

Greenpeace, Hamburg  
Juli 1996

## Ozonbildung durch VOC contra Treibhauseffekt durch FKW

Ein Umweltvergleich

Verfaßt von  
Öko-Recherche  
Frankfurt

### Zusammenfassung

Aus Kreisen der FKW-Hersteller, besonders von Du Pont, wird auf das Ozonbildungspotential derjenigen VOCs hingewiesen, die als FCKW-Nachfolger in der Kältetechnik und in Aerosolsprays eingesetzt werden: Zwar weisen, so das Argument, die FKW einen Treibhauseffekt auf, aber dafür die VOCs ein Ozonbildungspotential.

Wir untersuchen nach einer Erläuterung der Wirkung von VOC-Emissionen auf episodisches Ozon sowohl die Kältemittel für stationäre Kühlung als auch die Treibmittel für Aerosolsprays. Dabei konfrontieren wir jeweils zwei Modelle miteinander, bei denen einmal komplett mit FKW und einmal komplett mit VOCs gekühlt bzw. gesprüht wird.

Resultat Kälte: Der deutsche Beitrag zum Treibhauseffekt durch einen Komplettbetrieb der stationären Kälte mit FKW steigt - in CO<sub>2</sub>-Äquivalenten - um 1,67%. Das ist das 70-fache des zusätzlichen inländischen VOC-bedingten Ozonbildungspotentials (+ 0,024%) infolge eines Komplettbetriebs der stationären Kälte mit Propan und Isobutan.

Resultat Spray-Treibmittel: Der deutsche Beitrag zum Treibhauseffekt durch eine Vollaussattung der Spraydosen mit dem FKW 134a steigt - in CO<sub>2</sub>-Äquivalenten - um 15,9% an. Das ist das 47-fache des zusätzlichen inländischen VOC-bedingten Ozonbildungspotentials (+ 0,34%), den die heutigen Treibmittel Butan und Dimethylether verursachen. Wird statt 134a der weniger klimawirksame FKW 152a genommen, steigt der Treibhausbeitrag durch Spraytreibmittel gegenüber heute nicht um das 47-fache, sondern um das 5,5-fache des Anstiegs des VOC-bedingten Ozonbildungspotentials.

Im Umweltvergleich schneiden die VOC Propan, Butan und Dimethylether eindeutig besser ab, da ihr zusätzliches Ozonbildungspotential kaum nennenswert, während der zusätzliche Treibhauseffekt der FKW erheblich ist.

## Ozonbildung durch VOC-Emissionen contra Treibhauseffekt durch FKW-Emissionen aus Kältetechnik und Aerosolsprays

### Ein Umweltvergleich

#### Teil 1: Das photochemische Ozonbildungspotential der fraglichen VOCs

Wenn man photochemisches Ozonbildungspotential und Treibhauseffekt einander gegenüberstellt, muß man sich über die ökologischen Meßwerte POCP und GWP im klaren sein.

##### 1.1 Was ist POCP und was ist PCR? Vergleich mit GWP

Das photochemische Ozonbildungspotential (POCP) ist definiert als die Änderung der photochemischen Ozonerzeugung infolge einer Änderung der Emission einer bestimmten VOC-Art. Eine solche Differenzierung ist wichtig, weil zwar alle VOC an der Ozonbildung teilnehmen, aber die einzelnen VOC-Arten dabei in sehr unterschiedlichem Ausmaß.

Der POCP-Wert hat mit dem GWP-Wert methodisch gemeinsam, daß er nicht nur laborermittelte chemische oder physikalische Eigenschaften von Stoffen berücksichtigt. Das müssen beide Werte zwar auch: In die POCP-Berechnung geht die Reaktivität der VOCs mit OH-Radikalen ein, der sog. PCR-Wert (Photochemische Reaktivität): Je schneller ein VOC mit OH-Radikalen reagiert, umso schneller wird es zu Substanzen (Peroxy-Radikale) umgewandelt, die NO zu NO<sub>2</sub> aufoxidieren und dadurch das NO sozusagen "aus dem Verkehr ziehen". NO bauen normalerweise O<sub>3</sub> ab, aufoxidierte NO sind dazu aber nicht mehr in der Lage (vielmehr liefern sie sogar Nachschub für die erneute O<sub>3</sub>-Bildung aus der Spaltung von NO<sub>2</sub>). Insofern sind VOC an der O<sub>3</sub>-Bildung beteiligt. Sie selber verwandeln sich nicht in Ozon.

Beim GWP-Wert ist das ähnlich. Er berücksichtigt zwar auch das labormäßig ermittelte "Radiative Forcing" eines z.B. CO<sub>2</sub>-Moleküls: In welchem Wellenlängenbereich absorbiert dieses Molekül IR-Strahlung und wieviel? Aber um zum GWP-Wert zu kommen, muß außer diesen Daten die reale Zusammensetzung der Atmosphäre berücksichtigt werden. Zum Beispiel: Wie hoch ist die momentane atmosphärische Konzentration von CO<sub>2</sub>? Je höher sie bereits ist, desto geringer ist die Treibhauswirkung einer zusätzlichen Dosis von CO<sub>2</sub>. Dagegen steigt dann das GWP von anderen Treibhausgasen, deren Konzentration noch nicht so hoch ist, was der Grund dafür ist, daß diese immer wieder neu berechnet werden müssen.

