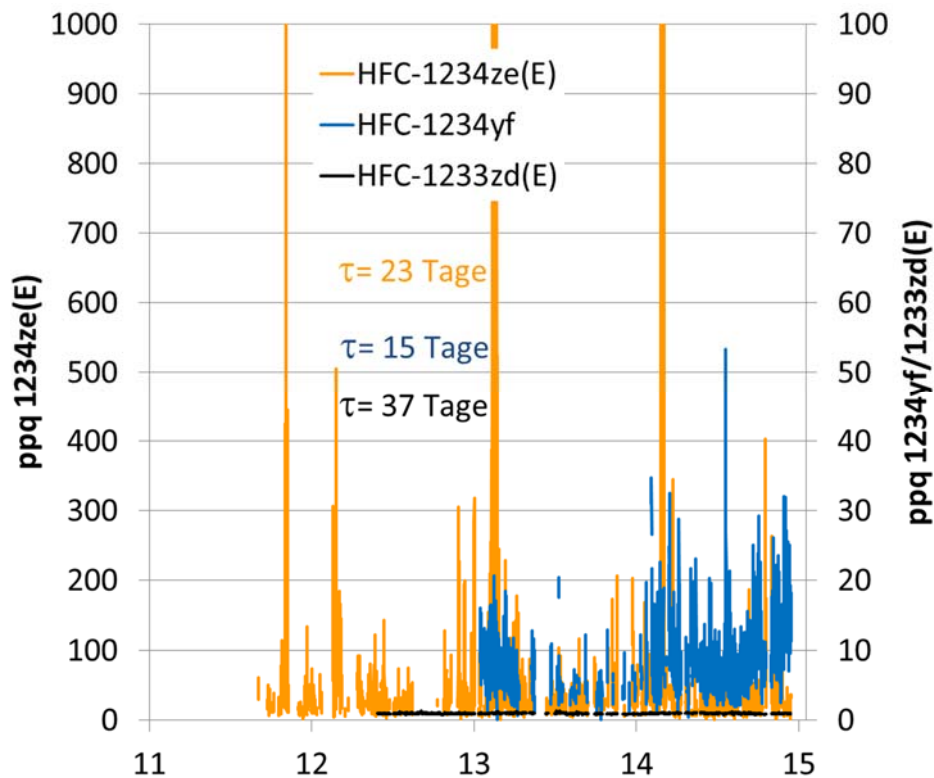


Kontinuierliche Messung von Nicht-CO₂- Treibhausgasen auf dem Jungfraujoch (HALCLIM-5)

Schlussbericht

Juni 2015



Weltweit erste gemessene Zeitreihen der neuen kurzlebigen, ungesättigten fluorierten Kohlenwasserstoffe HFC-1234yf, HFC-1234ze(E) und HFC-1233zd(E)

Abteilung Luftfremdstoffe/Umweltechnik, Empa, 8600 Dübendorf

Stefan Reimann, Martin K. Vollmer, Dominik Brunner, Martin Steinbacher, Matthias Hill, Simon A. Wyss, Stephan Henne, Corinne Hörger und Lukas Emmenegger

Projekt mit finanzieller Unterstützung des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)

Impressum

Projektpartner:

BAFU (Bundesamt für Umwelt), CH-3003 Bern
Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien
Abteilung Klima

Das BAFU ist ein Amt des Eidgenössischen Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).

Empa (Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt), Abteilung Luftfremdstoffe / Umwelttechnik, CH-8600 Dübendorf

Autoren des Berichts (Empa):

Stefan Reimann, Martin K. Vollmer, Dominik Brunner, Martin Steinbacher, Matthias Hill, Simon A. Wyss, Stephan Henne, Corinne Hörger und Lukas Emmenegger

Begleitgruppe des Berichts (BAFU):

Vertreter der Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien und der Abteilung Klima

Hinweis:

Diese Studie/dieser Bericht wurde von der Empa in Zusammenarbeit mit der Begleitgruppe des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) verfasst. Für den Inhalt sind allein die Autoren des Berichts (Empa) verantwortlich. Diese Studie/dieser Bericht wurde vom BAFU finanziell unterstützt.

Inhalt

1 Zusammenfassungen	5
1.1 Zusammenfassung.....	5
1.2 Résumé	8
1.3 Sommario	11
1.4 Summary	14
2 Projektziele	17
3 Analyse der halogenierten Treibhausgase Jungfraujoch	18
3.1 Europäische Messungen von halogenierten Treibhausgasen	18
3.1.1 Jungfraujoch	18
3.1.2 Stationen des AGAGE und angegliederte Netzwerke	19
3.2 Konzentrationen und Trends der auf dem Jungfraujoch gemessenen halogenierten Treibhausgase.....	20
3.3 Datenreihen im Vergleich mit den übrigen europäischen Hintergrundstationen	25
3.3.1 Hydrofluorkohlenwasserstoffe (HFKWs).....	25
3.3.2 Perfluorierte Verbindungen.....	31
3.3.3 Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) und bromierte Halone.....	34
3.3.4 Hydrofluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKWs)	35
3.3.5 Chlorierte Lösemittel.....	37
3.3.6 CH ₃ Br (Methylbromid) und SO ₂ F ₂ (Sulfurylfluorid).....	38
3.3.7 Neu gemessene Substanzen.....	40
4 Modellierung der anthropogenen Emissionen	43
4.1 Abschätzung der Schweizer Emissionen	43
4.1.1 Im Kyoto-Protokoll aufgeführte halogenierte Treibhausgase (HFKWs/PFKWs).....	45
4.1.2 Ozonerstörende, im Montreal-Protokoll reglementierte Verbindungen.....	49
4.1.3 Zusammenfassende Klimawirksamkeit der Schweizer Emissionen	52
4.2 Abschätzung von europäischen Quellen.....	53
4.2.1 Methode zur Bestimmung der europäischen Quellgebiete.....	53
4.2.2 Abschätzung europäischer Quellgebiete	54
5 Zusätzliche Treibhausgas – Messungen.....	61
5.1 Kontinuierliche Messungen von Methan (CH ₄), Lachgas (N ₂ O) und Kohlendioxid (CO ₂)	61

5.2 Abschätzung der Schweizer Emissionen von CH ₄ und N ₂ O aus Messungen vom Jungfraujoch.....	65
5.3 Messung und Modellierung von CH ₄ , CO und CO ₂ im CarboCount-CH	66
6 Publikationen in HALCLIM-4 (2009-12) & HALCLIM-5 (2013-15)	68
7 Appendix	71
7.1 Neuer Lufteinlass (2012) auf dem Jungfraujoch	71
7.2 Analytische Details der Messungen	71
7.3 Kalibration, Messpräzisionen und Datenverfügbarkeit	72
7.4 Methode zur Abschätzung der Schweizer Emissionen (mit CO als Tracer).....	78
7.5 Glossar	81

