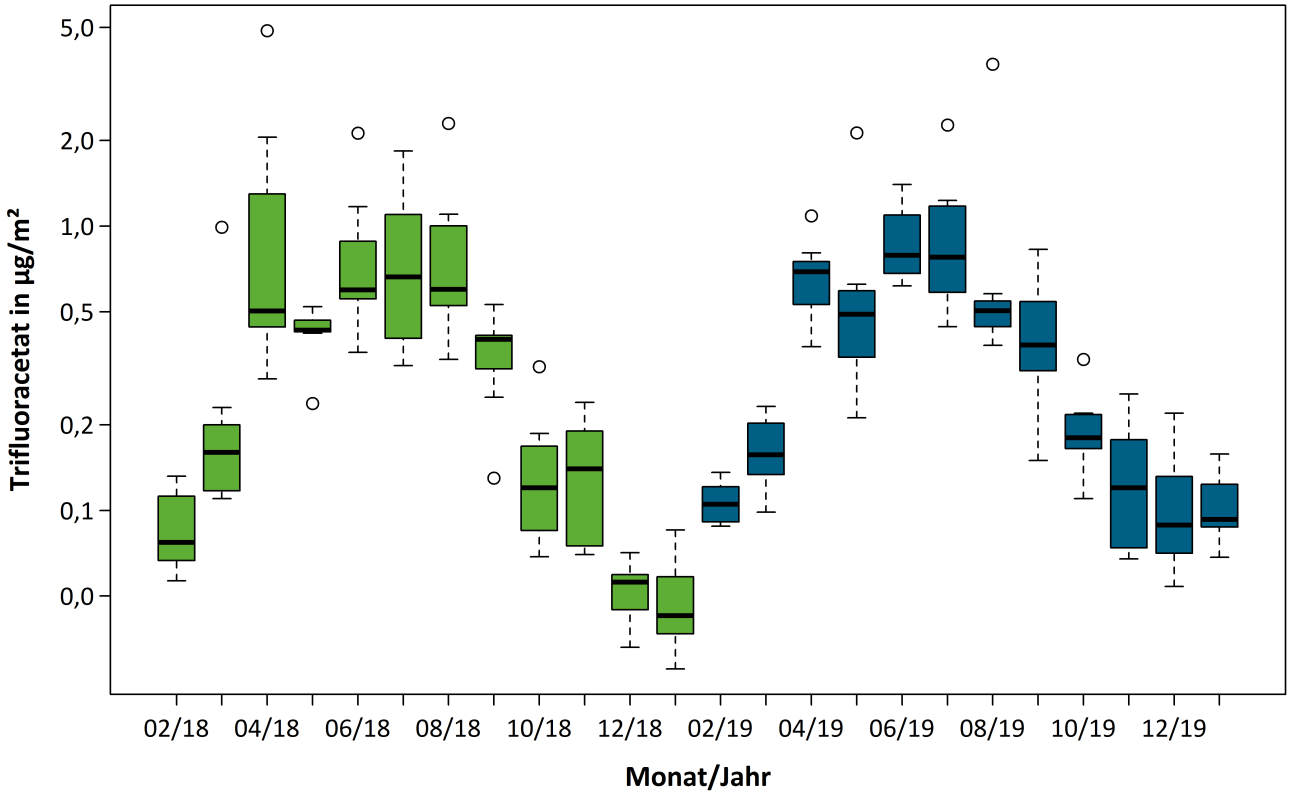
Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche und TZW Karlsruhe

Abbildung A 3: Boxplots der Trifluoracetat-Konzentrationen der volumenäquivalenten Monatsmischproben des Niederschlags von Februar 2018 bis Januar 2020 (für Station Stuttgart von März 2018 bis Januar 2020). Gezeigt ist das Worst-case-Szenario. Gruppierung der Daten anhand des Ortes (Messstation). Reihenfolge der Messstationen nach absteigender Median-Konzentration. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. An der Station Brocken (BR) wurde nasse und trockene Deposition gemeinsam erfasst, an allen anderen Stationen nur nasse Deposition.