##### 1.2 Der Irrtum des Herrn Gerstel

Vergleichbares gilt auch für den POCP-Wert. Wenn man, wie Herr Gerstel vom Marketing Kältemittel bei DuPont in der KI 6/96 aus einer für politische Zwecke erstellten US-EPA-Rangliste der reinen PCR-Werte zitiert, kann man zwar eine Skala für die einzelnen VOC aufstellen. Doch ihr Aussagewert ist begrenzt. Der PCR-Wert sagt nämlich über den quantitativen Beitrag einer bestimmten VOC-Art zur episodischen Ozonbildung in einer bestimmten, regionalen atmosphärischen Umgebung nichts aus.

Wenn der PCR-Wert von 134a etwa 2 beträgt und der von Propan 300 - das zitiert Gerstel -, dann vergißt er erstens hinzuzufügen, daß der PCR-Wert von Propylen (wichtiger Bestandteil von Autoabgasen) etwa 7000 beträgt und damit Propan einen durchaus noch niedrigen PCR-Wert aufweist. (Bekanntlich spielen FKW, die Gerstel lobt, für die Ozonbildung so gut wie keine Rolle - oder nur eine so große, wie Propan für den Treibhauseffekt). Zweitens suggeriert Gerstel, daß der Somersmog um das 150-fache (von 2 auf 300) ansteigt, wenn man statt 134a zu Propan greift. Das ist natürlich falsch.

Wie es aufgrund der bereits erreichten  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Atmosphäre falsch wäre zu sagen, daß eine Verdopplung der  $\text{CO}_2$ -Emissionen zu einer Verdoppelung der Temperatur führen würde, (sie steigt nicht um  $30^\circ\text{C}$ , sondern nur um  $3^\circ\text{C}$  mit der  $\text{CO}_2$ -Verdoppelung), so ist es auch mit dem Ozonbildungspotential (POCP) der VOC nicht so proportional. Eine Zunahme der VOC-Emissionen führt keineswegs im Maße 1:1 zu einer Zunahme der Ozonwerte an Sommertagen.

### 1.3 Unterproportionale Ozon Neubildung infolge VOC-Emissionen

Die episodische Ozonbildung ist ein komplexer Prozeß, bei dem es auf zwei Hauptfaktoren ankommt. Erstens ist für die Wirkung zusätzlicher VOC-Emissionen das aktuelle, stets wechselnde, Konzentrationsverhältnis zwischen  $\text{NO}_x$  zu VOC bedeutend. Zweitens sind die regionalen und lokalen meteorologischen Rahmenbedingungen (Sonnenlicht, Ausgangskonzentration von  $\text{O}_3$ , Windbewegung, Luftmassenbahnen usw.) zu beachten.

Das versucht der POCP-Ansatz zu berücksichtigen, indem er regionale Szenarien aufstellt, um die Ozonbildung für bestimmte Gebiete (das größte für uns interessante Szenario ist eines für ganz Europa), um typisch europäische POCP-Werte zu erhalten. Die Werte sind im Anhang IV des Genfer Protokolls vom 19.1.1991 zum Übereinkommen über grenzüberschreitende Luftverunreinigung enthalten. Protokoll samt Anhang wurden am 21.9.1994 Bundesgesetz (Bundesgesetzblatt Jg. 1994, Teil II, S.2413-2426). Der Anhang ist momentan das Seriöseste auf dem Gebiet der VOC-bedingten Ozonbildung.

### 1.4 Veranschaulichung anhand verschiedener $\text{NO}_x/\text{VOC}$ -Konstellationen

Um die Komplexität des Zusammenhangs zwischen VOC-Emissionen und  $\text{O}_3$  vereinfacht zu erklären, folgen zwei Extremfälle. Erstens VOC-Emissionen bei niedriger  $\text{NO}_x$ -Konzentration, zweitens VOC-Emissionen bei hoher  $\text{NO}_x$ -Konzentration.

#### Fall 1: Niedrige $\text{NO}_x$ -Konzentration.

Ist wenig  $\text{NO}_x$  in der Luft (Verhältnis  $\text{VOC}/\text{NO}_x = > 20/1$ ), dann können bereits wenig VOCs ausreichen, die raren  $\text{NO}$ -Moleküle "abzufangen". Folge: Zusätzliche VOC "schlucken" keine weiteren  $\text{NO}$ -Moleküle mehr und tragen daher kaum oder gar nicht zu zusätzlichem Ozon bei. Auch weniger VOC-Emissionen, also Rückgänge, bewirken in diesem Fall keine Senkung der Ozonkonzentration.

**Beispiel:** Ist die Ausgangskonzentration für  $\text{NO}_x$  0,04 ppm und für VOC 1 ppm (realistische Werte für Großstädte), dann führt die alleinige Erhöhung der VOC auf 1,5 ppm (um 50%) zu keiner Änderung des Ozonwerts, der bei ca. 0,20 ppm (40  $\mu\text{g}$ ) bleibt.

