

# Persistente Abbauprodukte halogenierter Kälte- und Treibmittel in der Umwelt

UFOPLAN FKZ 371 741 305 0

**VDI Kongress 2021**

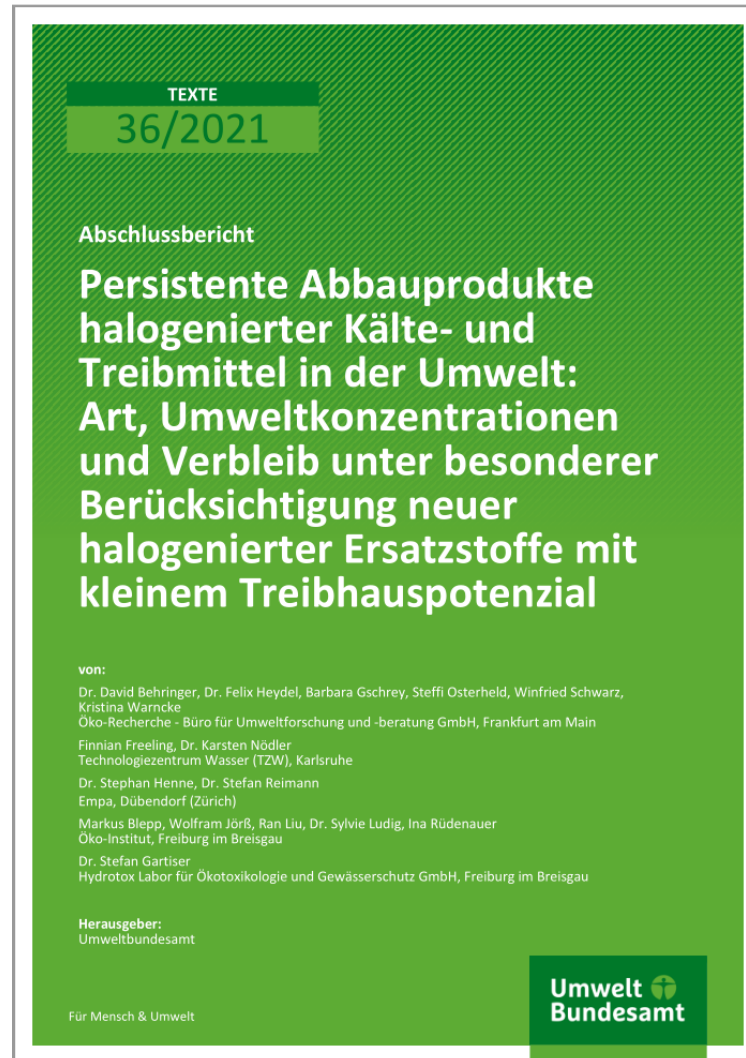
26. Oktober 2021

David Behringer

# Info zur Studie

- Im Auftrag des UBA und gefördert vom BMU
- Dauer: Nov 2017 – Sep 2020

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/persistente-abbauprodukte-halogenierter-kaelte>



Öko-Recherche  
Büro für Umweltforschung und -beratung GmbH

DVGW | TZW  
Technologiezentrum  
Wasser

Empa  
Materials Science and Technology

Öko-Institut e.V.  
Institut für angewandte Ökologie  
Institute for Applied Ecology

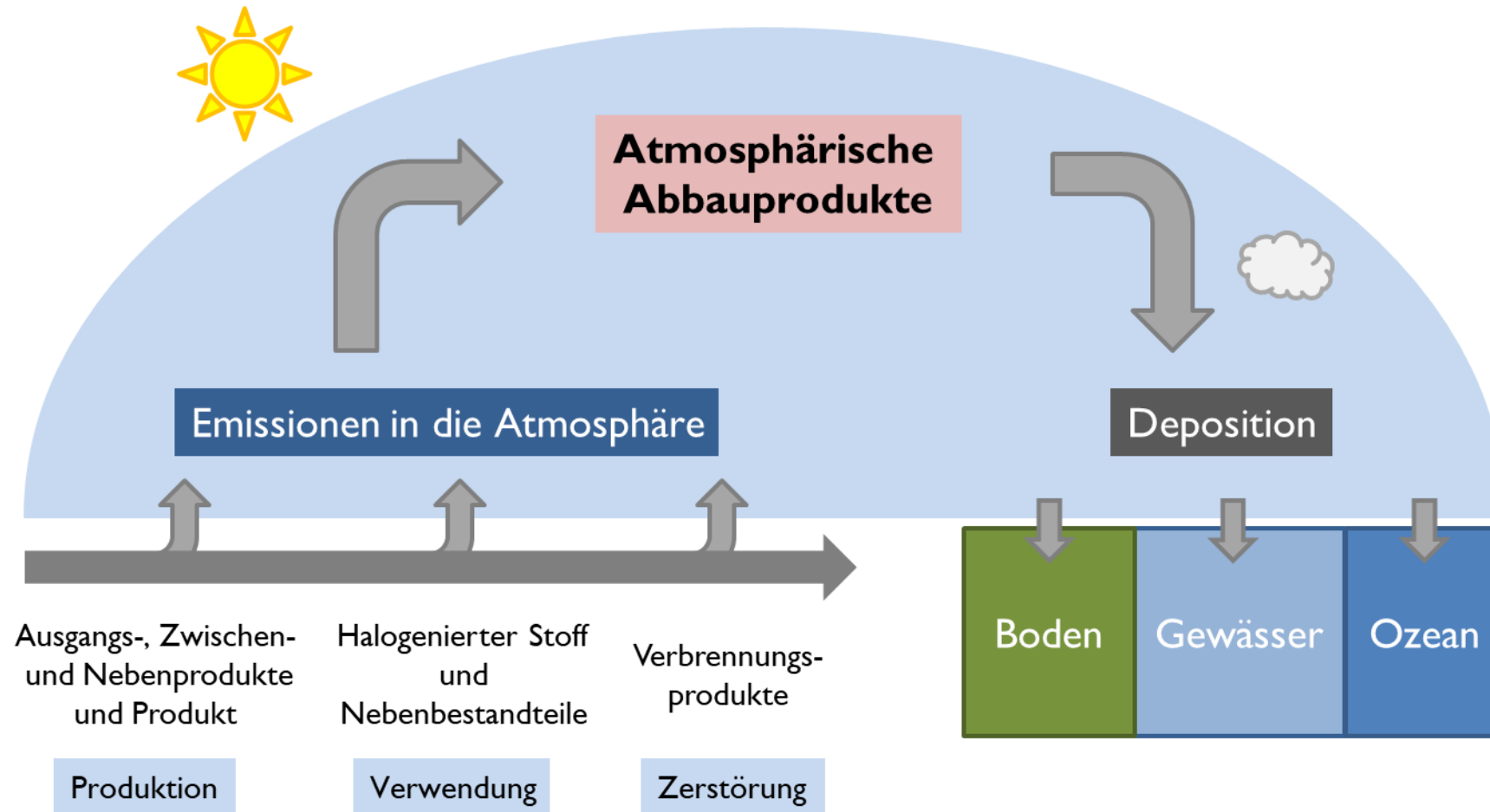
Hydrotox  
LABOR FÜR  
ÖKOTOXIKOLOGIE UND  
GEWÄSSERSCHUTZ GMBH  
FREIBURG