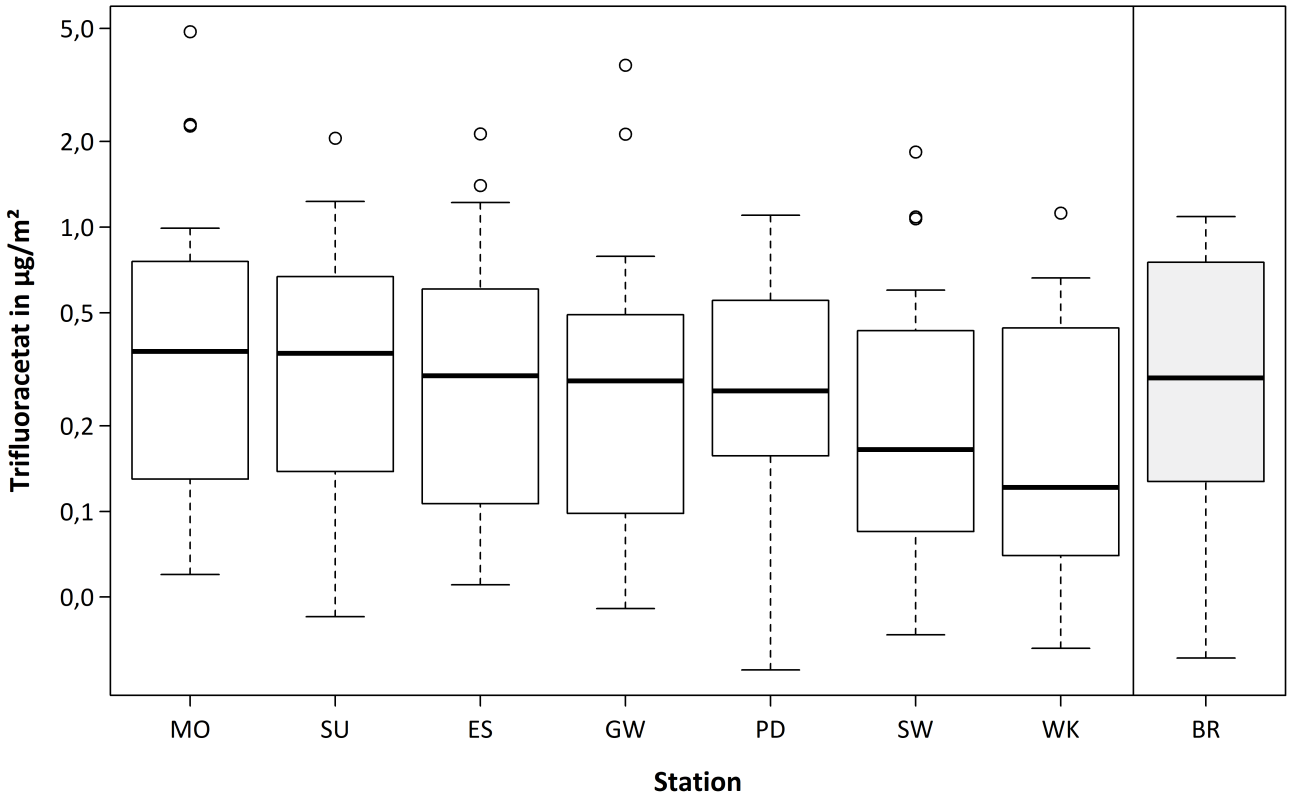
Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche und TZW Karlsruhe

Abbildung A 4: Boxplots der Trifluoracetat-Einträge über den Niederschlag von Februar 2018 (02/18) bis Januar 2020 (Analyse der volumenäquivalenten Monatsmischproben) aller 7, ausschließlich die nasse Deposition erfassenden, Messstationen. Gezeigt ist das Worst-case-Szenario. Gruppierung der Daten anhand der Zeit (Monat und Jahr). Station Stuttgart nicht in 02/18 enthalten. Daten für die Station Brocken sind nicht dargestellt, da die Summe aus nasser und trockener Deposition beinhalten. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. Die Zeiträume Februar bis Januar sind farblich hervorgehoben.