1 Zusammenfassungen

1.1 Zusammenfassung

Spurengase in der Atmosphäre können, obwohl sie nur in sehr geringen Konzentrationen vorkommen, eine grosse Wirkung entfalten. Beispiele dafür sind die globale Erwärmung, das Ozonloch oder die Luftverschmutzung. Während die Luftverschmutzung durch Stoffe verursacht wird, welche sich nur kurze Zeit in der Atmosphäre aufhalten, sind für die globale Erwärmung und das Ozonloch überwiegend sehr langlebige Stoffe verantwortlich. Die wichtigsten Spurengase, welche zur globalen Erwärmung beitragen (sogenannte Treibhausgase), sind Kohlendioxid (CO₂), Methan (CH₄), Lachgas (N₂O) und halogenierte organische Substanzen (z.B. Fluorchlorkohlenwasserstoffe, FCKWs). Diese Spurengase bewirken, dass die von der Erde zurückgestrahlte Infrarot-Strahlung vermehrt in der Atmosphäre zurückgehalten wird, anstatt abgestrahlt zu werden. Der durch den Menschen verursachte Anstieg der Treibhausgase hat bereits zu einer messbaren Erwärmung der Erdoberfläche beigetragen, welche jedoch gemäss den Zielen der internationalen Politik auf +2 °C beschränkt werden soll. Das Kyoto-Protokoll stellt einen ersten Schritt in diese Richtung dar. In diesem verpflichteten sich die Industriestaaten zwischen 1990 und der 5-Jahresperiode 2008 – 2012, die Gesamtemissionen an Treibhausgasen um 5.2 % zu verringern. Im Moment sind Bestrebungen im Gange die Treibhausgasemissionen in einer international abgesicherten Nachfolge-Vereinbarung weltweit zu limitieren.

Die Treibhausgas-Emissionen werden üblicherweise von den einzelnen Staaten aufgrund von statistischen Informationen erhoben, können aber auch unabhängig davon durch atmosphärische Messungen abgeschätzt werden. Messungen an Hintergrundstationen eignen sich dabei besonders für die Abschätzungen von weltweiten oder kontinentalen Emissionen, während sich Messungen an stärker belasteten Standorten für regionale oder länderspezifische Emissionsbestimmungen eignen. Auf dem Jungfraujoch (3580 m.ü.M.) herrschen ideale Bedingungen für beide Arten von Abschätzungen. Die Station wird zwar zu einem grossen Teil von Hintergrundluft beeinflusst, aber zeitweise werden auch Luftmassen aus dem Schweizerischen Mittelland und den umliegenden Ländern herantransportiert, welche erhöhte Konzentrationen von Treibhausgasen aufweisen. Dieser Bericht behandelt die Messung von Nicht-CO₂-Treibhausgasen (halogenierte organische Substanzen, Methan und Lachgas) auf dem Jungfraujoch und deren Verwendung zur Überprüfung der Emissionsinventare in der Schweiz und in den umliegenden Ländern.

Halogenierte organische Substanzen beinhalten fluoridierte, chlorierte und bromierte Kohlenwasserstoffe und tragen als Treibhausgase zur globalen Erwärmung bei. Die chlorierten und bromierten organischen Fluorverbindungen sind zusätzlich für die Zerstörung der Ozonschicht in der Stratosphäre verantwortlich. Im Montreal Protokoll zum Schutz der Ozonschicht wurde

der Verbrauch der Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs), der langlebigen bromierten organischen Verbindungen (Halone, Methylbromid) sowie der chlorierten Lösemittel Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) und 1,1,1-Trichlorethan (CH_3CCl_3) weltweit verboten. Die als Ersatzprodukte eingeführten Hydrofluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKWs) sind inzwischen in Europa schon wieder verboten und wurden teilweise durch die nicht-ozonschädigenden Fluorkohlenwasserstoffe (HFKWs) ersetzt. Dies wird bis 2020 in den Industrieländern und 2030 auch in den Entwicklungsländern der Fall sein. Da alle halogenierten organischen Substanzen als potente Treibhausgase zur Klimaerwärmung beitragen, sind die nicht schon im Montreal Protokoll reglementierten fluorierten Verbindungen Bestandteil des Kyoto-Protokolls.

Seit dem Jahr 2000 werden auf dem Jungfraujoch 29 halogenierte organische Substanzen, welche für den Ozonabbau oder für die Klimaerwärmung relevant sind, kontinuierlich gemessen. Im Jahr 2008 konnte die Anzahl der gemessenen Substanzen (inkl. nicht-halogenierte) mit Hilfe der neuen Aufkonzentriereinheit "Medusa" auf über 50 erhöht werden. Damit werden nun praktisch alle relevanten halogenierten organischen Treibhausgase mit der erforderlichen Präzision gemessen, um deren regionale Emissionen abschätzen zu können. Das Jungfraujoch wurde dank diesem erweiterten Messprogramm 2010 in das weltweite AGAGE Messnetz aufgenommen. Im AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment) haben sich die weltweit führenden Stationen zur kontinuierlichen Messung von halogenierten organischen Substanzen zusammengeschlossen. Die Messungen auf dem Jungfraujoch sind zudem Bestandteil des 4-jährigen (2011-2015) europäischen Infrastruktur Projektes InGOS (Integrated non- CO_2 Greenhouse gas Observation System).

Seit 2005 werden neben den halogenierten Kohlenwasserstoffen auch die übrigen Treibhausgase Methan (CH_4), Lachgas (N_2O) und Kohlendioxid (CO_2) im Rahmen des Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe (NABEL) kontinuierlich gemessen. Diese Daten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Messungen an anderen globalen Hintergrundstationen. Die Konzentrationen von CH_4 steigen seit 2007 wieder an, nachdem sie zuvor einige Jahre praktisch konstant geblieben waren. Der Anstieg des N_2O in der Atmosphäre hat sich mit ca. 0.9 ppb/Jahr weiter fortgesetzt.

Schweizer Emissionen von Treibhausgasen können aus den Messungen an windarmen Sommertagen abgeschätzt werden, an welchen das Jungfraujoch durch konvektiv aufsteigende Luftmassen aus dem Schweizer Mittelland beeinflusst ist, („*top-down*“ Methode). Die vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen der wichtigsten HFKWs (125, 134a, 32 und 143a) sind im Jahr 2013 leicht tiefer als die erhobenen Emissionen aus dem Inventar (offizielles Reporting für UNFCCC, "*bottom-up*"-Methode). Eine erhebliche Differenz findet sich einzig für das relativ kurzlebige HFKW-152a (1.5 Jahre atmosphärische Lebensdauer). Dessen Emissionen aus offenporigen Schaumstoffen werden im Inventar gemäss der Richtlinie des UNFCCC dem Herstellerland belastet, da das darin enthaltene HFKW-152a innerhalb eines

Jahres fast vollständig aus dem Schaumstoff austritt. In der Realität findet jedoch ein Teil dieser Ausgasung erst nach dem Import in die Schweiz statt und wird deshalb bei der „top-down“ Methode miterfasst. Für die nur in Mengen von einigen Tonnen/Jahr emittierten übrigen HFKWs und PFKWs zeigen sich für die meisten Substanzen eine gute Übereinstimmung zwischen dem Inventar und den Abschätzungen vom Jungfraujoch. Für die neu in der 2. Phase des Kyoto-Protokolls rapportierten Schäumungsmittel HFKW-365mfc und HFKW-245fa sind ebenfalls grosse Unterschiede vorhanden. Die Grösse der Emissionen ist aber mit unter 20 t/Jahr erheblich kleiner als für die sehr potenten Kühlmittel HFKW-134a und HFKW-125. Für CH₄ und N₂O besteht innerhalb der Fehlergrenze eine gute Übereinstimmung zwischen den vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen und denjenigen des Inventars.