# Motivation

---

- Erwartete starke Zunahme der Nachfrage von Kälte- und Treibmitteln mit kleinem Treibhauspotential durch aktuelle klimapolitische Regulierungen
- Zunehmendes Angebot von ungesättigten HFKW und HFCKW (u-HFKW und u-HFCKW, auch HFO und HCFO genannt) als Kälte- und Treibmittel
- Mögliche persistente Abbauprodukte dieser Stoffe und somit deren Gefährdungspotential für Mensch und Umwelt weitreichend unbekannt

# Analyse des Ist-Zustands



# Identifikation relevanter Stoffe

- Relevante ungesättigte halogenierte Kälte- und Treibmittel

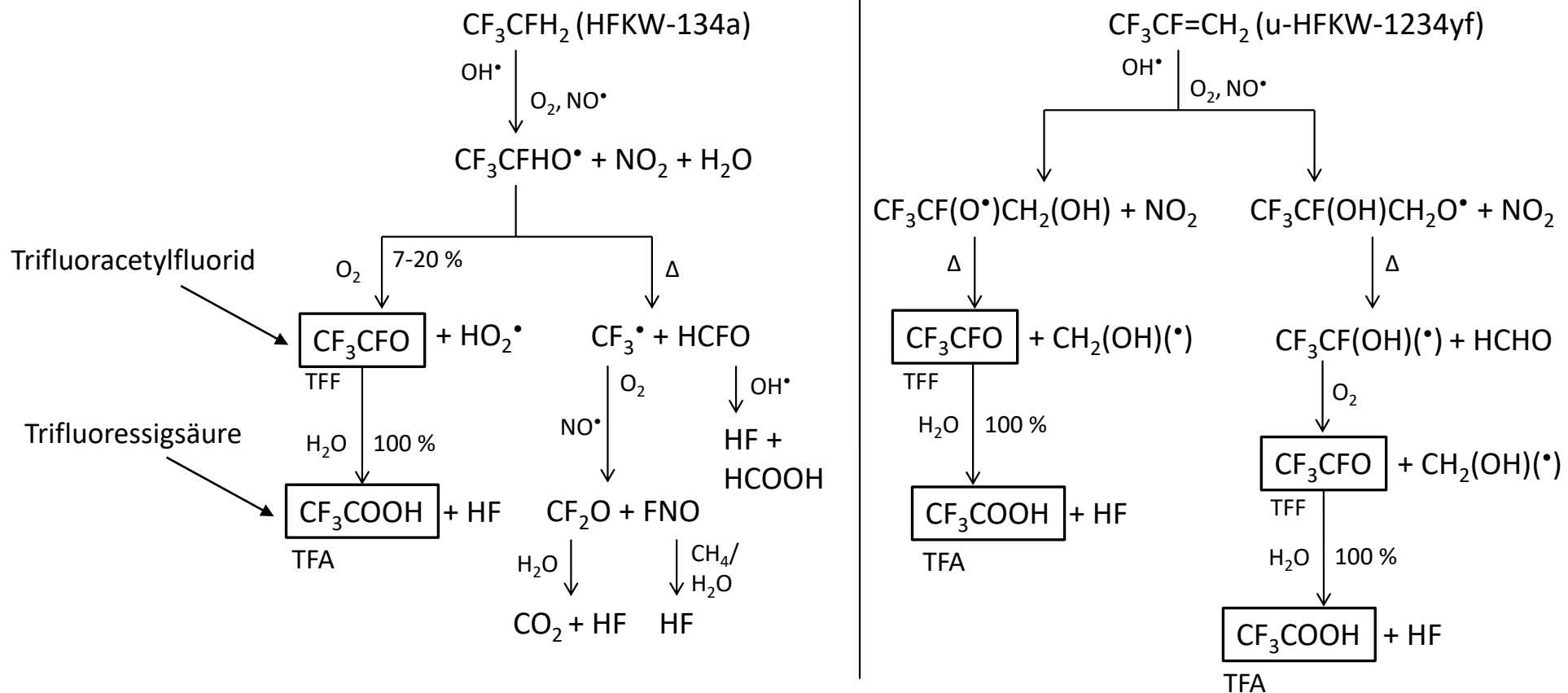
Stoffbezeichnung	Summenformel	Hauptverwendung	Einsatzbereiche
u-HFKW-1234yf	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	Kältemittel	Pkw Klimaanlage und Gemische (z.B. R449A, R452C und R454C)
u-HFKW-1234ze(E)	trans- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$	Kältemittel, Treibmittel	Kaltwassersätze, XPS-Schaum, technische Aerosole und Gemische (z.B. R448A und R450A)
u-HFCKW-1233zd(E)	trans- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$	Kältemittel, Treibmittel	Kaltwassersätze und PU-Schaum
u-HFKW-1336mzz(Z)	cis- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$	Kältemittel, Treibmittel	PU-Schaum, ORC und Gemische (z.B. R514A)

- Weitere ungesättigte halogenierte Kälte- und Treibmittel

Stoffbezeichnung	Summenformel	Hauptverwendung	Einsatzbereiche
u-HFKW-1336mzz(E)	trans- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$	Kältemittel	Hochtemperatur-Wärmepumpen (HT-WP)
u-HFCKW-1224yd(Z)	cis- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCl}$	Kältemittel, Treibmittel	Kaltwassersätze, PU-Schaum, ORC, und HT-WP