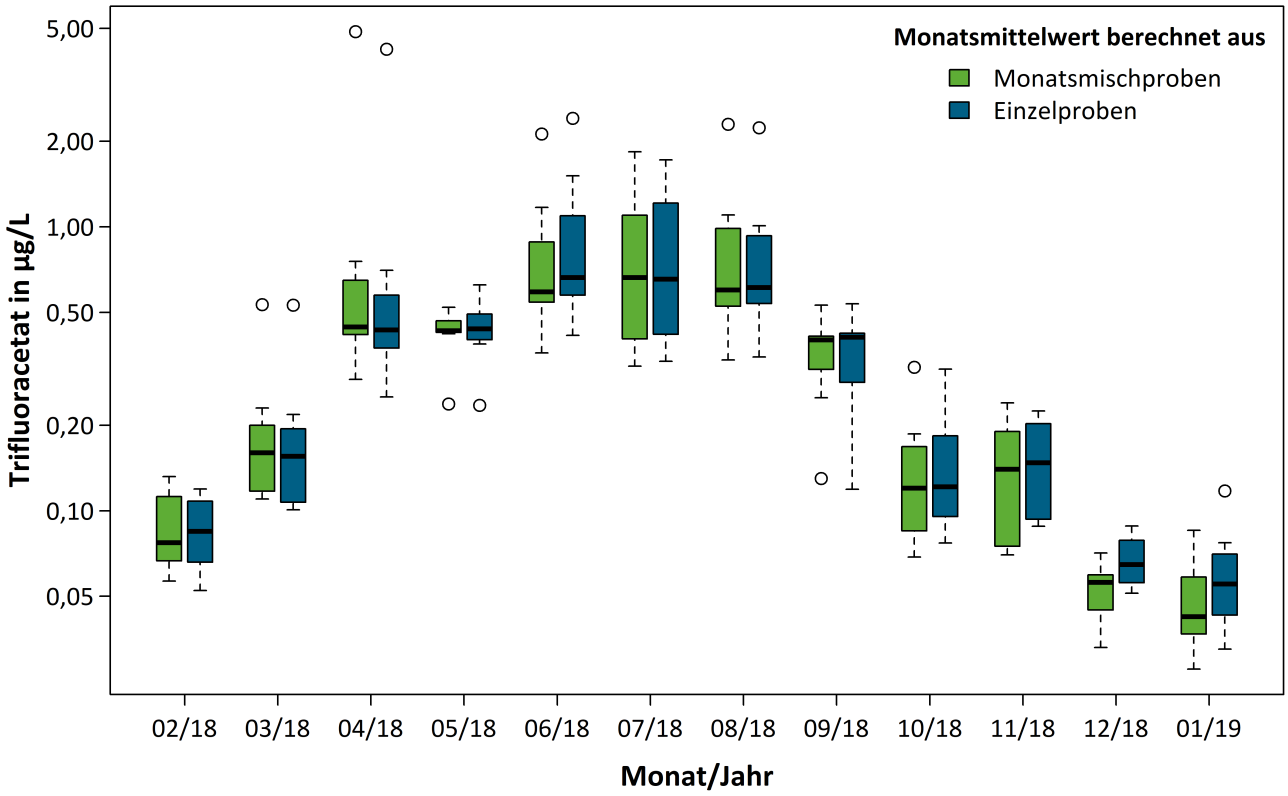
Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche und TZW Karlsruhe

Abbildung A 5: Boxplots der Trifluoracetat-Einträge über den Niederschlag (Analyse der volumenäquivalenten Monatsmischproben) von Februar 2018 bis Januar 2020 (für Station Stuttgart: von März 2018 bis Januar 2020). Gezeigt ist das Worst-case-Szenario. Gruppierung der Daten anhand des Ortes (Messstation); Reihenfolge der Messstationen nach absteigendem Medianeintrag. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. An der Station Brocken (BR) wurden nasse und trockene Deposition gemeinsam erfasst, an allen anderen Stationen nur nasse Deposition.