Innerhalb des HALCLIM-5 Projektes wurden einige Substanzen weltweit das erste Mal gemessen. Hervorzuheben sind HFKW-1234yf, 1234ze(E) und 1233zd(E), welche in der Atmosphäre nur noch Lebensdauern von Tagen haben. Diese Substanzen sind vorgesehen z.B. als Ersatzprodukte des langlebigen, sehr klimawirksamen HFKW-134a (Lebensdauer 13.4 Jahre). Diese Substanzen bauen sich zwar sehr schnell ab in der Atmosphäre, aber die Abbauprodukte ihrerseits sind sehr stabil und deshalb sollten diese Stoffe auch längerfristig beobachtet werden. Zusätzlich wurden ebenfalls weltweit zum ersten Mal einige fluorierte Anaesthetika gemessen. Diese weisen zwar sehr geringe Konzentrationen auf, können aber wegen ihrer Langlebigkeit ebenfalls bis in die entlegensten Gebiete der Erde verfolgt werden.

Die Messungen der Nicht-CO₂ Treibhausgase auf dem Jungfraujoch werden in einem Folgeprojekt (HALCLIM-2015-18) fortgesetzt.

Dübendorf, Juni 2015

Der Projektleiter



Dr. S. Reimann

Der Abteilungsleiter



Dr. L. Emmenegger

1.2 Résumé

Bien que leurs concentrations soient très faibles, les gaz en traces présents dans l'atmosphère peuvent avoir des effets importants. Il suffit de citer le réchauffement global, le trou d'ozone ou la pollution atmosphérique. Alors que la pollution atmosphérique est provoquée par des substances qui ne demeurent que peu de temps dans l'atmosphère, ce sont avant tout des composés qui possèdent une très longue durée de vie qui sont responsables du réchauffement climatique et du trou d'ozone. Les principaux gaz en traces qui contribuent au réchauffement global (appelés gaz à effet de serre) sont le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O) et les composés organiques halogénés (tels que les chlorofluorocarbures (CFC). Ces gaz en traces ont pour effet de retenir davantage dans l'atmosphère le rayonnement infrarouge réfléchi par la terre au lieu de le laisser rayonner librement vers l'espace. L'augmentation des concentrations des gaz à effet de serre provoquée par l'homme a déjà conduit à un réchauffement mesurable de la surface de la terre; ce réchauffement devrait toutefois être limité à $+2^\circ\text{C}$ selon les objectifs fixés par les milieux politiques internationaux. Le Protocole de Kyoto représente un premier pas dans cette direction. Avec cet accord, les pays industrialisés s'étaient engagés à réduire de 5.2% entre 2008 et 2012 les émissions totales de gaz à effet de serre par rapport à leur niveau de 1990. Actuellement des efforts sont entrepris pour limiter au niveau mondial les émissions de gaz à effet de serre dans un nouvel accord international.

Les données sur les émissions de gaz à effet de serre sont normalement recueillies par les différents Etats sur la base d'informations statistiques, mais on peut aussi les estimer de façon indépendante à l'aide de mesures atmosphériques. Les mesures d'air de fond effectuées par certaines stations se prêtent particulièrement bien aux estimations à l'échelle mondiale ou continentale alors que les mesures sur des sites plus fortement exposés se prêtent à la détermination des émissions à l'échelle d'une région ou d'un pays. Au Jungfrauoch (altitude 3580 m) les conditions sont idéales pour les deux types de mesure. La station est certes en grande partie soumise à l'influence de l'air de fond mais parfois des masses d'air provenant du Plateau suisse et des pays avoisinants qui présentent des concentrations élevées de gaz à effet de serre y sont aussi transportées. Le présent rapport traite de la mesure des gaz à effet de serre «non- CO_2 » (composés organiques halogénés, méthane et protoxyde d'azote) au Jungfrauoch et de la comparaison de ces valeurs de mesure avec les inventaires nationaux des émissions en Suisse et dans les pays avoisinants.

Les composés organiques halogénés comprennent les hydrocarbures fluorés, chlorés et bromés dont la plupart contribue au réchauffement climatique en tant que gaz à effet de serre. Les composés organiques fluorés contenant du chlore et/ou du brome sont de plus respon-

sables de la destruction de la couche d'ozone dans la stratosphère. Avec le Protocole de Montréal pour la protection de la couche d'ozone, la consommation des chlorofluorocarbures (CFC), des composés organiques bromés à longue durée de vie (halons, bromure de méthyle) ainsi que des solvant chlorés que sont le tétrachlorure de carbone (CCl_4) et le 1,1,1,-trichloréthane (CH_3CCl_3) est interdite au niveau mondial. Les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) introduits entre autre comme substances de remplacement ont entretemps eux aussi été interdits en Europe et remplacés en partie par les hydrofluorocarbures (HFC). Ceci sera aussi le cas d'ici 2020 au plus tard dans les autres pays industrialisés et d'ici 2030 dans les pays en voie de développement. Comme tous ces composés organiques halogénés sont de puissants gaz à effet de serre, les composés fluorés, qui, eux, ne sont pas réglementés dans le Protocole de Montréal, sont inclus dans le Protocole de Kyoto.

Depuis 2000, 29 composés organiques halogénés, qui ont une incidence sur la destruction de la couche d'ozone ou sur le réchauffement climatique, sont mesurés en continu au Jungfraujoch. En 2008 le nombre des composés mesurés a pu être augmenté à 50 substances (comprenant aussi des substances non-halogénées) grâce au nouveau module concentrateur «Medusa». Ainsi désormais pratiquement tous les gaz à effet de serre halogénés importants sont mesurés avec la précision nécessaire pour une estimation régionale de leurs émissions. Grâce à ce programme de mesure élargi, la station du Jungfraujoch a été incluse en 2010 dans le réseau de mesure mondial AGAGE. Ce réseau AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment) regroupe les stations de pointe au niveau mondial qui procèdent à la mesure en continu des composés organiques halogénés. Les mesures réalisées au Jungfraujoch font aussi partie du projet d'infrastructure européen d'une durée de 4 ans (2012-2015) InGOS (Integrated non- CO_2 Greenhouse gas Observation System).

Depuis 2005, à côté des hydrocarbures halogénés, on procède aussi à la mesure en continu des autres gaz à effet de serre que sont le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O) et le dioxyde de carbone (CO_2 , mesuré par l'Université de Berne). Les données recueillies présentent une bonne concordance avec celles obtenues par les mesures d'air de fond dans d'autres stations globales. Les concentrations de CH_4 augmentent à nouveau depuis 2007 après qu'elles soient restées pratiquement constantes durant quelques années. Les concentrations de N_2O dans l'atmosphère continuent d'augmenter d'environ 0.9 ppb/année.