# Atmosphärischer Abbau

- Atmosphärischer Abbau von HFKW-134a und u-HFKW-1234yf



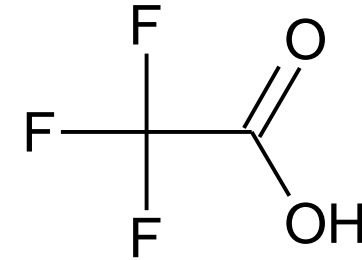
# TFA-Bildungsraten

- TFA-Bildungsrate von wichtigen halogenierten Kälte- und Treibmitteln

Stoffgruppe	Stoffname	Molare TFA-Ausbeute	Quelle
HFKW	HFKW-245fa	<10 %	WMO (2010)
	<b>HFKW-134a</b>	<b>7-20 %</b>	Wallington et al. (1996)
	HFKW-143a	<10 %	Eigene Schätzung
	HFKW-365mfc	<10 %	WMO (2010)
	HFKW-227ea	100 %	WMO (2010)
u-HFKW	<b>u-HFKW-1234yf</b>	<b>100 %</b>	Hurley et al. (2008)
	u-HFKW-1234ze(E)	<10 %	WMO (2010)
	u-HFKW-1336mzz(Z)	<20 %	Henne et al. (2012a)
	u-HFKW-1225ye(E und Z)	100 %	Eigene Schätzung
u-HFCKW	u-HFCKW-1233zd(E)	2 %	Sulbaek Andersen et al. (2018)
	u-HFCKW-1224yd(Z)	100 %	Eigene Schätzung

# Persistentes Abbauprodukt TFA

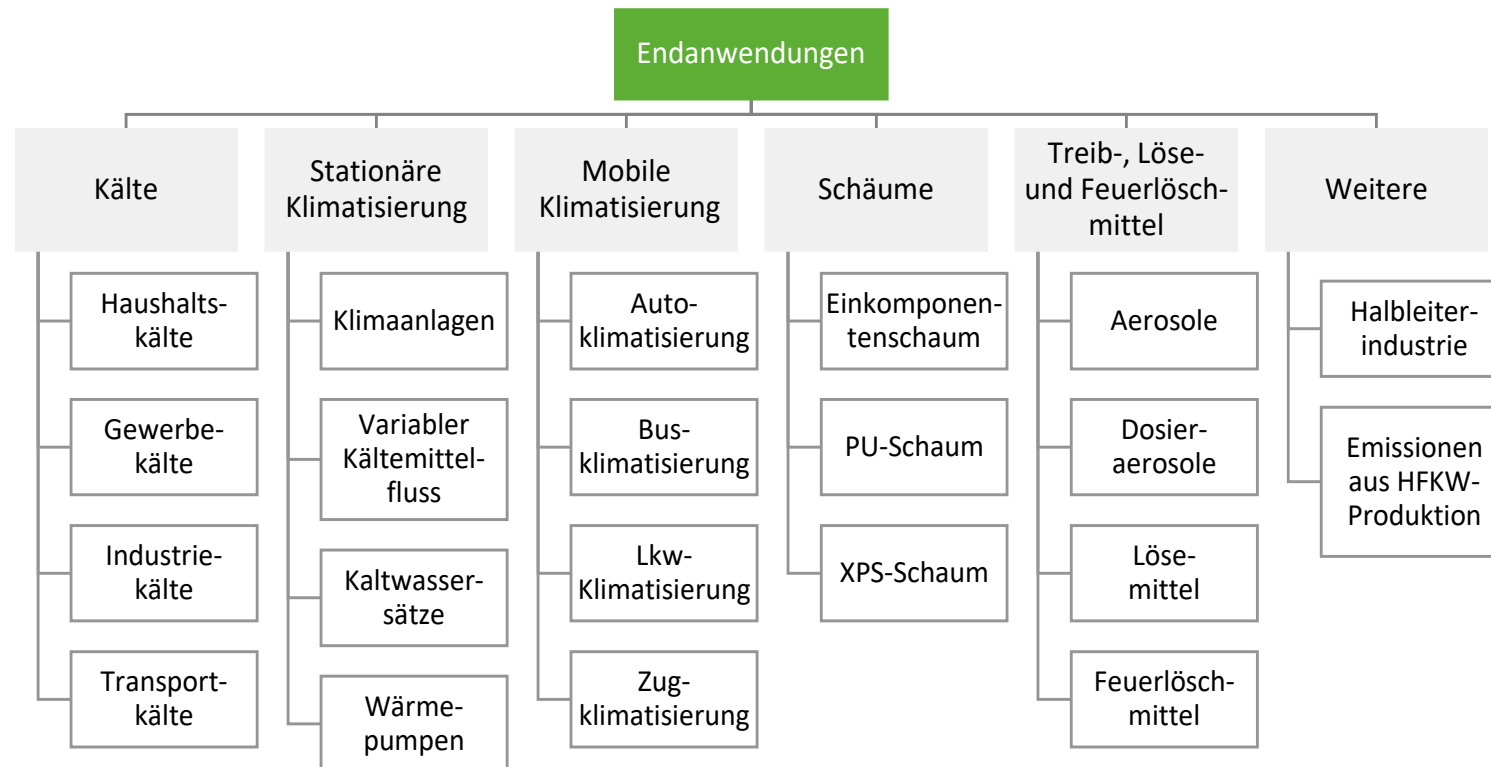
- Trifluoressigsäure (TFA) bzw. Trifluoracetat
- Extrem persistent und hochmobil
- Natürliche Quellen wohl nur in den Ozeanen  
(evtl. keine natürlichen Quellen?; <https://t.co/YLqGwvriXc?amp=1>)
- Keine bekannten Abbaumechanismen in der Natur
- Keine Bioakkumulation
- Anreicherung in Grund- und Trinkwasser
- Ungeklärt insbesondere
  - Weitere Zunahme in der Umwelt durch Verwendung halogenierter Kälte- und Treibmittel
  - Derzeitige Konzentration von Trifluoracetat im und Eintrag aus dem Niederschlag





# Projektionen von F-Gas-Emissionen in der EU

- Projektionen basierend auf einem „bottom-up“ Bestandsmodell (AnaFgas)
- Für alle 27 EU-Mitgliedsstaaten und Großbritannien für den Zeitraum von 2000 bis 2050
- Umfasst alle wichtigen halogenierten Kälte- und Treibmittel
- Projektion für alle wichtigen Sektoren und Subsektoren:



# Annahmen für die Zukunft

---

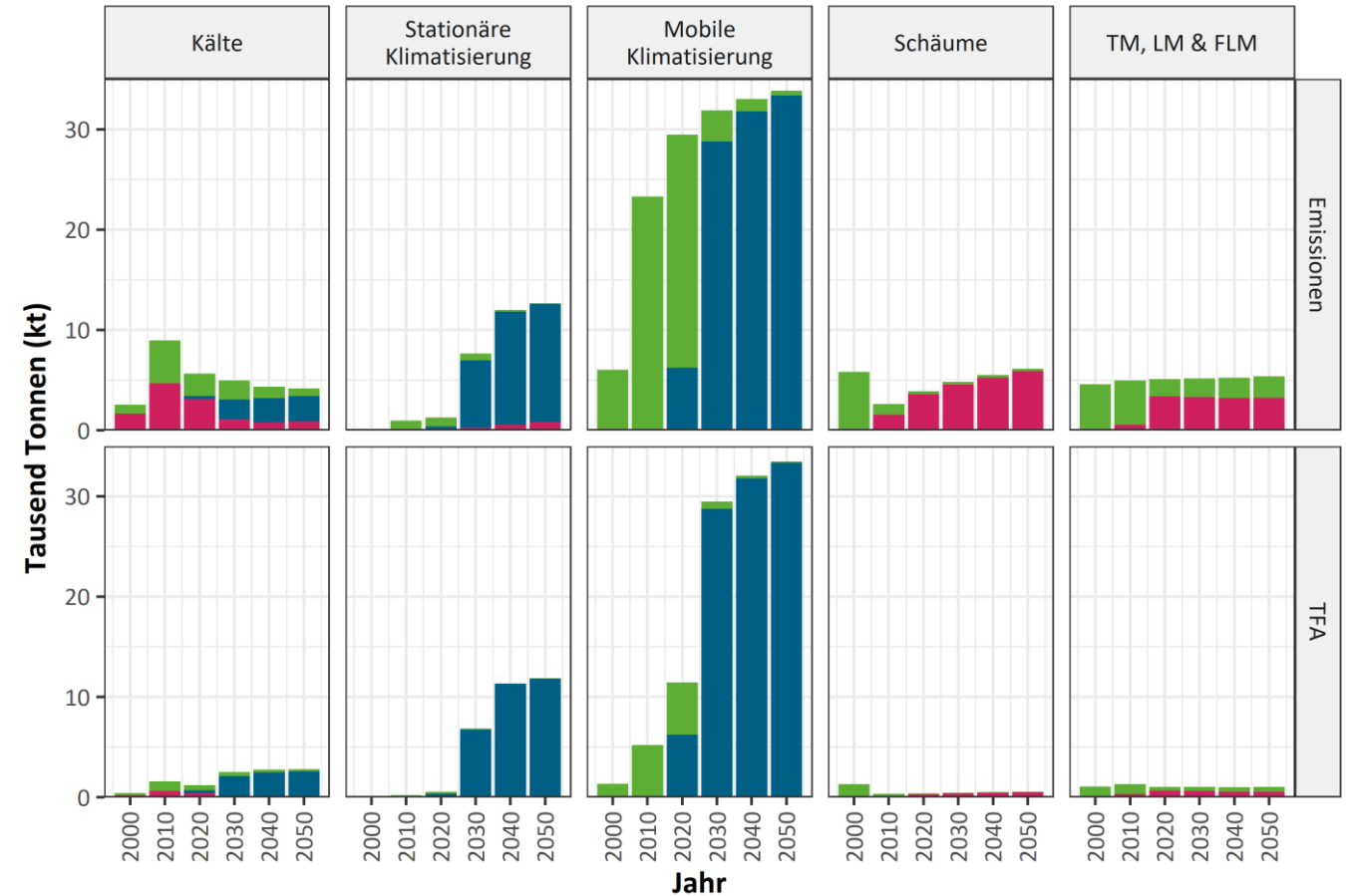
- „u-HFKW und u-HFCKW-Maximalszenario“
  - Maximale Marktdurchdringung von halogenierten Stoffen
  - Umstellung von fluorierten Stoffen mit hohem GWP (z.B. HFKW-134a) und mittlerem GWP (z.B. HFKW-32) auf fluorierte Stoffe mit niedrigem GWP (u-HFKW und u-HFCKW)
  - Natürliche Kälte- und Treibmittel wurden, wenn etabliert, berücksichtigt
- Datenbasis
  - Expertenschätzungen
  - Einschlägige Literatur
  - Relevante rechtliche Vorgaben (z.B. EU F-Gas-Verordnung)

# Projektionen von Emissionen und TFA-Mengen in der EU

- u-HFKW/u-HFCKW Maximalszenario -

- Emissionen und TFA-Mengen nach Substanz und Sektor

- Emissionsreichster Sektor ist mobile Klimatisierung (maßgeblich mit HFKW-134a und u-HFKW-1234yf)
- Emissionen aus der stationären Klimatisierung nehmen deutlich zu (hauptsächlich u-HFKW-1234yf)
- TFA insbesondere aus Emissionen von u-HFKW-1234yf aus mobiler und stationärer Klimatisierung, sowie Kältesektor
- Andere Sektoren spielen nur untergeordnete Rolle hinsichtlich der gebildeten TFA-Menge
- **Gebildetes TFA ist nicht direkt örtlich oder zeitlich an die Emissionen gebunden!**