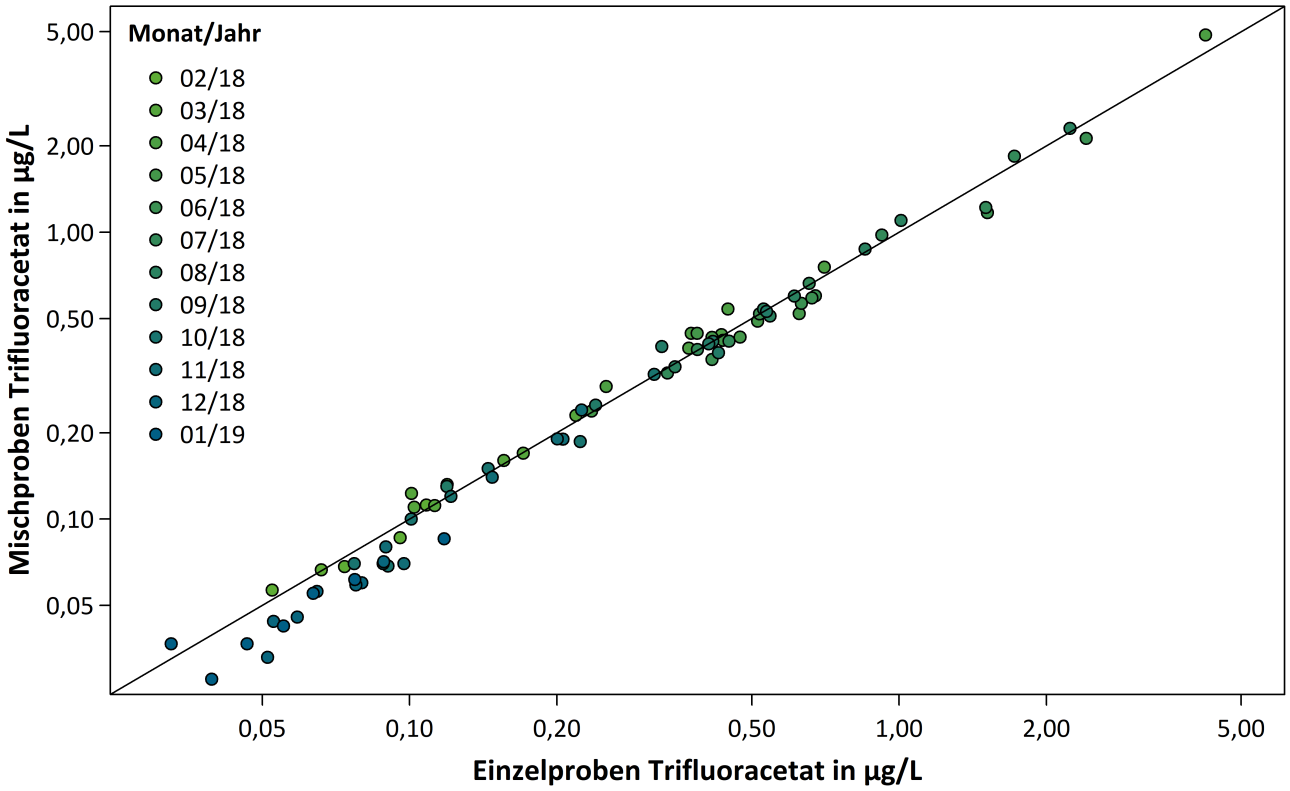
Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche und TZW Karlsruhe

Abbildung A 6: Monatsmittelwerte der Trifluoracetat-Konzentration in Regenwasser über alle Messstationen im Jahresverlauf, gemessen anhand zweier Analysen, volumenäquivalente Monatsmischwerte im Zeitraum Februar 2018 (02/18) bis Januar 2019 (01/19) und anhand der Einzelproben (Best-case-Szenario) für den gleichen Zeitraum. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert.



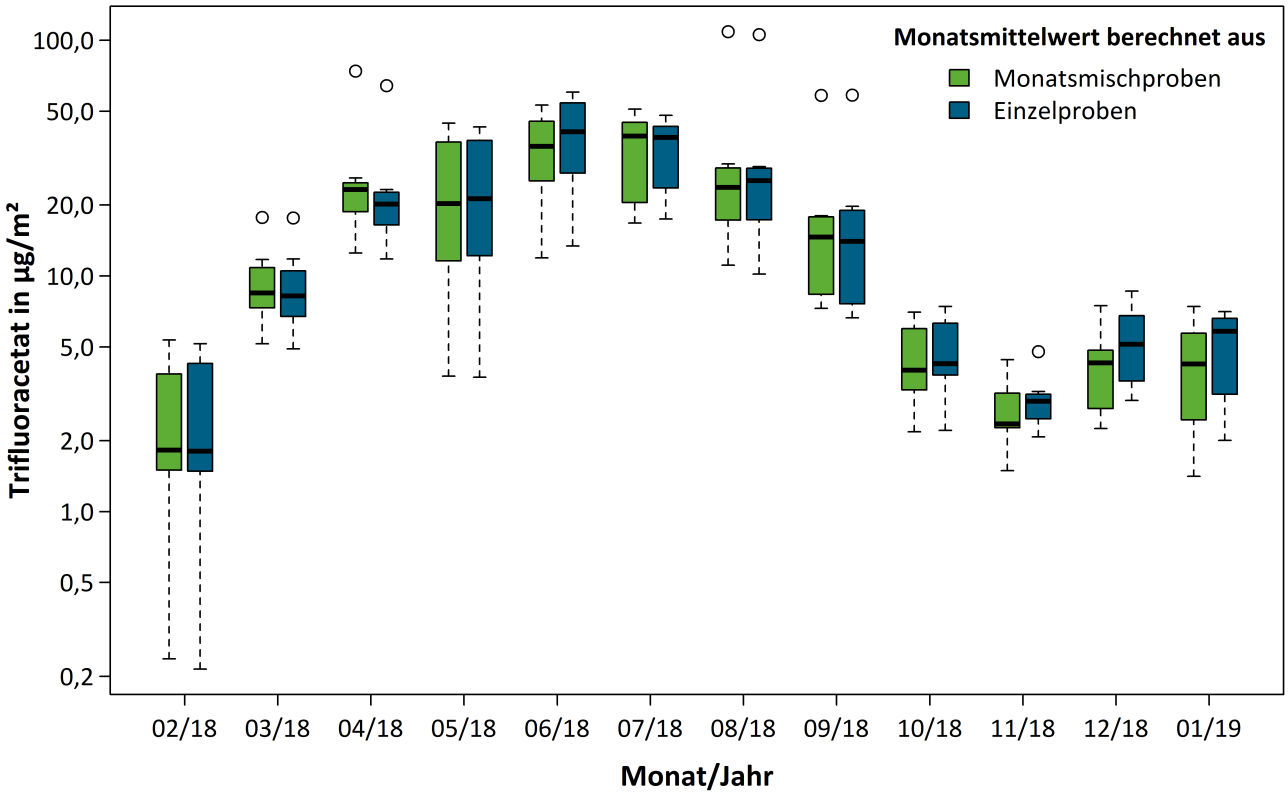
Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche und TZW Karlsruhe