Les émissions suisses de gaz à effet de serre peuvent être estimées à partir des mesures effectuées lors de jours d'été où les vents sont faibles et lors desquels le Jungfraujoch est soumis à l'influence de masses d'air convectives ascendantes en provenance du Plateau suisse, (méthode «*top-down*»). Les émissions des principaux HFC (125, 134a, 32 et 143a) estimées à partir du Jungfraujoch pour l'année 2013 sont légèrement inférieures aux émissions relevées dans l'inventaire national (déclaration officielle selon la CCNUCC, méthode, «*bottom-up*»). On ne trouve une différence importante que pour le HFC-152a dont la durée de

vie est relativement courte (1.5 ans de durée de vie atmosphérique). Ses émissions provenant des mousses à pores ouverts sont imputées au pays producteur conformément aux directives de la CCNUCC, car le HFC-152a que renferment ces mousses s'échappe presque totalement en l'espace d'une année. En réalité, une partie de ce dégazage ne se produit qu'après l'importation en Suisse et est donc saisie dans l'estimation par la méthode «top-down». Pour les autres HFC et PFC qui ne sont émis qu'en des quantités de quelques tonnes par année, on constate pour la majorité des composés une bonne concordance entre l'inventaire et les estimations obtenues au Jungfraujoch. On constate toutefois aussi de grandes différences pour les autres agents moussants HFC-365mfc et HFC-245fa. L'importance de leurs émissions, avec moins de 20 t/année est notablement plus faible que celle des agents réfrigérants HFC-134a et HFC-125. Pour CH₄ et N₂O, il existe, en tenant compte des marges d'erreur, une bonne concordance entre les émissions estimées au Jungfraujoch et celles de l'inventaire.

Dans le projet HALCLIM-5, quelques substances ont été mesurées pour la première fois au monde. En particulier les HFC-1234yf, 1234ze(E) et 1233zd(E), qui ne présentent une durée de vie dans l'atmosphère que de quelques jours. L'utilisation de ces substances est par exemple prévue pour remplacer le puissant gaz à effet de serre qu'est le HFC-134 qui possède une longue durée de vie de 13.4 ans. Ces substances de remplacement se décomposent très rapidement dans l'atmosphère mais leurs produits de décomposition sont par contre très stables et il est donc nécessaire de les observer aussi sur le long terme. En plus de cela, on a également procédé pour la première fois au monde à la mesure de quelques anesthésiques fluorés. Ces anesthésiques sont certes présents en des concentrations très faibles mais, du fait de leur longévité élevée, on peut les suivre jusque dans les régions les plus reculées du globe.

La mesure des gaz à effet de serre non-CO₂ au Jungfraujoch se poursuivra dans un projet subséquent (HALCLIM-2015-18).

1.3 Sommario

I gas traccia nell'atmosfera, anche se presenti in concentrazioni esigue, possono avere grandi effetti. Esempi a tale riguardo sono il riscaldamento globale, il buco nell'ozono o l'inquinamento atmosferico. Mentre l'inquinamento atmosferico è prodotto da sostanze presenti solo per breve tempo nell'atmosfera, del riscaldamento globale e del buco nell'ozono sono responsabili in modo preponderante le sostanze di durata molto lunga. I più importanti gas traccia che contribuiscono al riscaldamento globale (i cosiddetti gas serra) sono il diossido di carbonio (CO_2), il metano (CH_4), l'ossido di diazoto (N_2O) e le sostanze organiche alogenate (ad es. i clorofluorocarburi CFC). Questi gas traccia fanno in modo che le radiazioni infrarosse riflesse dalla terra, invece di disperdersi nello spazio, vengano crescentemente trattenute nell'atmosfera. L'aumento dei gas serra causato dall'uomo ha già contribuito a un riscaldamento osservabile della superficie terrestre che tuttavia, secondo gli obiettivi della politica internazionale, deve essere limitato a $+2\text{ }^\circ\text{C}$. Il protocollo di Kyoto rappresenta un primo passo in questa direzione. Con esso, gli stati industriali si sono impegnati, tra il 1990 e il quinquennio 2008 - 2012, a ridurre le emissioni totali di gas serra del 5,2 %. Attualmente vi sono sforzi per limitare le emissioni di gas serra in tutto il mondo con un accordo successivo garantito a livello internazionale.

Le emissioni di gas serra vengono normalmente rilevate dai singoli Stati sulla base di informazioni statistiche, ma possono essere anche valutate, in modo indipendente, mediante misurazioni atmosferiche. Le misurazioni in stazioni di fondo sono particolarmente adatte a valutare emissioni su scala globale o continentale, mentre le misurazioni in località più intensamente inquinate sono adatte per stimare emissioni regionali o specifiche dei vari paesi. Sullo Jungfraujoch (3580 m s. l. m.) esistono condizioni ideali per entrambi i tipi di valutazione. La stazione è investita, per la maggior parte del tempo, da aria di fondo ma, a periodi, dall'Altipiano svizzero e dai paesi circostanti, arrivano anche masse d'aria con concentrazioni elevate di gas serra. Il presente rapporto riguarda le misurazioni di diversi gas serra non- CO_2 (sostanze organiche alogenate, metano e ossido di diazoto) sullo Jungfraujoch e il loro impiego per il controllo degli inventari delle emissioni in Svizzera e nei paesi confinanti.

Le sostanze organiche alogenate contengono idrocarburi fluorurati, clorurati e bromurati e, in quanto gas serra, contribuiscono al riscaldamento globale. I composti organici clorurati e bromurati sono inoltre responsabili della distruzione dello strato di ozono nella stratosfera. Per proteggere lo strato di ozono, nel protocollo di Montreal fu vietato in tutto il mondo il consumo dei clorofluorocarburi (CFC), dei composti organici bromurati di lunga durata (idrocarburi alogenati, metilbromuro) oltre ai solventi clorurati tetracloruro di carbonio (CCl_4) e 1,1,1-tricloroetano (CH_3CCl_3). Gli idroclorofluorocarburi (HCFC), introdotti come prodotti sostitutivi, sono stati nel frattempo anch'essi vietati in Europa e, in parte, sostituiti con idrofluorocarburi non dannosi

per l'ozono (HFC). Tale misura verrà applicata nei paesi industrializzati entro il 2020 e nei paesi in via di sviluppo entro il 2030. Poiché tutte le sostanze organiche alogenate contribuiscono al riscaldamento climatico come potenti gas serra, i composti fluorurati non ancora regolamentati nel protocollo di Montreal fanno parte del protocollo di Kyoto.

Dall'anno 2000 sullo Jungfraujoch vengono costantemente misurate 29 sostanze organiche alogenate rilevanti per l'abbattimento dell'ozono o per il riscaldamento climatico. Nel 2008 è stato possibile aumentare il numero delle sostanze misurate (comprese le non alogenate) fino a oltre 50, con l'installazione della nuova unità di preconcentrazione "Medusa". Con questo nuovo strumento vengono praticamente misurati, con la dovuta precisione, tutti i gas serra organici alogenati importanti, al fine di stimare le loro emissioni regionali. Grazie a questo programma ampliato di misure, nel 2010 lo Jungfraujoch è stato incluso nella rete globale di misurazioni AGAGE. Nell'AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment) le stazioni leader nel mondo si sono associate per una misurazione continua delle sostanze organiche alogenate. Le misurazioni dello Jungfraujoch fanno inoltre parte del progetto europeo infrastrutturale quadriennale (2011-2015) InGOS (Integrated non-CO₂ Greenhouse gas Observation System).