### Fall 2: Hohe NO<sub>x</sub>-Konzentration

Umgekehrt bei hoher NO-Konzentration (Verhältnis VOC/NO<sub>x</sub> = < 4/1). Dann finden die VOC-Abbauprodukte (es sind nebenbei Peroxy-Radikale) immer und immer wieder noch ein NO vor, das sie zu NO<sub>2</sub> verwandeln und das folglich kein Ozon mehr abbauen kann. Das Ozonniveau steigt bzw. bleibt hoch. Die durch VOC angeregte Verwandlung von NO zu NO<sub>2</sub> liefert NO<sub>2</sub> als Ausgangsmaterial für die Spaltung in O<sub>3</sub> und NO laufend nach.

**Beispiel:** Ist die Ausgangskonzentration für NO<sub>x</sub> 0,20 ppm (fünffmal so hoch wie in Fall 1) und für VOC 1 ppm, dann führt die Erhöhung der VOC auf 1,5 ppm (um 50%) zu einer Änderung des Ozonwerts von 0,30 ppm auf 0,40 ppm (80 µg) - um 33%.

*Quellen für diese Berechnungen: Dr. Beilke von der UBA-Pilotstation beim Deutschen Wetterdienst in Offenbach. Dazu: H.Güsten: Isoplethenmuster der Abhängigkeit nachmittäglicher Spitzen-Ozon-Konzentration gegenüber morgentlicher Vorläufer-Konzentrationen von NO<sub>x</sub>/NMHC.*

Da sich die NO<sub>x</sub> und VOC-Konzentrationen laufend verändern, können die Schätzungen des Anhangs zum Genfer Protokoll über den Zusammenhang zwischen VOC und Ozon für den europäischen Raum nur sehr allgemein sein. Wichtig daran ist aber der oft nicht beachtete Umstand, daß VOC-Emissionen so gut wie niemals im Verhältnis 1 :1 Ozon bilden, sondern immer unterproportional. Dazu sagt der Anhang IV:

"Wenn die anthropogenen VOC-Emissionen außer Methan um 50 v.H. (Masse), d.h. alle VOC-Arten im gleichen Verhältnis verringert werden, verringern sich die Ozonhöchstwerte (über 75 ppb 1 Stunden-Mittelwert) in Europa je nach vorhandenem Ozonniveau nur um 10 bis 15 v.H." (Bundesgesetzblatt Nr. 43, 21.9.94, 2414.)

Für "Europa" bedeutet das, daß es im Gefolge einer als 100 Prozent gesetzten Ab- oder Zunahme von VOC-Emissionen im Mittel zu einer 20-30prozentigen Ab- oder Zunahme des episodischen Ozons kommt.

Der nächste Satz weist auf unterschiedliches Smogpotential der VOC-Arten hin:

"Dagegen würde nach den Berechnungen eine 50prozentige Verringerung (Masse) der Emissionen der wichtigsten anthropogenen VOC-Arten außer Methan (bestimmt nach dem photochemischen Ozonbildungspotential und den Massenwerten) zu einer 20 bis 30prozentigen Verringerung der episodischen Ozonspitzenkonzentration führen."

Anders gesagt: Im Gefolge einer als 100 Prozent gesetzten Ab- oder Zunahme der "wichtigsten" VOC-Emissionen kommt es nicht nur zu einer 20-30prozentigen Ab- oder Zunahme des episodischen Ozons, sondern sogar zu einer 40-60prozentigen.

### 1.5 Wichtige, weniger wichtige und unwichtige VOC

Welche VOC sind im "Anhang IV" wichtige, weniger wichtige und unwichtige VOC?

## Einteilung der VOC in drei Gruppen entsprechend ihrer Bedeutung bei der episodischen Ozonbildung

### 1. Relativ bedeutend ("wichtigste"):

Alkene, Aromaten außer Benzol, Alkane > C6, Aldehyde und biogenes Isopren.

### 2. Weniger bedeutend:

Alkane (C3-C5 Alkane), Ketone, Alkohole, Ester.

### 3. Unbedeutend:

Methan, Ethan, Benzol, Methanol u.a.

Quelle: Bundesgesetzblatt Nr. 43, 21.9.1994, S. 2417.

Auffällig ist, daß die Kohlenwasserstoffe, die als FCKW-Ersatz in der Kältetechnik oder bei den Sprays infragekommen, durchweg nicht zur Gruppe der "relativ bedeutenden" VOC zählen, also der "wichtigsten", deren Reduzierung um 50 v.H. die Ozonbildung nicht nur um 10-15 v.H., sondern sogar um 30 v.H. in Europa verringern könnte.

Die Kohlenwasserstoffe Propan, Butan und Pentan werden als "C3-C5-Alkane" ausschließlich den "weniger bedeutenden" Ozonbildnern zugerechnet. Der als Spraytreibmittel eingesetzte Dimethylether wird hier zwar nicht aufgeführt, gehört aber sogar zu den "unbedeutenden" Ozonbildnern.