Abbildung A 7: Monatsmittelwerte der Trifluoracetat-Konzentration in Regenwasser über alle Messstationen im Jahresverlauf, gemessen anhand zweier Analysen, volumenäquivalente Monatsmischwerte im Zeitraum Februar 2018 (02/18) bis Januar 2019 (01/19) und anhand der Einzelproben (Best-case-Szenario) für den gleichen Zeitraum. Die x- und y-Achse sind binär logarithmisch skaliert. Punkte auf der Linie sind identisch.



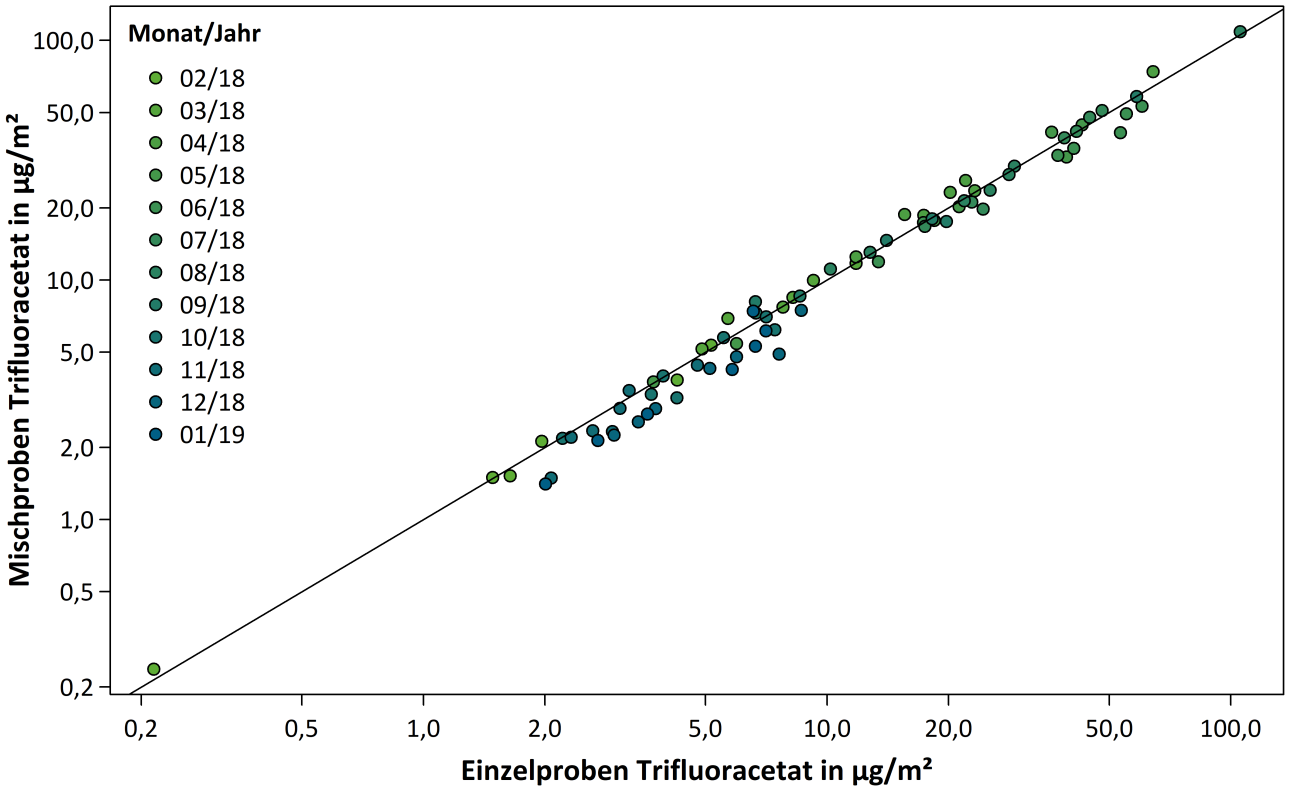
Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche und TZW Karlsruhe