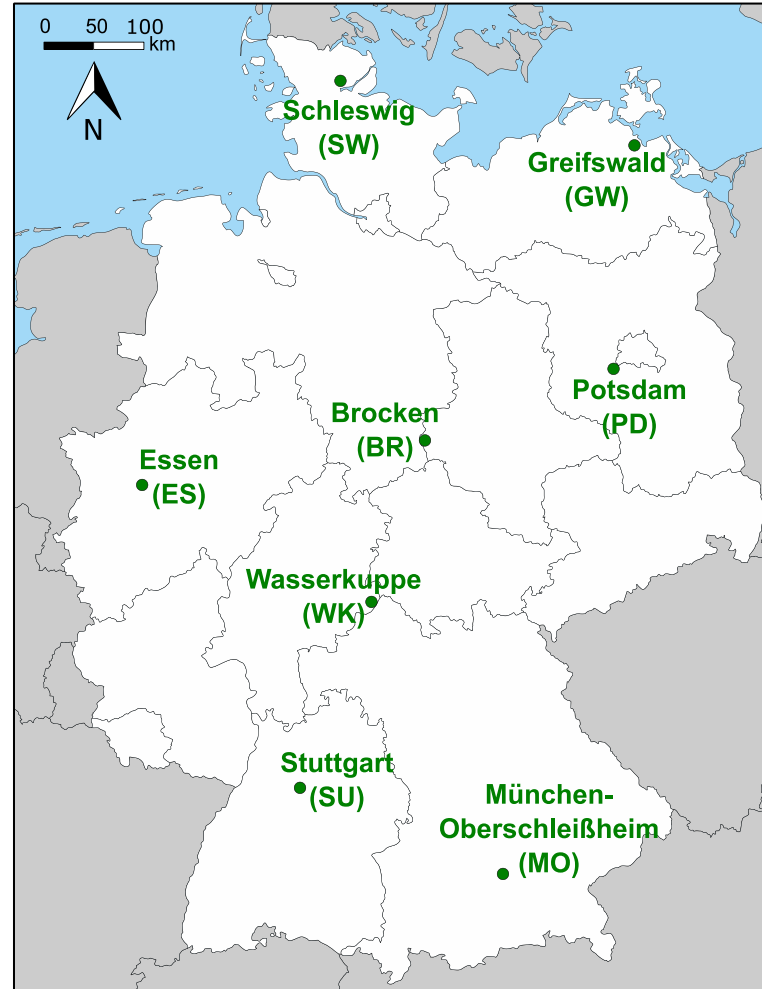


■ HFKW-134a   
 ■ u-HFKW-1234yf   
 ■ Andere

# Messprogramm Trifluoracetat im Niederschlag

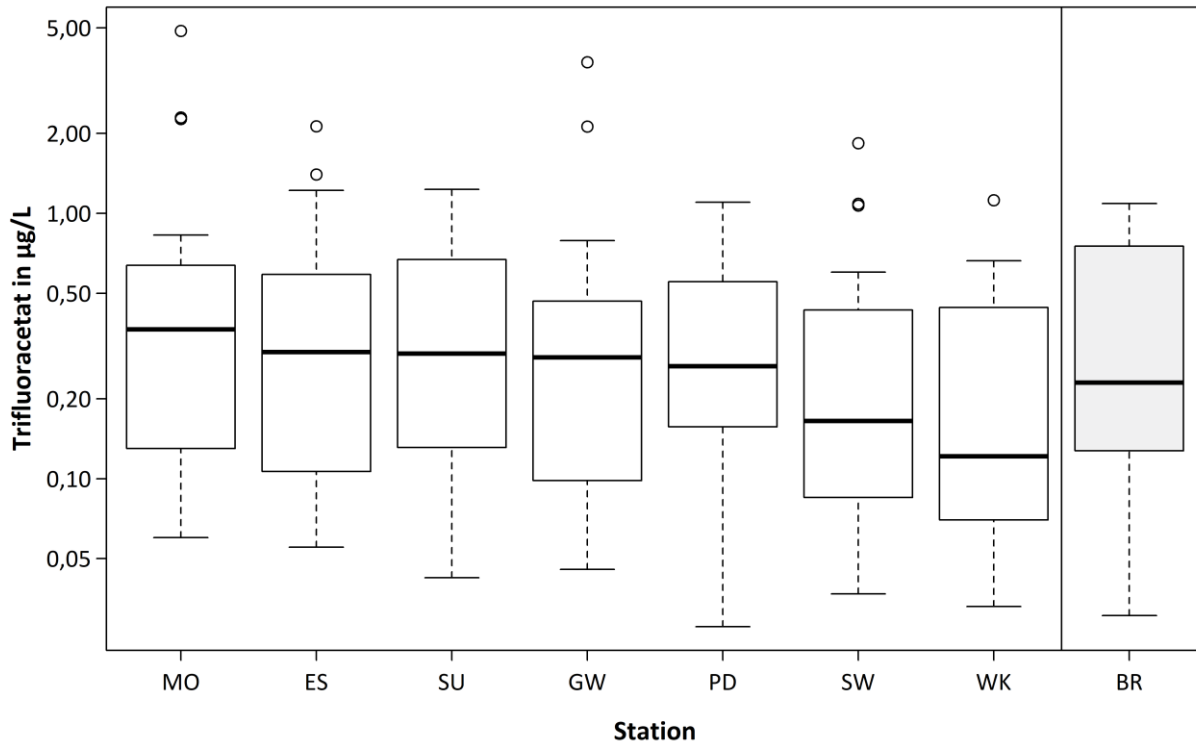
## Probenahme

- **8 Messstationen** des DWD  
(Messnetz Radioaktivität im Niederschlag)
  - **Lückenloses** Monitoring über **2 Jahre**  
(Februar 2018 bis Januar 2020)
- ➔ Herstellung volumenäquivalenter Monatsmischproben im Labor