Die "relativ bedeutenden" Ozonbildungs-VOC, nämlich die aromatischen Substanzen und die Alkene haben ihre Hauptquelle im Autoabgas (das zu 20% aus den Alkenen Ethylen, Propylen und 1-Butylen und zu 5% aus den Nicht-Benzol-Aromaten Xylol und Toluol besteht, so C. Bliefert, Umweltchemie, S. 187) und in der Lösemittelanwendung (Lacke). Beide Sektoren sind darum nicht nur quantitativ die größten inländischen VOC-Emittenten, sondern auch die mit den für die Ozonbildung am wichtigsten Schadstoffen.

Schließlich enthält der "Anhang IV" eine Aufstellung der - für Europa gültigen - POCP-Werte für 85 VOC-Arten. In diesem Konzept wird die Ozonbildung von Ethylen (einem "relativ bedeutenden", hochreaktiven und in der Luft reichlich vorhandenen VOC) gleich 100 gesetzt. Alle anderen werden daran gemessen. Einige seien ausgewählt:

Tab. 1: POCP-Werte für ausgewählte VOC - gültig für Europa bzw. UK

Methan	0,7
Dimethylether	12
Ethanol	26,8
Propan	42,1
n-Butan	41,4
i-Butan	31,5
n-Pentan	40,8
Ethylen	100
m-Xylol	109

Quelle: Bundesgesetzblatt, Jahrgang 1994, Teil II, 2422

Um einen Zusammenhang mit dem vorher angeführten dreiteiligen Schema (im Kasten) herzustellen: Im allgemeinen zählen Substanzen mit POCP < 25 zu den für die Ozonbildung "unbedeutenden", solche mit POCP < 45 zu den "weniger bedeutenden" und die Substanzen > 45 bis < 140 zu den "relativ bedeutenden".

Zur Erklärung der Tabelle 1: Die Zahl 100 für den am meisten in der bodennahen Luft vertretenen KW Ethylen sagt nicht, daß 100 VOC-Einheiten zu 100 Ozon-Einheiten führen. Sie gibt lediglich einen Vergleich für die Ozonwirksamkeit der verschiedenen VOC-Arten untereinander. Man kann die Zahlen so interpretieren: Wenn 100% mehr Ethylen-Konzentration die Ozonbildung z.B. um 30 Prozent erhöht, dann bewirkt 100% mehr Propan (POCP: 42,1) nur 42,1% des Effektes von Ethylen, in diesem Fall 42,1% von 30%, also 12,6 Prozent mehr Ozon.

### **1.6 Fazit zum Ozonbildungspotential der FKW-Alternativen**

1. In Europa führen VOC-Emissionen nicht im Verhältnis 1:1 zu erhöhter Bildung von episodischem Ozon (Sommersmog), sondern generell im Verhältnis 1 : 0,2-0,3.
2. Emissionen der nach POCP-Wert "wichtigsten" VOC führen zu einem höheren Ozonzuwachs, der im Bereich 1 : 0,4-0,6 liegt.
3. Umgekehrt tragen die "weniger wichtigen" und "unwichtigen" VOCs, wenn sie aus den gesamten VOC-Emission herausgerechnet werden, in geringerem Maße als in der Durchschnittsrelation 1 : 0,2-0,3 zur Ozonbildung bei. 1 : 0,2 ist für die Gruppe sicherlich ein Maximalwert.
4. Die VOCs, die als FCKW-Ersatz in Kältetechnik und Sprays infragekommen (Propan, Butan, Dimethylether) gehören ausnahmslos der Gruppe der "weniger wichtigen" Ozonbildner an. Für sie gilt maximal eine emissionsbedingte Ozonbildung von 1 : 0,2.

## Teil 2: Treibhausbeitrag und VOC-Emissionen gesamt aus Deutschland 1994

Um die VOC- bzw. FKW-Emissionen bewerten zu können, müssen wir erst die Bezugsgrößen "Inländischer Treibhausbeitrag" und "Inländische VOC-Emissionen" zusammenstellen. *Es liegen uns hierzu nur die Daten für 1994 vor, während wir für die Kältetechnik- und Spray-Emissionen die Werte von 1995 nehmen. Das dürfte an der Aussage aber nicht viel ändern, weil die Bezugsgrößen Treibhauseffekt und Gesamt-VOC-Emissionen von 1994 auf 1995 wohl im gleichen Maße leicht abgenommen haben.*

### 2.1 Treibhausbeitrag 1994

Der von Deutschland verursachte anthropogene direkte Treibhauseffekt (d.h. ohne Boden-Ozon) betrug 1994 (in GWP<sub>20a</sub>-Bewertung) ca. 1318 Mio. Tonnen CO<sub>2</sub>-Äquivalente. Vgl. Tabelle 2:

1994	Emission in Mt	GWP <sub>20a</sub>	GWP in CO <sub>2</sub>
CO <sub>2</sub>	901	1	901
CH <sub>4</sub>	5,216	62	323
N <sub>2</sub> O	0,186	290	54
FCKW/FKW	0,008	5000	40
Summe	906,41		1318

Hauptquelle: Umweltbundesamt, Immissionsbericht (noch nicht veröffentlicht).

### 2.2 VOC-Emissionen 1994

1994 emittierten in Deutschland nach einer Zusammenstellung des Umweltbundesamts insgesamt 2,135 Mio Tonnen flüchtige organische Verbindungen.