Oltre agli idrocarburi alogenati, vengono costantemente misurati anche gli altri gas serra metano (CH₄), ossido di diazoto (N₂O) e diossido di carbonio (CO₂) nella rete nazionale d'osservazione degli inquinanti atmosferici (NABEL). Questi dati mostrano una buona correlazione con le misurazioni effettuate in altre stazioni globali di fondo. Le concentrazioni di CH₄ sono nuovamente in aumento dal 2007, dopo che erano rimaste praticamente costanti per alcuni anni. La crescita dell'N₂O nell'atmosfera è proseguita a un tasso di circa 0,9 ppb/anno.

Le emissioni svizzere di gas serra possono essere stimate con misurazioni effettuate nei giorni senza vento, in cui lo Jungfraujoch è sotto l'influenza di masse d'aria che si spostano dall'Altipiano svizzero per convezione verso l'alto (metodo „top-down“). Le emissioni dei più importanti HFC (125, 134a, 32 e 143a) stimate dall'Jungfraujoch sono, nell'anno 2013, leggermente inferiori alle emissioni ricavate dall'inventario (reporting ufficiale per UNFCCC, metodo "bottom-up"). Una notevole differenza si trova unicamente per l'HFC-152a di durata relativamente breve (durata di vita nell'atmosfera di 1,5 anni). Nell'inventario, le sue emissioni dai materiali espansi a cellule aperte vengono, secondo la direttiva della UNFCCC, attribuite al paese di produzione, poiché l'HFC-152a presente all'interno nel giro di un anno viene quasi completamente emesso dal materiale espanso. In realtà, però, una parte di tale degassaggio avviene solo dopo l'importazione in Svizzera e viene quindi registrato con il metodo „top-down“. Per quanto riguarda gli altri HFC e PFC emessi in quantità di soltanto alcune tonnellate/anno, per la maggior parte delle sostanze si riscontra una buona concordanza tra l'inventario e le valutazioni dell'Jungfraujoch. Anche per gli agenti schiumogeni HFC-365mfc e HFC-245fa, aggiunti di recente nei rapporti del secondo periodo di adempimento del protocollo di Kyoto,

sono presenti grandi differenze. Con meno di 20 t/anno, l'entità delle emissioni è però notevolmente inferiore a quella dei refrigeranti molto potenti HFC-134a e HFC-125. Per il CH₄ e l'N₂O esiste, entro il margine di errore, una buona concordanza tra le emissioni stimate dall'Jungfraujoch e quelle dell'inventario.

All'interno del processo HALCLIM-5 alcune sostanze sono state misurate per la prima volta al mondo. Da evidenziare sono l'HFC-1234yf, il 1234ze(E) e il 1233zd(E), che hanno una durata di vita nell'atmosfera soltanto di giorni. Queste sostanze sono, ad esempio, previste come prodotti di sostituzione dell'HFC-134a, il quale ha una lunga durata di vita (13,4 anni) e grandi effetti sul clima. Queste sostanze si decompongono molto rapidamente nell'atmosfera, ma i prodotti di decomposizione sono molto stabili e quindi anche tali sostanze devono essere osservate a lungo termine. Inoltre, per la prima volta al mondo sono stati misurati alcuni anestetici fluorurati. Essi presentano in realtà concentrazioni molto ridotte ma, a causa della lunga durata di vita, possono essere ugualmente seguiti fin nelle più lontane regioni della terra.

Le misurazioni dei diversi gas serra non-CO₂ sull'Jungfraujoch verranno proseguite in un progetto successivo (HALCLIM-2015-18).

1.4 Summary

Atmospheric trace gases can have large effects on the environment, even at very small concentrations. Examples are global warming, stratospheric ozone depletion and air pollution. Whereas air pollution is caused by relatively short-lived atmospheric trace gases, global warming and ozone depletion are primarily due to very long-lived compounds. The most important compounds which contribute to global warming (the so-called greenhouse gases) are carbon dioxide (CO₂), methane (CH₄), nitrous oxide (N₂O) and halogenated organic compounds (e.g. chlorofluorocarbons, CFCs). These gases lead to increased absorption of the infrared radiation reflected by the earth's surface, which otherwise would be emitted unhindered into space. Anthropogenic emissions of greenhouse gases thus have already produced additional warming of the earth's surface temperature. According to the intention of the countries which signed the Kyoto Protocol, this global warming should be restricted to + 2 °C, and the Kyoto Protocol agreement is a first step in this direction. Signatory countries agreed to reduce emissions of total greenhouse gases by 5.2 % between 1990 and the 5-year period 2008 – 2012. Currently, efforts are under way to restrict greenhouse gas emissions in an international follow-up treaty.

Whereas emissions are typically derived by countries using statistical information, they can also be independently estimated from atmospheric measurements. To this end, measurements at background stations can be used to derive emissions on the global and continental scale, while measurements at more polluted sites are useful for estimating regional emissions. At Jungfraujoch (3580 m asl.) ideal conditions are found for both approaches. The station is at background conditions most of the time. However, during special meteorological conditions air masses containing emission from Switzerland and the surrounding countries are transported to the station. This report focuses on the measurements of non-CO₂ greenhouse gases (halogenated organic compounds, methane and nitrous oxide) at Jungfraujoch and their usage for verification of emission inventories from Switzerland and the surrounding European countries.

Halogenated organic compounds contain fluorinated, chlorinated and brominated hydrocarbons and they all contribute to global warming. Chlorinated and brominated fluorinated organic compounds additionally also contribute to the depletion of stratospheric ozone. In the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, the consumption of chlorofluorocarbons (CFCs), long-lived brominated organic compounds (halons, CH₃Br) as well as carbon tetrachloride (CCl₄) and methyl chloroform (CH₃CCl₃) has been banned world-wide. Hydrochlorofluorocarbon (HCFCs), as their first replacement compounds, are also forbidden from usage in Europe and will be banned in developed countries by 2020 and in developing countries by 2030. Since all halogenated organic compounds contribute as greenhouse gases to global warming, all substances which are not regulated under the Montreal protocol (i.e. hydrofluorocarbons: HFCs) are contained in the Kyoto Protocol.

Since the year 2000, 29 halogenated organic substances, relevant for global warming and ozone depletion, are measured at Jungfraujoch. In the year 2008, the number of measured compounds was increased to 50 (including non-halogenated compounds) by the installation of the new preconcentration unit "Medusa". With this new instrument virtually all relevant halogenated organic compounds can be measured with sufficient precision to derive their regional emissions. Consequently, in 2010 the measurements at Jungfraujoch, were included into the renowned world-wide measurement network AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment) that groups the world-leading stations for the measurements of halogenated organic compounds. Furthermore, the measurements at Jungfraujoch were part of the 4-year (2011-2015) European infrastructure project InGOS (Integrated non-CO₂ Greenhouse gas Observation System).

Apart from the halogenated organic compounds, methane (CH₄), nitrous oxide (N₂O) and carbon dioxide (CO₂) are measured at the Jungfraujoch within the Swiss National Air Pollution Monitoring Network (NABEL). Data for these compounds show a very good agreement with data from other global background sites. For CH₄ global concentrations are increasing since 2007, after having been stable in the years before. N₂O shows a constant increase of ~0.9 % per year.