Abbildung A 8: Monatsmittelwerte des Trifluoracetat-Eintrags aus dem Regenwasser über alle Messstationen im Jahresverlauf, gemessen anhand zweier Analysen, volumenäquivalente Monatsmischproben im Zeitraum Februar 2018 (02/18) bis Januar 2019 (19/01) und anhand der Einzelproben (Best-case-Szenario) für den gleichen Zeitraum. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert.



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche und TZW Karlsruhe

Abbildung A 9: Monatsmittelwerte des Trifluoracetat-Eintrags aus dem Regenwasser über alle Messstationen im Jahresverlauf, gemessen anhand zweier Analysen, volumenäquivalente Monatsmischproben im Zeitraum Februar 2018 (02/18) bis Januar 2019 (19/01) und anhand der Einzelproben (Best-case-Szenario) für den gleichen Zeitraum. Die x- und y-Achse sind binär logarithmisch skaliert. Punkte auf der Linie sind identisch.



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche und TZW Karlsruhe

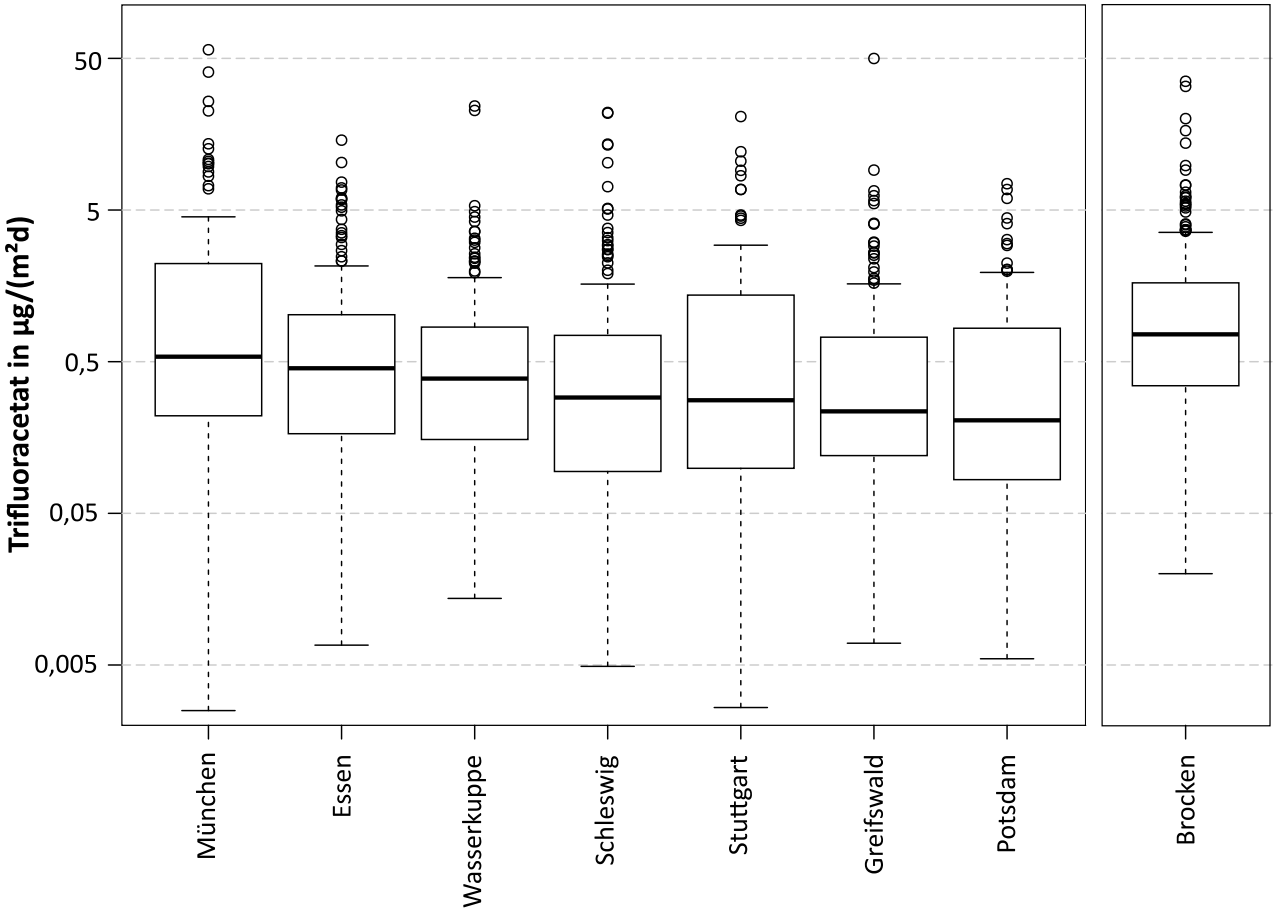
Tabelle A 8: Übersicht Probenumfang, Jahresniederschlag, sowie Zusammenfassung der Trifluoracetat-Konzentrationen der Einzelmessungen an den betrachteten Standorten. Bestimmungsgrenze (BG): 0,025 µg/L. Gezeigt ist das Worst-case-Szenario. Untersuchungszeitraum: Februar 2018 bis Januar 2019 (für Station Stuttgart: März 2018 bis Februar 2019). Angabe der Konzentrationen mit jeweils drei signifikanten Stellen.