Lösemittelverwendung	1090
Industrieprozesse	136
Gew. u. Vert. von Brennstoffen	88
Straßenverkehr	677
Übriger Verkehr	65
Haushalte	52
Kleinverbraucher	8
Industriefeuerungen	11
Kraftwerke	9
Summe	2135

Quelle: Umweltbundesamt (noch nicht veröffentlicht).

Die meisten Emissionen kommen nicht mehr, wie noch 1990, aus dem Straßenverkehr. Wegen des Katalysators wurden die unverbrannten KW dort weniger. Hauptemittent ist die Lösemittelverwendung mit 51% der VOCs. Das Ozonbildungspotential der Emissionen aus diesen beiden Sektoren ist, wie erwähnt, wegen der Aromaten und Alkene überdurchschnittlich hoch.

### Teil 3: Vergleichs-Modell Kältetechnik: Naturgas und FKW

Wir untersuchen jetzt die Kältetechnik, und zwar erstens, wenn sie komplett mit H-FKW betrieben wird, und zweitens, wenn sie ganz mit Naturgasen fährt. Frage: Um wieviel steigt dann die episodische Ozonbildung durch die VOC an? Um wieviel nimmt der Klimaeffekt durch FKW zu?

#### 3.1 Stationäre Kälte komplett auf FKW-Basis

Der jährliche Verbrauch an Kältemitteln (H-FCKW und FKW, z.T. auch noch FCKW) beträgt etwa 8 000 Tonnen. Ca. 3 000 Tonnen davon gehen in die Mobilkälte, die zu über 90 Prozent durch den 134a-Bedarf der Autoklimaanlagen bestimmt ist. Da momentan GP kein Naturgas-betriebenes Gegenmodell einer Klimaanlage entwirft (weil Autoklimaanlagen immer eine Umweltbelastung sind), konzentrieren wir uns auf die stationäre Kälte.

Damit sind etwa über 5 000 Tonnen fluorierte Kältemittel gemeint, die - grob gegliedert - zu 3 000 Tonnen in die Gewerbekälte und zu 2 000 Tonnen in die Industriekälte gehen. Im Haushaltsbereich laufen die Kühlschränke bereits auf Isobutan. Heizungswärmepumpen laufen mittelfristig mit Propan, Warmwasserpumpen dürften erst langfristig dahin kommen.

Drehen wir auch die Uhr bei den Kühlschränken zurück, so hätten wir heute an 134a noch zusätzliche 400 Tonnen Jahresverbrauch.

Wenn alle Wärmepumpen auf 134a oder FKW-Blends liefen, kämen 10 Tonnen Blends für Heizwärmepumpen dazu und 30 Tonnen 134a für Warmwasserpumpen.

Der Jahresbedarf an FKW-Kältemitteln für stationäre Kälte betrüge somit 5 500 Tonnen.

#### 3.2 Umrechnung der FKW-Kältemittel auf GWP-Äquivalente

Gegenwärtig gibt es fünf Gruppen von FKW-Kältemitteln, deren mittelfristige Marktaufteilung noch unklar ist. Während bei der Mobilkälte eindeutig 134a (wegen der Autoklimaanlagen) dominiert, bilden in der stationären Kälte v.a. Mischungen den Ersatz von R-22 und R-502, aber auch zum Teil von von R-12. Wegen des noch nicht verfestigten Marktes rechnen wir allen fünf wichtigen Kältemitteln einen gleichen Marktanteil von 20 Prozent zu.

Die 5 500 Tonnen Kältemittel verteilen sich im Modell zu je 1 100 Tonnen auf R 134a, R 404 A, R 507, R 407C und R 410 A. In Tabelle 4 werden sie mit ihren GWP-Werten (20 Jahre) gewichtet.

Tab. 4: Berechnung des Treibhausbeitrags durch FKW in der stationären Kälte			
Tonnage	Typ	GWP <sub>20a</sub>	CO <sub>2</sub> -äquivalente Tonnen
1100	R 134a	3100	3410000
1100	R 404 A	4948	5442800
1100	R 507	5000	5500000
1100	R 407 C	3330	3663000
1100	R 410 A	3300	3630000
Summe: 5500			21645800

Eine komplette Betriebsweise der stationären Kälte mit FKW-Kältemitteln führt zu einem jährlichen Treibhausbeitrag in Höhe von 21,646 Mio. Tonnen CO<sub>2</sub>-Äquivalenten.

### 3.3 Anteil am gesamten inländischen Treibhausbeitrag

Der gesamte Treibhausbeitrag beträgt lt. Tab. 2 ca. 1318 Mio. Tonnen CO<sub>2</sub>-Äquivalente. Darin sind 40 Mio. Tonnen aus FCKW-/FKW-Emissionen enthalten. 20 Mio. Tonnen davon stammen aus Emissionen der Mobilkälte, aus Treibmitteln für PU-Schaum und XPS-Schäumen sowie aus Asthmasprays - alles FCKW und FKW, die durch einen Komplettumstieg der stationären Kälte auf FKW nicht berührt werden. Sie bleiben daher im Treibhausbeitrag enthalten. Ohne die soeben berechneten 21,646 Mio. CO<sub>2</sub>-Tonnen aus der stationären Kälte vermindert er sich aber auf (1318 - 21,646 =) 1296,3 Mio. CO<sub>2</sub>-Tonnen.