During warm and calm summer days Jungfraujoch is under the influence of air masses which are advected by convection from the Swiss boundary layer. During these events emissions of greenhouse gases from Switzerland can be estimated ("top-down" method). In 2013 Swiss emissions of the most important HFCs (125, 134a, 32 und 143a) estimated from Jungfraujoch are slightly lower than those from the inventory (official reporting for UNFCCC, "bottom-up" method). Only for the relatively short-lived HFC-152a (1.5 years atmospheric lifetime) a significant difference is found. This can easily be understood, because emissions from open-pore foam are allocated to the country of production (according to UNFCCC guidelines), assuming that most of the HFC-152a contained in the foam is emitted within 1 year. In reality, however, some emissions occur in the country of usage, which is reflected by the emission estimations from Jungfraujoch.

For the other HFCs and the PFCs, emissions are estimated to be in the range of only a few tons/year, which is generally consistent with the values from the inventory. For HFC-365mfc and HFC-245fa, which are newly reported within the second commitment period under the Kyoto Protocol differences between both methods occur. However, Swiss, annual emissions were smaller than 20t/year and hence much smaller than for the very potent cooling agents HFC-134a and HFC-125. For CH₄ und N₂O the emissions estimated from Jungfraujoch in 2013 were consistent with those from the inventory within the error limits.

For several halogenated greenhouse gases first world-wide measurements in the atmosphere were performed within HALCLIM-5 project. Specifically, HFC-1234yf, 1234ze(E) and

1233zd(E), are worth mentioning. These compounds only have a lifetime of days and are therefore foreseen as replacement compounds for long-lived substances with high climate impact (e.g. HFC134a, lifetime 13.4 years). Although these new compounds are destroyed initially their degradation products can be long-lived and should be observed in a long-term monitoring. Furthermore, first measurements of halogenated anesthetics were performed. Their concentrations are low but they can be measured in the most remote regions of the world.

The measurements of the non-CO₂ greenhouse gases will be pursued at Jungfraujoch within the follow-up project (HALCLIM-2015-18).

2 Projektziele

Das Projekt HALCLIM 5 basiert auf der Messtechnik und den Analysenmethoden, welche in den Projekten HALCLIM 1-4 entwickelt wurden. Die langjährige Datenreihe der Nicht-CO₂ Treibhausgase auf dem Jungfraujoch und deren Auswertung bezüglich regionaler und europäischer Quellen wird 2012-2015 weitergeführt. Dabei wurden folgende Ziele verfolgt:

Messung und statistische Analyse aller Nicht-CO₂-Treibhausgase

Die seit dem Jahr 2000 auf dem Jungfraujoch durchgeführten Messungen der halogenierten Treibhausgase sollen auf dem bestehenden Niveau weitergeführt werden. Neue Substanzen, welche entweder von der Industrie neu hergestellt oder innerhalb der globalen AGAGE Forschungszusammenarbeit neu in der Atmosphäre entdeckt werden, werden laufend in das Messprogramm aufgenommen. Dabei ist die exzellente Zusammenarbeit der Empa mit dem AGAGE Netzwerk von grosser Bedeutung, und diese Messungen tragen auch zu den globalen Emissionsabschätzungen bei, welche im Rahmen des AGAGE publiziert werden. Die Messungen von CH₄ werden auf dem Jungfraujoch seit 2010 mit einem neuen laser-basierten Messgerät durchgeführt, welches auch CO₂ misst. Auch für die N₂O Messungen ist ein Ersatz der bestehenden Messtechnik mit einem Laser System wahrscheinlich.

Jährliche Abschätzung der schweizerischen und europäischen Emissionen

Die in den vorhergehenden HALCLIM Projekten entwickelten Analysemethoden werden in HALCLIM-5 weiterhin zur Abschätzung der Schweizer Emissionen verwendet. Zusätzlich zu der bis anhin verwendeten tracer-ratio Technik mit CO-Emissionen als Referenz werden auch inverse Methoden zur Emissionsschätzung verwendet, die auf detaillierten Transportsimulationen mit dem Lagrange'schen Ausbreitungsmodell FLEXPART aufbauen. Für diese Simulationen werden vermehrt meteorologische Felder des hochaufgelösten Wettermodells COSMO der MeteoSchweiz verwendet, um die komplexe Topographie am Jungfraujoch besser abzubilden. Für die Abschätzung europäischer Emissionen werden die Messungen am Jungfraujoch mit denjenigen in Mace Head (Irland) und Monte Cimone (Italien) kombiniert.

Verbesserte Abschätzung der Schweizer Methan Emissionen

Die Empa hat mit Dominik Brunner die Leitung in zwei neuen institutsübergreifenden Schweizer Projekten übernommen. Im SNF Sinergia Projekt CarboCount-CH sollen mit Hilfe von kontinuierlichen Messungen an verschiedenen Standorten im Schweizer Mittelland, z.B. beim ehemaligen Radiosendeturm Beromünster (LU), die regionalen Emissionen von CH₄ und CO₂ abgeschätzt werden. Beim inzwischen abgeschlossenen ETH-Bereichsprojekt CCES-Maiolica-Synthesis ging es darum, die im Projekt Maiolica gesammelten Erkenntnisse in einem gesamtschweizerischen Inventar zusammenzufassen (Hiller et al., 2014a) und aus den Flugzeugmessungen Erkenntnisse über CH₄ Emissionen in der Schweiz zu gewinnen (Hiller et al., 2014b).

Durch die Verbindung der Messungen aus diesen Projekten mit den HALCLIM-5 Messungen am Jungfraujoch wird angestrebt, die bisher mit grossen Unsicherheiten behaftete Abschätzung der Schweizer Emissionen von Methan zu verbessern.

Internationale Forschungsprogramme im Bereich Klimaerwärmung/stratosphärischer Ozonabbau

Im Jahr 2010 ist das Jungfraujoch offiziell in das AGAGE Messnetz aufgenommen worden. Dies erleichtert den Zugang zu Standards und die Verwendung der gemeinsamen Auswertungssoftware von AGAGE. Zusätzlich ist die Empa am EU-FP7-Infrastruktur InGOS beteiligt (Integrated Non-CO₂ Greenhouse Gas Observing System). Dies wird zu einer europäischen Vernetzung aller Nicht-CO₂ Treibhausgas Messungen führen. In HALCLIM-5 soll die Zusammenarbeit innerhalb des globalen AGAGE Messnetzes weitergeführt und Quervernetzungen mit der neuen europäischen InGOS Infrastruktur ausgenützt werden. Die Messresultate werden 2-mal jährlich an die CDIAC Datenbank weitergegeben (cdiac.ornl.gov).

Die Mitarbeit und das Einbringen des Expertenwissens in internationale Berichte (wie z.B. 2010 beim Ozon Assessment der WMO/UNEP) soll weitergeführt werden.

3 Analyse der halogenierten Treibhausgase Jungfraujoch

3.1 Europäische Messungen von halogenierten Treibhausgasen

3.1.1 Jungfraujoch

Die Forschungsstation Jungfraujoch (3580 m.ü.M.) befindet sich am nördlichen Alpenrand auf einem Pass zwischen dem Mönch (4107 m.ü.M.) und der Jungfrau (4158 m.ü.M.). Auf Grund der erhöhten Lage ist die Station meistens in der freien Troposphäre und damit nicht durch regionale Quellen beeinflusst. Zeitweise gelangen jedoch durch den Transport von Luftmassen aus tieferen Lagen anthropogene Spurengase aus regionalen und europäischen Quellen bis zur Höhe des Jungfraujochs.