Station	Anzahl Proben	Anteil Proben <BG	Gesamt-nieder-schlag	Trifluoracetat-Konzentration			
				Maximum	Median	ROS-geschätzter Mittelwert	Nieder-schlags-gewichteter Mittelwert
		%	mm	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L (Best-case)
Essen	149	3,4	653	17,2	0,255	0,692	0,347
Greifswald	147	10,2	440	26,3	0,210	0,875	0,364
München	111	3,6	772	38,0	0,310	1,30	0,544
Potsdam	123	4,9	337	3,94	0,227	0,447	0,271
Stuttgart	113	1,8	502	9,16	0,377	1,02	0,456
Schleswig	173	8,1	681	12,8	0,128	0,471	0,284
Wasserkuppe	160	13,8	890	2,58	0,128	0,334	0,186
alle	**976**	**7,0**	**-**	**38,0**	**0,210**	**0,702**	**0,348**
Brocken	*211*	*4,7*	*1.130*	*20,6*	*0,248*	*0,895*	*0,258*

Tabelle A 9: Zusammenfassung der Trifluoracetat-Einträge (Einzelprobenanalyse) an den untersuchten Standorten. Gezeigt ist das Worst-case-Szenario. Untersuchungszeitraum: Februar 2018 bis Januar 2019 (für Station Stuttgart: März 2018 bis Februar 2019). Angabe der Einträge mit jeweils drei signifikanten Stellen.

Station	Maximum µg/(m²d) (Worst-case)	Median µg/(m²d) (Worst-case)	Mittelwert µg/(m²d) (Worst-case)	Jahressumme µg/(m²a) (Worst-case)
Essen	14,4	0,452	1,17	226
Greifswald	50,0	0,235	1,09	160
München	57,0	0,540	3,10	420
Potsdam	7,46	0,205	0,743	91,4
Stuttgart	20,7	0,279	1,35	229
Schleswig	22,0	0,290	1,12	193
Wasserkuppe	24,3	0,387	1,04	166
alle	**57,0**	**0,353**	**1,31**	**-**
Brocken	*35,3*	*0,758*	*1,92*	*343*