Daran gemessen machen die 21,646 Mio. CO<sub>2</sub>-Tonnen aus der stationären Kälte einen Anteil von 1,67 Prozent aus.

### **3.4 Fazit FKW: 1,67 v.H. mehr Treibhauseffekt**

Die komplette Betriebsweise der stationären Kältetechnik (Industrie, Gewerbe, Haushalt) durch FKW-Kältemittel erhöht den inländischen Beitrag zum Treibhauseffekt um 1,67 Prozent gegenüber dem Fall, daß die stationäre Kälte ohne FCKW/FKW läuft.

### 3.5 Stationäre Kälte komplett mit Propan und Isobutan

Für den Fall, daß die Industrie- und Gewerbekälte ganz auf Naturgase umsteigt, ist das bevorzugte Kältemittel Propan. In den Kühlschränken befindet sich bereits Isobutan. Für die Wärmepumpen wiederum kommt Propan infrage.

### 3.6 Weniger Kältemittelgewicht bei Propan (und Butan)

Selbst wenn die direkte Kühlung außer im Kühlschrank auch in der Gewerbe- und Industriekälte beibehalten wird, ist bei gleichbleibendem Volumen die in Tonnen ausgedrückte Kältemittelmenge nur noch halb so schwer. Der Grund ist die nicht einmal halb so große Dichte von Propan (0,50) gegenüber den FKW-Kältemitteln, deren gewichtete Durchschnittsdichte aus allen fünf Typen 1,13 kg/l beträgt.

Dichte (flüssig) bei 20°C für Kältemittel in kg/l	
Propan (R 290)	0,500
i-Butan (R 600a)	0,557
R 134a	1,226
R 404 A	1,09
R 407 C	1,16
R 410 A	1,09
R 507	1,09

Wenn sich die Isobutanmenge in den Kühlschränken auf 200 t beläuft, betragen die in der Industrie- und Gewerbekälte (plus Wärmepumpen) eingesetzten Mengen von Propan bei gleichem Volumen aufgrund der niedrigeren Dichte statt 5 100 Tonnen H-FKW nur noch 2 260 t. Isobutan und Propan wiegen zusammen 2 460 Tonnen.

### 3.7 Anteil an den VOC-Emissionen (vor der POCP-Gewichtung): 0,12%

Lt. Tabelle 3 im Teil 2 beliefen sich die VOC-Emissionen 1994 auf 2,135 Mio. Tonnen. Daran gemessen, machen die zusätzlichen 2 460 Tonnen Naturgas (incl. im Kühlschrank bereits vorhandenes i-Butan) weniger als 0,12 Prozent aus.

### 3.8 Zuwachs beim Ozonbildungspotential: 0,024 Prozent

Entsprechend der unterproportionalen Ozonbildung durch VOC (vgl. Teil 1, u.a. Fazit am Schluß) und der Zuordnung von Propan und Butan zu der Gruppe der "weniger bedeutenden" Ozonbildner (Kasten in Teil 1) beträgt das für Europa typische zusätzliche Ozonbildungspotential der Kältemittel-VOC nur maximal 20 Prozent seiner Emissionsmasse. Die Kältemittel erhöhen das inländische Ozonbildungspotential folglich nur um 20% von 0,12 Prozent, das sind ganze 0,024 Prozent. Zum Vergleich: Der Treibhauseffekt steigt durch FKW um 1,7 Prozent - das 70-fache des VOC-bedingten Ozonbildungszuwachses.

### 3.9 Weitere Verminderung des Beitrags zur Ozonbildung

Die Emissionsrate von brennbaren Gasen, die im vorliegenden Modell volumenmäßig genauso hoch wie die der FKW-Kältemittel angesetzt wurde, ist in der Praxis viel geringer. Erstens weil bei brennbaren Gasen viel stärker auf technische Sicherheitsvorkehrungen geachtet wird. Zweitens kommt dazu, daß aufgrund ihrer Explosionsgefahr brennbare Gase überwiegend in indirekten Systemen eingesetzt werden (müssen). Berücksichtigt man letzteren Effekt, dürfte sich nach Angaben verschiedener Experten (Linde, Paul) die Kältemittelmenge im Durchschnitt auf ein Sechstel der bei direkten Systeme eingesetzten Menge weiter reduzieren.

Wird dies alles noch berücksichtigt, dann tendiert der Ozonbildungsbeitrag der VOC-Kältemittel wirklich gegen Null.

Allerdings ist der Übergang zu indirekten Systemen auch bei H-FKW-Kältemitteln möglich, wenn auch vom Sicherheitsstandpunkt aus nicht so dringlich.