In der Forschungsstation Jungfraujoch befindet sich die Messeinrichtung des Nationalen Beobachtungsnetzes (NABEL), welches vom BAFU und der Empa betrieben wird. Diese Messstation erfasst mehr als 90 reaktive Gase und Treibhausgase und trägt damit zu internationalen Messprogrammen wie dem "European Monitoring and Evaluation Programme" (EMEP) der UNECE und dem "Global Atmosphere Watch" (GAW) der WMO bei. Seit Januar 2000 werden auf dem Jungfraujoch kontinuierlich die Konzentrationen von halogenierten Spurengasen und flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen (C₄- bis C₇-VOCs) gemessen. Zwischen 2000 und 2008 wurden die Verbindungen ca. alle 4 Stunden mit dem Adsorption-

Desorption System (ADS) aus 2 Liter Luft an einem mehrphasigen Adsorbens aufkonzentriert, thermisch desorbiert und mit einem Gaschromatograph-Massenspektrometer (GC-MS) analysiert. Mittlerweile werden mit diesem Gerät ca. 80 verschiedene Substanzen gemessen.

Seit 2008 werden die halogenierten organischen Verbindungen mit dem neu im AGAGE Netzwerk (*Advanced Global Atmospheric Gases Experiment*) entwickelten Medusa-GCMS analysiert. Bei der Medusa wird eine sich im Hochvakuum befindliche Kupferplatte auf -170 °C gekühlt. Auf der Kupferplatte sind kleine Stahlrohre fixiert, in welchen sich das Adsorbens befindet, auf welchem die Luftproben aufkonzentriert werden. Durch Erhitzen werden die Substanzen desorbiert und mittels GC-MS analysiert. Das Medusa System hat gegenüber dem alten ADS System drei wesentliche Vorteile: Es können viel mehr Substanzen gemessen werden, die Messpräzision ist deutlich verbessert, und die Messfrequenz konnte auf eine Luftmessung alle zwei Stunden erhöht werden. Die Messungen laufen vollautomatisiert, und die Daten werden für die anschließende aufwendige Datenbearbeitung und Qualitätskontrolle an die Empa transferiert.

Die Kalibrationsskalen beziehen sich entweder auf Standards, welche im weltweiten AGAGE-Messnetz verwendet werden (UB-98, Universität Bristol; SIO-05, Scripps Institution of Oceanography), auf selbst produzierte Standards (Empa-Kalibrationsskalen) oder auf Standards von NPL (National Physical Laboratory, Grossbritannien) für die VOCs.

3.1.2 Stationen des AGAGE und angegliederte Netzwerke

Halogenierte Treibhausgase werden in Europa an 2 weiteren Stationen innerhalb des AGAGE-Netzwerkes kontinuierlich gemessen (Abb. 1). Die Station in Mace Head (Irland) ist eine globale Hintergrundstation im Nordwesten Europas und stellte lange Zeit das Bindeglied zum globalen AGAGE-Messnetz dar. Da zusätzlich zum Jungfraujoch seit 2010 auch in Ny-Alesund (Spitzbergen) die halogenierten organischen Substanzen mit einem Medusa-GCMS gemessen werden, wurden diese beiden Stationen ab 2010 vollständig in das AGAGE Messnetz integriert. Die Station auf dem Monte Cimone (Italien) ist wie das Jungfraujoch eine Hochgebirgsstation (2160 m.ü.M.). Sie ist immer noch mit einem herkömmlichen Mess-System ausgerüstet und analysiert nur einen Teil der halogenierten Substanzen. Trotzdem ist diese zusätzliche Station für eine bessere Lokalisierung der Quellen, vor allem aus Norditalien, von grossem Wert.

Mit Gosan (Jeju Island, Südkorea) und Shangdianzi (China) sind zwei weitere globale Stationen in das AGAGE Messnetz aufgenommen worden. Allerdings wurde in Shangdianzi das Medusa-GCMS Messgerät im September 2009 aufgrund China-interner administrativer Schwierigkeiten bis auf Weiteres stillgelegt. Die Stationen in Hateruma (Japan) und Monte Cimone (Italien) sind als "*associated partner*" mit dem AGAGE Messnetz verbunden.

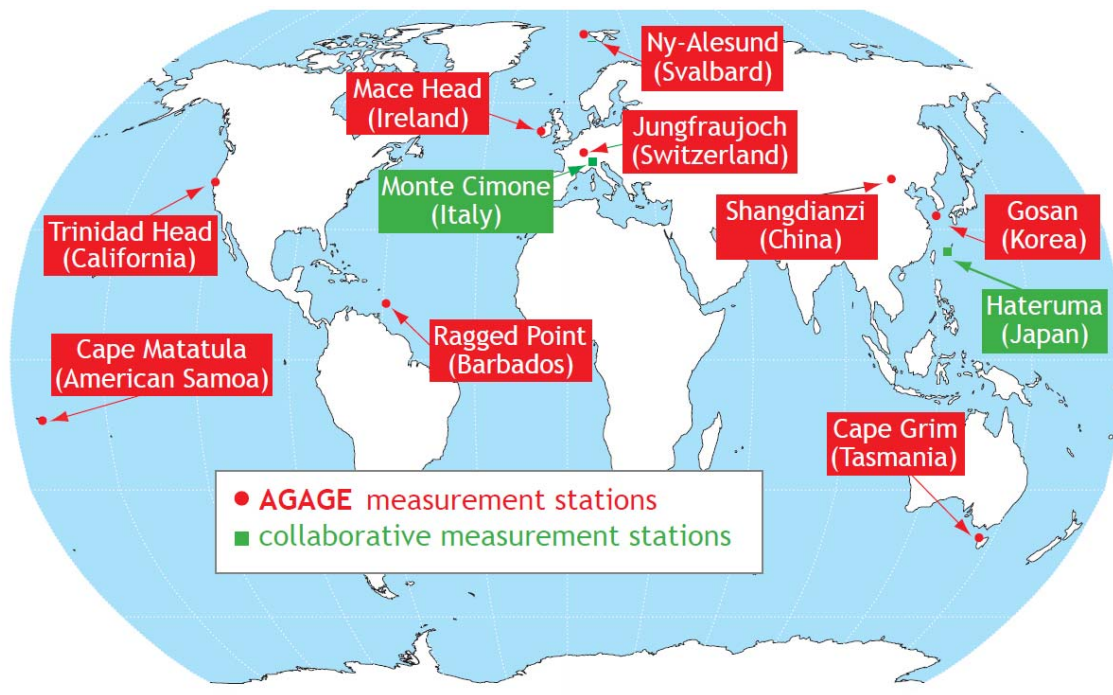


Abb. 1: Weltweite kontinuierliche Messungen zur Analyse der Nicht-CO₂ Treibhausgase. AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment),.