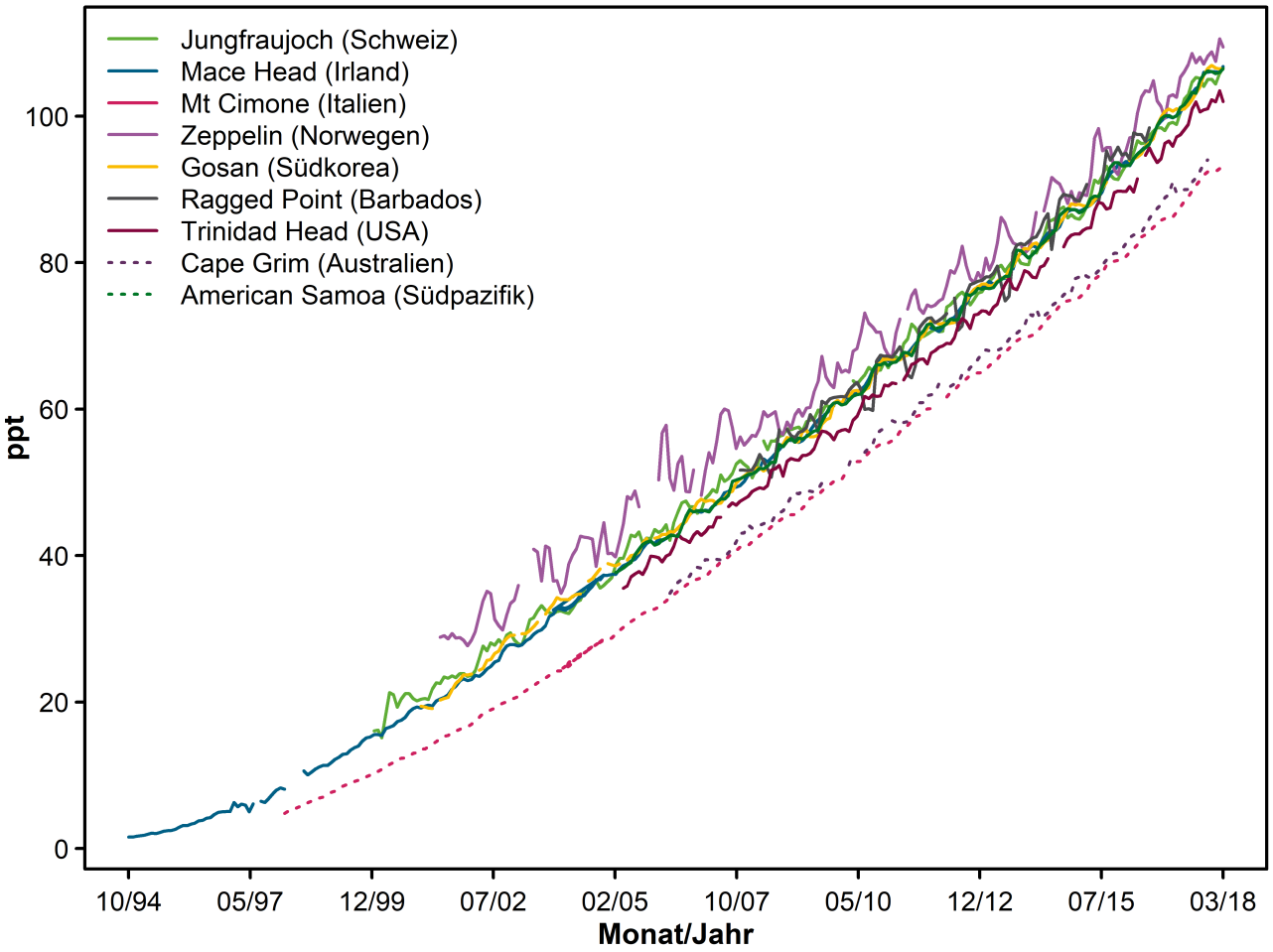
Abbildung A 10: Boxplots der Trifluoracetat-Einträge (Einzelprobenanalyse) an den untersuchten Standorten. Gezeigt ist das Worst-case-Szenario. Untersuchungszeitraum: Februar 2018 bis Januar 2019 (für Station Stuttgart: März 2018 bis Februar 2019). Reihenfolge der Messstationen nach absteigender Median-Konzentration.



Quelle: Eigene Darstellung, Öko-Recherche und TZW Karlsruhe

A.11 Konzentration von HFKW-134a in der Atmosphäre

Abbildung A 11: Konzentration von HFKW-134a in der Atmosphäre in ppt im Zeitraum von Oktober 1994 (10/94) bis März 2018 (03/18). Stationen auf der Nordhalbkugel sind mit durchgezogenen Linien dargestellt, Stationen auf der Südhalbkugel mit gepunkteten Linien.



Quelle: Daten des AGAGE Netzwerkes (https://agage.mit.edu/data/agage-data), Eigene Darstellung, Öko-Recherche