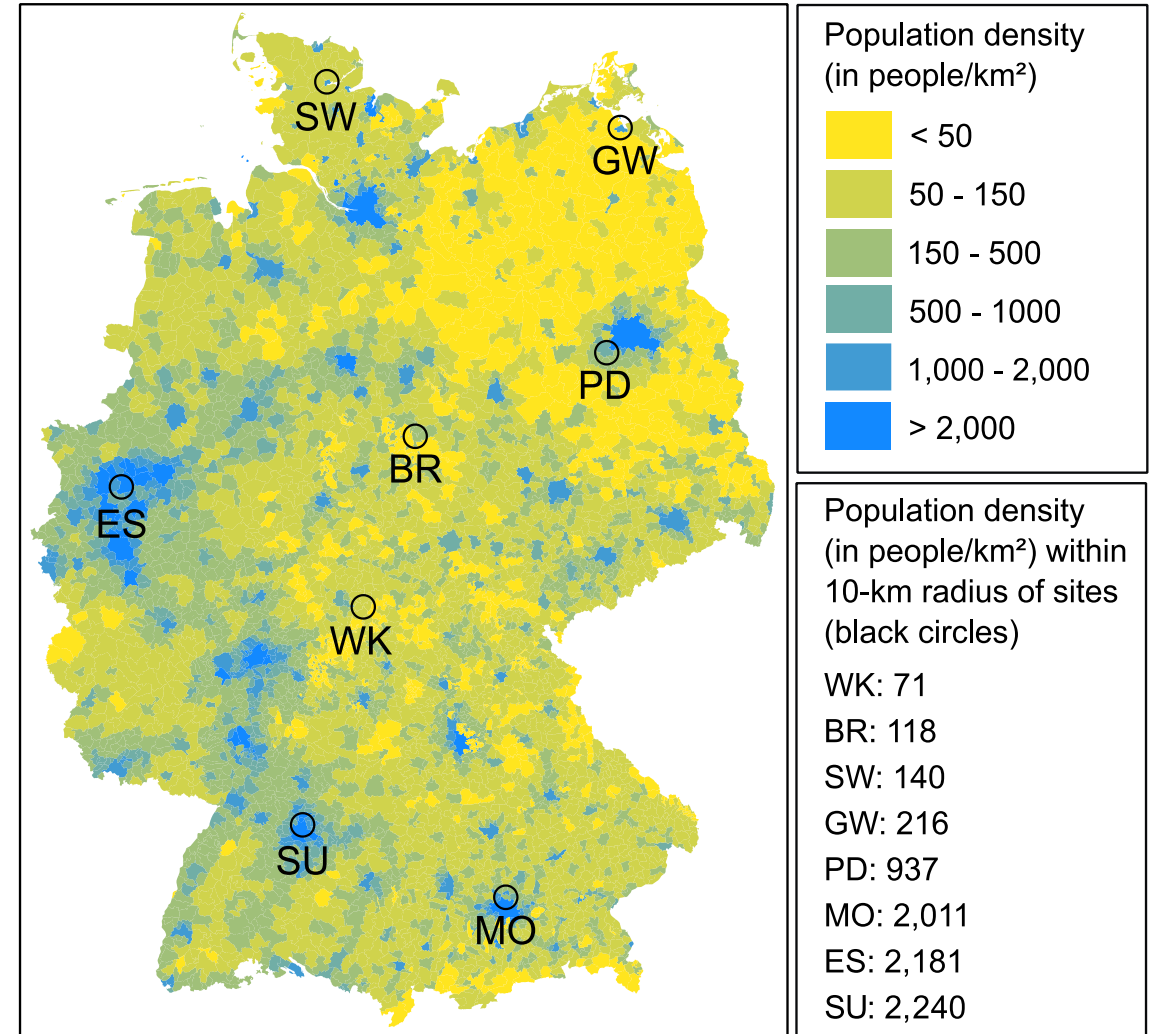


# Messprogramm Trifluoracetat im Niederschlag

## Konzentrationen an den Stationen

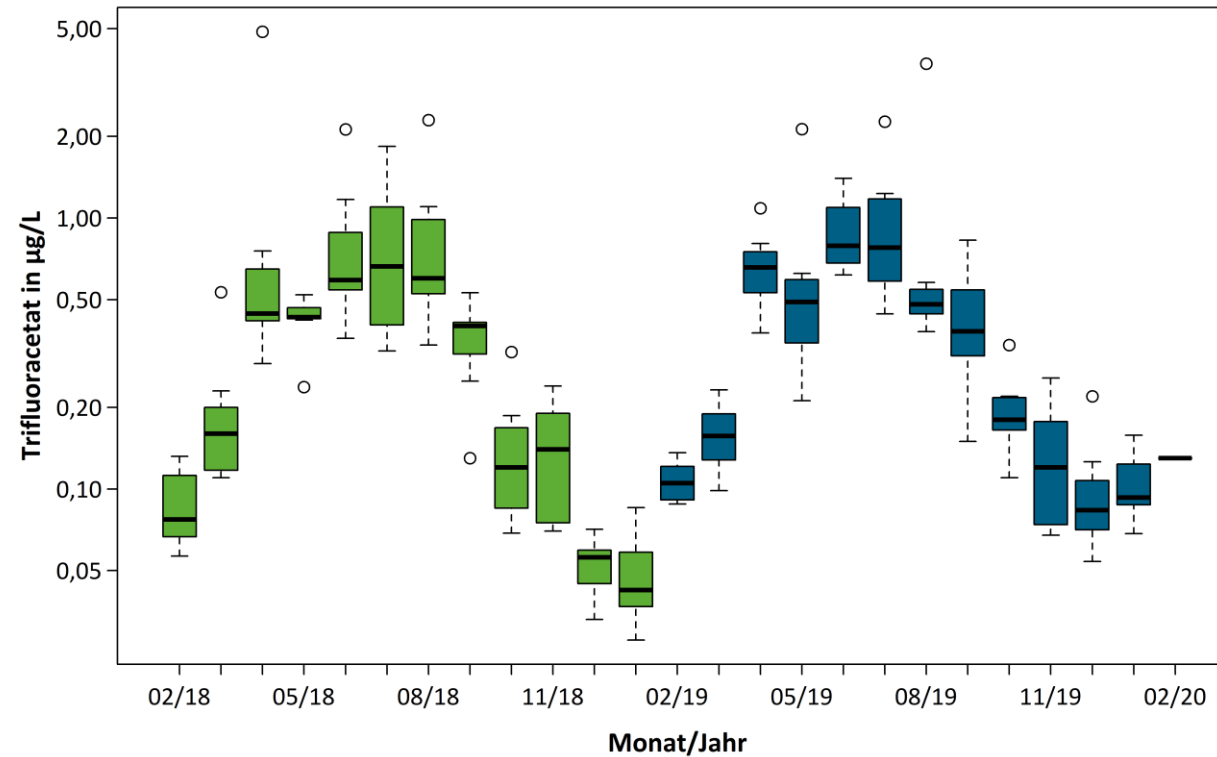


- **Geringe Unterschiede** zwischen den Messstationen
- Urbane Zentren (**MO, ES, SU**): höchste Konzentrationen
- Küstenregionen (**GW, SW**): keine erhöhte Konzentration



# Messprogramm Trifluoracetat im Niederschlag

## Konzentrationen und Einträge über die Zeit

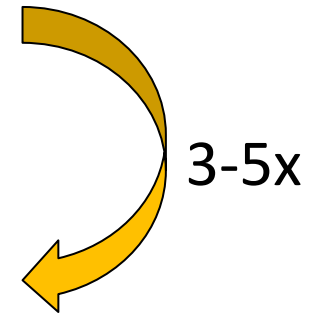


Zeitraum	Feb 2018 – Jan 2019	Feb 2019 – Jan 2020
Niederschlagsgew. Mittelwert	0,330 µg/L	0,398 µg/L
Niederschlagssumme	566 mm	694 mm
Eingetragene Masse in D	67 t	99 t