Für unsere Zwecke der Gegenüberstellung Zuwachs beim Treibhauseffekt durch H-FKW einerseits (+ 1,7 v.H.) und Zuwachs beim Ozonbildungspotential durch VOC andererseits (+ 0,024 v.H.) reichen die Bedingungen (gleiche Leckagerate und jedesmal direkte Systeme) vollkommen aus. Der "Treibhaus"-Zuwachs +1,7 v.H. ist gegenüber dem "Ozon"-Zuwachs + 0,024 über siebzig Mal so hoch.

## Teil 4: Vergleichs-Modell Aerosol-Treibmittel: Naturgase und FKW

### 4.1 Gesamtzahl der Sprays 1995

Die in Deutschland 1995 abgefüllten Aerosoldosen betragen nach Angaben der Industriegemeinschaft Aerosole (IGA) 720 Mio. Stück. Sie untergliederten sich wie folgt:

Tab. 5: In Deutschland abgefüllte Spraydosen nach Füllgutgruppe	
Mio. Stück	1995
1. Haarpflege (Haarsprays und -schäume)	301
2. Körperspray (Deo, Antitranspirants etc.)	156
3. Andere Körpersprays (u.a. Dusch-, Rasierschaum, Parfüms)	50
4. Haushalt (u.a. Bügelstärke, Reiniger)	20
5. Auto + Technik (Autopflege, PU-Schaum)	62
6. Pharma (Asthma)	32
7. Farben und Lacke	28
8. Raumsprays	6
9. Insekten- und Pflanzenschutz	9
10. Schuh +Leder	6
11. Sonstige (u.a. Sahne)	50
<b>Summe</b>	<b>720</b>

Quelle: IGA Jahresbericht 1995, S. 4.

Den Löwenanteil bildeten mit 70,5% die ersten drei Gruppen, die Haar- und Körpersprays.

Ein typisches Spray braucht außer dem - mengenmäßig untergeordneten -Wirkstoff erstens ein Treibmittel und zweitens ein Lösungsmittel, beides im Durchschnitt etwa zu gleichen Teilen. Zum Beispiel machen in einer typischen deutschen Rezeptur für Haarsprays (auf die fast die Hälfte aller Dosen entfällt) Treib- und Lösungsmittel 80% der Füllmenge aus, und zwar je zu 40% Treibmittel bzw. Lösungsmittel (siehe Tabelle 6).

Tab. 6: Rahmenrezeptur für Haarsprays mit 80% VOC	
Festigerpolymer	2-10%
Wasser	18-10%
Ethanol	40%
Dimethylether	40%

Quelle: Franz Frosch, Überblick zur VOC-Problematik, in: Aerosol and Spray Report, 4/95.

Als Treibmittel - kommen hauptsächlich n-Butan, i-Butan und Dimethylether infrage.

*Nicht-VOC werden in Spezialbereichen eingesetzt (in obiger Tabelle enthalten): in Montageschäumen H-FKW (20 Mio. Dosen) und in Pharmasprays (32 Mio. Dosen) FCKW, seit kurzem auch FKW.*

Als Lösungsmittel werden Alkohole eingesetzt, vor allem Ethanol und z.T auch i-Propanol.

### 4.2 VOC-Menge in den Sprays

Für 1993, als die Spray-Stückzahl mit 729 Mio Dosen etwa gleichgroß wie 1995 war, betrug die Gesamtmenge von VOC-Treib- und Lösungsmitteln der deutschen Aerosolindustrie nach IGA-Angaben ca. 68 000 Tonnen (nach R. Zellner in IGA-Jahresbericht 1994, S.22). Davon ist jeweils die Hälfte den Treib- bzw. Lösungsmitteln zuzurechnen.

#### 4.3 Modell: Spray-Treibmittel voll auf FKW umgestellt

FKW könnten, wie früher die FCKW, in Sprays die Treibmittel, nicht die Lösungsmittel, ersetzen.

Dafür müßten 34 000 Tonnen VOC (50% aller Spray-VOC), die ihrerseits zu 2/3 aus Butan (n- und i-Butan) und zu 1/3 aus Dimethylether bestehen durch FKW-134a oder FKW-152a ausgetauscht werden.

Das führt zu Gewichtsänderungen bei den Treibmitteln, weil die FKW spezifisch schwerer sind, aber das Treibmittelvolumen gleichbleiben muß (Frosch, BASF, pers. Mitt.).

Propan	0,500
n-Butan	0,579
i-Butan	0,557
Dimethylether	0,71
134a	1,226
152a	0,966

Quellen: Hüls AG; 26.7.96; Hoechst AG; Biesterfeld; UBA.

Bei der gegenwärtigen Zusammensetzung der Treibmittel von 2/3 Butan zu 1/3 Ether beträgt die mittlere Dichte der VOC-Treibmittel ca. 0,615.

Würden die 34 000 Tonnen VOC-Treibmittel (Butan und Ether) in Spraydosen komplett gegen 134a ausgetauscht, würden bei gleichem Volumen die Treibmittel im Verhältnis 1,226 zu 0,615 schwerer werden: Statt 34 000 t nunmehr ca. 67 700 t.

Im Falle von 152a, das es in USA bereits in einigen Haarsprays der Fa. Revlon gibt (z.B. "Quick Takes NEW"), würde das Gewicht weniger stark ansteigen, weil 152a nur die Dichte 0,966 hat. Statt 34 000 t nunmehr 53 400 t.