# Messprogramm Trifluoracetat im Niederschlag

## Literaturvergleich

Referenz	Land	Beobachtungszeitraum	Jährlicher Niederschlag in mm	Niederschlagsgew. mittlere Konzentration in µg/L
Klein (1997)	Deutschland (Bayreuth)	April 1995 – März 1996	800	0,079
		Oktober 1995 – September 1996		0,106
Berg et al. (2000)	Schweiz	Mai 1996 – Juli 1997	1.499	0,116
diese Studie	Deutschland	Februar 2018 – Januar 2019	566	<b>0,330</b>
diese Studie	Deutschland	Februar 2019 – Januar 2020	694	<b>0,398</b>



➔ Hinweis auf **Anstieg** der **TFA-Konzentrationen** im Niederschlag in Deutschland innerhalb der **letzten Jahrzehnte**

# Messprogramm Trifluoracetat im Niederschlag

## Fachpublikation

- Auswertung der detaillierten Messungen des ersten Jahres (Feb 2018 bis Jan 2019)
- <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.0c02910>



pubs.acs.org/est

Article

## Trifluoroacetate in Precipitation: Deriving a Benchmark Data Set

Finnian Freeling, David Behringer, Felix Heydel, Marco Scheurer, Thomas A. Ternes, and Karsten Nödler\*



Cite This: *Environ. Sci. Technol.* 2020, 54, 11210–11219



Read Online

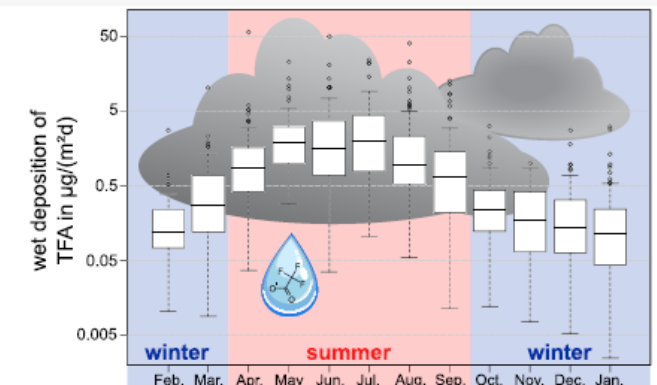
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

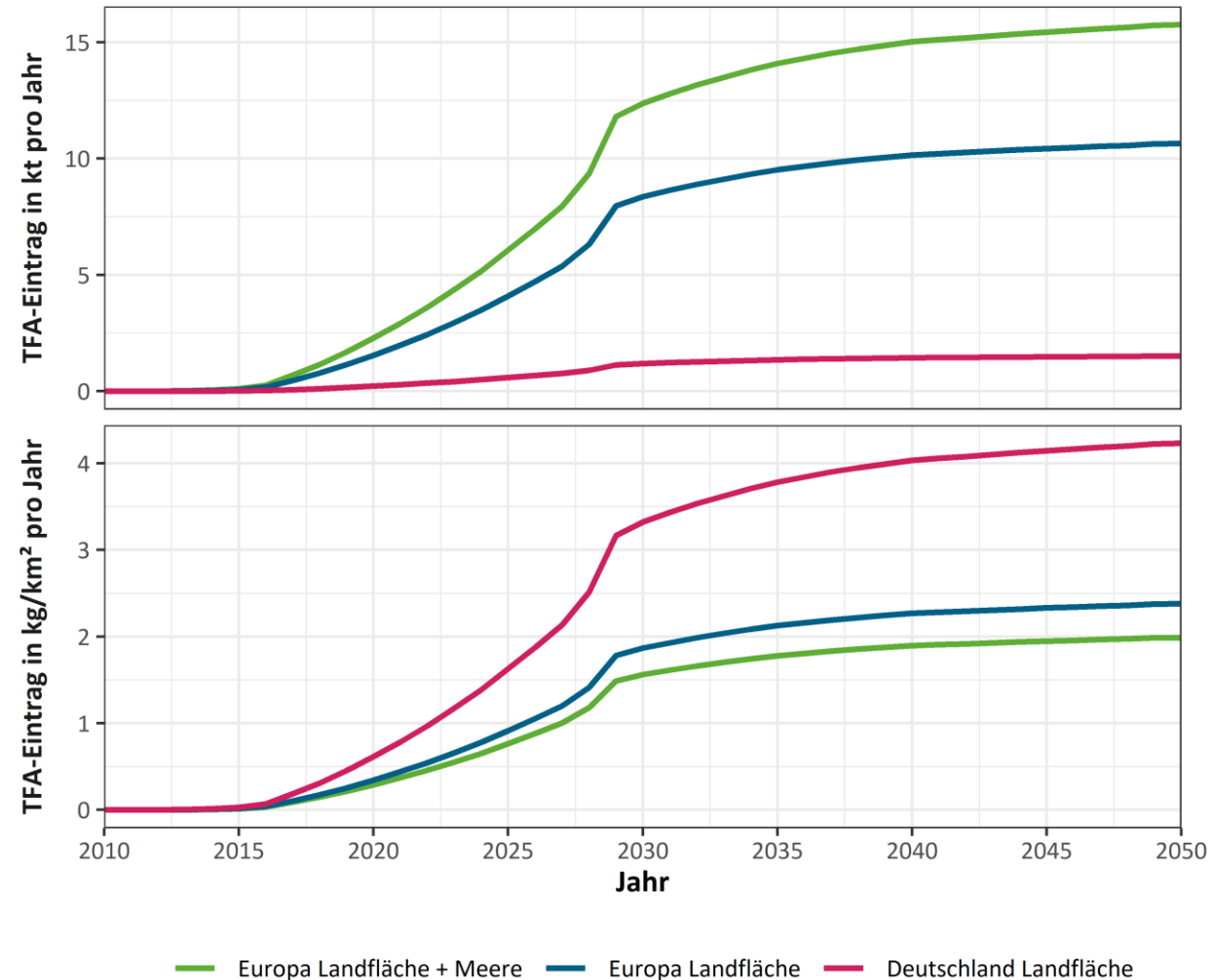
**ABSTRACT:** Although precipitation is considered to be the most important diffuse source of trifluoroacetate (TFA) to the nonmarine environment, information regarding the wet deposition of TFA as well as general data on the spatial and temporal variations in TFA concentration in precipitation is scarce. This is the first study to provide a comprehensive overview of the occurrence of TFA in precipitation by a systematic and nation-wide field monitoring campaign. In total, 1187 precipitation samples, which were collected over the course of 12 consecutive months at eight locations across Germany, were analyzed. The median, the estimated average, and the precipitation-weighted average TFA concentration of all analyzed wet deposition samples were 0.210, 0.703, and 0.335  $\mu\text{g/L}$ , respectively. For Germany, an annual wet





# Modellierung des TFA-Eintrags aus dem Abbau von u-HFKW-1234yf über den Niederschlag

- Basierend auf
  - Projektionen unter dem Maximalszenario
  - Atmosphären-Modellierung aus Henne et al. (2012)
- Deutschland hat pro km<sup>2</sup> einen überdurchschnittlich hohen Eintrag
- Ab 2030 >3 kg/km<sup>2</sup> TFA-Eintrag pro Jahr in Deutschland nur aus dem Abbau von u-HFKW-1234yf  
→ ca. 10-fach höher als die aktuell gemessenen Jahreseinträge (ca. 0,3 kg/km<sup>2</sup>)



# Politische Relevanz

---

- TFA bzw. Trifluoracetat verbleibt dauerhaft in der Umwelt und gelangt in Grund- und Trinkwasser
  - Potentieller Schaden für Mensch und Umwelt nur durch Minimierung des Eintrags abwendbar
  - EU Wasserrahmenrichtlinie:
    - Präambel (11): „[...] diese Politik hat auf den Grundsätzen der **Vorsorge** und **Vorbeugung**, auf dem Grundsatz, **Umweltbeeinträchtigungen mit Vorrang an ihrem Ursprung zu bekämpfen**, sowie auf dem **Verursacherprinzip** zu beruhen.“
    - Art. 7(3): “Die Mitgliedstaaten sorgen für den erforderlichen Schutz der ermittelten Wasserkörper, um eine **Verschlechterung ihrer Qualität zu verhindern** und so den für die Gewinnung von **Trinkwasser** erforderlichen Umfang der **Aufbereitung zu verringern**.“
- Halogenfreie Lösungen sollten beim Übergang zu Niedrig-GWP-Technologien bevorzugt werden

# Vielen Dank für Ihr Interesse!

Öko-Recherche GmbH  
Münchener Str. 23a  
60329 Frankfurt am Main

[www.oekorecherche.de](http://www.oekorecherche.de)

[@OekoRecherche](https://twitter.com/OekoRecherche)

Kontakt:

David Behringer ([d.behringer@oekorecherche.de](mailto:d.behringer@oekorecherche.de))

Öko-Recherche  
Büro für Umweltforschung und -beratung GmbH



**TZW**  
Technologiezentrum  
Wasser



**Empa**

Materials Science and Technology



**Öko-Institut e.V.**  
Institut für angewandte Ökologie  
Institute for Applied Ecology

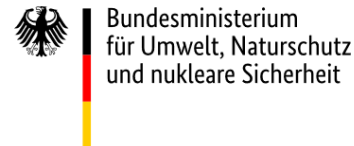


# Erklärung

---

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

Das zugrundeliegende Forschungsprojekt (FKZ 3717413050) wurde im Umweltforschungsplan des Bundesumweltministeriums für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit gefördert.



# Quellenverzeichnis

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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<sub>x</sub>F<sub>2x</sub>+1CHO) and Fluorotelomer Aldehydes (C<sub>x</sub>F<sub>2x</sub>+1CH<sub>2</sub>CHO): Quantification of the Important Role of Photolysis. *The Journal of Physical Chemistry A* 110:11944–11953.
- 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. Publication number: M-917|2017.
- 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.
- 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<sub>x</sub>F<sub>2x</sub>+1CHO (x = 1, 2, 3, 4): Fate of n-C<sub>x</sub>F<sub>2x</sub>+1C(O) Radicals. *The Journal of Physical Chemistry A* 110:12443–12447.
- Javadi, M. S., R. Søndergaard, O. J. Nielsen, M. D. Hurley & T. Wallington (2008): Atmospheric chemistry of trans-CF<sub>3</sub>CH=CHF: products and mechanisms of hydroxyl radical and chlorine atom initiated oxidation. *Atmospheric Chemistry and Physics*:3141–3147.
- Klein, A. (1997): *Halogenierte Essigsäuren in der Umwelt*. Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 1997, Als Ms. gedr; Berichte aus der Umwelttechnik; Shaker: Aachen, 1997.
- 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.
- Schwabedissen, J., T. Glodde, Y. V. Vishnevskiy, H. Stammer, L. Flierl, A. J. Kornath, & N. W. Mitzel. (2020): Structures and Properties of *trans*-1,3,3,3-Tetrafluoropropene (HFO-1234ze) and 2,3,3,3-Tetrafluoropropene (HFO-1234yf) Refrigerants. *ChemistryOpen* 9:921–928.
- Scott, B. F., R. W. Macdonald, K. Kannan, A. Fisk, A. Witter, N. Yamashita, L. Durham, C. Spencer & D. C. G. Muir (2005): Trifluoro-acetate Profiles in the Arctic, Atlantic, and Pacific Oceans. *Environmental Science & Technology* 39:6555–6560.
- 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<sub>3</sub>CHO and CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6:1243–1252.
- Sellevåg, S. R., Y. Stenstrøm, T. Helgaker & C. J. Nielsen (2005): Atmospheric Chemistry of CHF<sub>2</sub>CHO: Study of the IR and UV-Vis Absorption Cross Sections, Photolysis, and OH-, Cl-, and NO<sub>3</sub>-Initiated Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry A* 109:3652–3662.
- 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<sub>3</sub>CH=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<sub>x</sub>F<sub>2x</sub>+1CH(OH)<sub>2</sub>, 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.
- 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., W. F. Schneider, D. R. Worsnop, O. J. Nielsen, J. Sehested, W. J. Debruyne & J. A. Shorter (1994): The Environmental Impact of CFC Replacements HFCs and HCFCs. *Environmental Science & Technology* 28:320A-326A.
- WMO (2010): WMO (World Meteorological Organization), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010, Global Ozone Research and Monitoring Project–Report No. 52, Geneva, Switzerland, 2011.
- 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.