#### 4.4 Zusätzlicher Treibhauseffekt durch FKW-Treibmittel

Lt. IPCC 1994 hat 134a ein  $GWP_{20a}$  von 3 100.

Lt. IPCC 1994 hat 152a ein  $GWP_{20a}$  von nur 460.

Der zusätzliche Treibhauseffekt durch 67 700 Tonnen 134a beträgt somit  $(67\,700 \times 3\,100)$  **209,8 Mio CO<sub>2</sub>-Einheiten**.

Im Falle von 152a beträgt er  $(53\,400 \times 460)$  viel weniger, aber immerhin **24,564 Mio CO<sub>2</sub>-Einheiten**.

Der von Deutschland verursachte direkte (ohne Bodenozon) anthropogene Treibhauseffekt betrug 1994 (in GWP<sub>20a</sub>-Bewertung) lt. Tab. 2 ca. 1318 Mio. Tonnen CO<sub>2</sub>-Einheiten.

Der Zuwachs durch eine komplette Spray-Treibmittelsubstitution steigert den deutschen Treibhausbeitrag von 1994 (1318 CO<sub>2</sub>-Äquivalente) im Falle von

- 134a um 209,8 Mio CO<sub>2</sub>-Einheiten oder 15,92 v.H.
- 152a um 24,5 Mio CO<sub>2</sub>-Einheiten oder 1,86 v.H.

#### 4.5 Die VOC-Spray-Treibmittel und der Sommersmog

Es handelt sich jetzt um das Ozonbildungspotential, das von den 34 000 Tonnen Treibmitteln ausgeht, die zu 2/3 aus Butan (n- und i-Butan) und zu 1/3 aus Dimethylether bestehen. (Die Lösemittel beachten wir nicht, weil sie sowohl bei FKW als auch bei KW gleichbleiben.)

#### 4.6 Anteil der Treibmittel-VOC an allen VOC: 1,7 %

Wie hoch ist der Anteil der VOC-Treibmittel an den 1994 insgesamt emittierten VOC (=flüchtige organische Verbindungen ohne Methan)?

1994 emittierten in Deutschland lt. Tab. 3 in Teil 2 insgesamt 2,135 Mio Tonnen VOC.

Die Treibmittel (plus Lösungsmittel) aus den Sprays (unsere 34 000 bzw. 68 000 Tonnen) sind vor allem bei Haushalten und Kleinverbrauchern (s. Tab. 3) zu suchen. Technische Sprays z.T. auch bei der Industrie. Montageschaum-FKW und Pharma-FCKW sind als Non-VOC nicht enthalten.

Ohne die 34 000 Tonnen VOC-Treibmittel wären die Gesamt-VOC-Emissionen 1994 nicht 2,135 Mio. Tonnen gewesen, sondern nur 2,101 Mio. Tonnen.

Der Zuwachs, den die Spraytreibmittel bei den Gesamt-VOC-Emissionen verursachen, macht demzufolge (34 zu 2001) 1,7 Prozent aus.

#### 4.7 Das Ozonbildungspotential durch die VOC-Treibmittel

Der Anteil der Treibmittel-VOC an allen VOC liegt mit 1,7 v.H. etwa in der Größenordnung des Zuwachses beim Treibhauseffekt, wenn alle Treibmittel aus 152a bestünden (+1,86 v.H.). Wird statt 152a allerdings 134a genommen, wäre der Zuwachs beim Klimaeffekt über 9 Mal so groß.

Wir müssen allerdings wie bei der Kälte auch hier noch in Rechnung stellen, daß die VOC nicht im Verhältnis 1:1 zur Ozonbildung beitragen, sondern stark unterproportional.

Entsprechend der Ozonbildung durch VOC (vgl. Teil 1, u.a. Fazit am Schluß) und der Zuordnung von Butan zu der Gruppe der "weniger bedeutenden" Ozonbildner (Kasten in Teil 1) und von Dimethylether sogar zu den "unbedeutenden" beträgt das für Europa typische

zusätzliche Ozonbildungspotential durch die Treibmittel-VOC nur maximal 10-20 Prozent ihrer Emissionsmasse. Die Spray-Treibmittel erhöhen das inländische Ozonbildungspotential folglich nur um 10-20% von 1,7 Prozent, das sind 0,17 bis 0,34 Prozent.

#### 4.8 Umweltvergleich VOC contra FKW in Spraydosen

Einem Zuwachs beim Treibhauseffekt durch H-FKW (+ 15,9% bei 134a und + 1,86% bei 152a) steht ein Zuwachs beim Ozonbildungspotential durch VOC von maximal 0,34% gegenüber.

Der zusätzliche Klimaeffekt durch den H-FKW 134a wäre mit 15,9% gegenüber dem zusätzlichen maximalen Ozoneffekt der VOC von 0,34% etwa 47 mal so groß.

Der zusätzliche Treibhauseffekt durch den H-FKW 152a wäre mit 1,86% gegenüber dem maximalen zusätzlichen Ozonbildungspotential der VOC von 0,34% allerdings nur 5,5 mal so groß.

Doch das ist aber immer noch ein großer Unterschied.