3.2 Konzentrationen und Trends der auf dem Jungfrauoch gemessenen halogenierten Treibhausgase

In der Tab. 1 sind die auf dem Jungfrauoch gemessenen halogenierten Treibhausgase, deren Hintergrundkonzentrationen und deren Veränderungen in den letzten 4 Jahren (2011-2014) in der Atmosphäre aufgeführt. Zusätzliche Informationen wie atmosphärische Lebensdauer, Treibhausgaspotential oder Verwendung sind zur Einschätzung der Bedeutung der Substanzen angegeben.

Die grössten atmosphärischen Anstiegsraten sind weiterhin bei den HFKWs zu verzeichnen. Die Kühlmittel HFKW-32 und HFKW-125 steigen mit 16 %/Jahr und mit 13 %/Jahr an aber auch die Anstiege von HFKW-134a (7%) und HFKW-143a (9%) sind markant. Die beiden Schäumungsmittel HFKW-245fa (10 %/Jahr) und HFKW-365mfc (7.5 %/Jahr) steigen auch noch relativ stark an, obwohl schon weniger klimawirksame Ersatzprodukte auf dem Markt sind. Das langlebigste HFKW, HFKW-23 mit einem GWP (100 Jahre) von 12'400, wächst mit einer mittlerweile relativ konstanten Rate von ca. 4 %/Jahr und hat nun 28.5 ppt erreicht. Diese Substanz entsteht vor allem als unerwünschtes Nebenprodukt bei der Herstellung von

HFCKW-22. Globale Bemühungen zur Reduktion dieses Nebenprodukts sollten zu einem geringeren Wachstum in naher Zukunft führen. Das langlebige HFKW-236fa (>200 Jahre), welches als Feuerlöschmittel eingesetzt wird, verzeichnet seit 2011 ein kontinuierliches Wachstum von ca. 0.012 ppt (ca. 5%). Regionale Verschmutzungsereignissen an den europäischen Stationen fehlen für diese Substanz, was darauf hinweist, dass seine Verwendung in Europa immer noch gering ist.

Für die extrem langlebigen perfluorierten Verbindungen SF₆, PFKW-116, PFKW-218 und PFKW-318 ist bei den Hintergrundkonzentrationen ein anhaltender Anstieg von mehreren Prozenten festzustellen. Absolut gesehen noch grösser ist der Anstieg von CF₄ (0.7 ppt/Jahr). Während für die ersten 4 Substanzen die anthropogenen Quellen dominieren, ist fast die Hälfte der ~80 ppt von CF₄ in der Atmosphäre natürlichen Ursprungs (Verwitterung von Gestein). Neu werden auf dem Jungfraujoch auch C₄F₁₀ und C₆F₁₄ gemessen, beides Produkte der Leiterplattenindustrie. Die Anstiegsraten dieser langlebigen Substanzen (atmosphärische Lebensdauern von 2600 und 3200 Jahren) sind allerdings noch geringer als die der anderen PFKWs. Die C₄F₁₀ Messungen auf dem Jungfraujoch sind zurzeit noch unkalibriert, aber diejenigen von C₆F₁₄ sind mittlerweile gegenüber einer SIO Skala einkalibriert und diese Substanz ist nun auch in Tab. 1 aufgeführt. Die Konzentrationen lagen Ende 2013 bei 0.3 ppt, und die mittlerweile mehrjährige Zeitreihe zeigt einen leicht ansteigenden Trend. Für das vor allem in elektrischen Umschaltanlagen eingesetzte SF₆ zeigte sich in den letzten Jahren global wieder ein rascheres Wachstum, nachdem sich anfangs 2000 noch ein Rückgang der Emissionen abgezeichnet hatte. Dieses verstärkte Wachstum wird auf vermehrten Gebrauch von SF₆ in Asien zurückgeführt (Levin et al., GRL, 2010, Rigby et al., ACP, 2010).

Bei den FCKWs sind die Auswirkungen des Verbots durch das Montreal Protokoll weiterhin sichtbar. Die vier Substanzen mit den höchsten atmosphärischen Konzentrationen (FCKWs-11, -12, -113, -114) zeigen eine kontinuierliche Konzentrationsabnahme. Die Konzentrationen des sehr langlebigen FCKW-115 (Lebensdauer 1300 Jahre) steigt nicht mehr an, was ein Indiz für das weltweite Verbot dieser Substanzen ist. Allerdings ist beim FCKW-13 (Lebensdauer 630 Jahre) immer noch ein Anstieg von 0.5 % vorhanden. Bezüglich der Reduktion des totalen Chlorgehalts in der Atmosphäre (als Indikator für den stratosphärischen Ozonabbau) nehmen seit einigen Jahren FCKW-11 und FCKW-12 die wichtigsten Rollen ein. Für diese beiden Substanzen existieren messbare Gradienten zwischen der Nord- und der Südhemisphäre, was auf immer noch bedeutende Quellen in der Nordhemisphäre hinweist. Für FCKW-12 und FCKW-11 werden globale Emissionen von immer noch 50 – 100 kt/Jahr abgeschätzt. Für die anderen FCKWs bestehen innerhalb der Messunsicherheit keine interhemisphärischen Gradienten mehr.

Die ebenfalls im Montreal-Protokoll enthaltenen Substanzen 1,1,1-Trichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff (CCl₄) und Methylbromid (CH₃Br) zeigen weiterhin sinkende Konzentrationen

in der Atmosphäre. Die globalen Emissionen haben in den letzten Jahren stark abgenommen, vor allem auch wegen vorgezogenen Verbrauchsverbots in einigen wichtigen Entwicklungsländern (gemäß Artikel 5 des Montreal Protokolls). Das in gewissen Anwendungsbereichen von CH_3Br als Ersatz verwendete SO_2F_2 steigt mit ca 5 %/Jahr an.

Die hauptsächlich als Feuerlöschmittel eingesetzten Halone H-1301, H-1211 und H-2402 sind ebenfalls im Montreal-Protokoll reglementiert. H-1211 und H-2402 nehmen leicht ab, H-1301 steigt trotz des globalen Verbots in 2010 immer noch leicht an, was auf ein grosses Lager dieser langlebigen Substanz (ca. 65 Jahre) in stationären Feuerlöschern zurückzuführen ist. Die globalen Emissionen aller drei Halone sind abnehmend.

Die HFCKWs-22, -141b, und -142b steigen in der Atmosphäre weiter an. Interessanterweise haben diese Anstiegsraten seit 2004 wieder zugenommen. Insbesondere weichen die abgeschätzten globalen Emissionen von HFCKW-142b (~40 kt/Jahr) sehr stark von den prognostizierten Emissionen des WMO Szenarios A1 ab (~20 kt/Jahr). Es wird vermutet, dass diese Beobachtungen eine Kombination der zurückgehenden Emission der Industrieländer und eines massiven Anstiegs der Emissionen aus Schwellenländern (insbesondere Südostasien) darstellen. Diese Vermutung wird unterstützt durch die Tatsache, dass die Hauptemissionen auf der nördlichen Halbkugel sich leicht in Richtung Äquator verschoben haben, was die leicht südlichere Lage der asiatischen Länder widerspiegelt (Montzka et al., GRL, 2009). Allerdings zeichnet sich für HFCKW-142b ab 2009 eine Plafonierung der globalen Konzentrationen ab, die Anstiegsraten nehmen weiter ab (0.4 ppt/Jahr). Das weniger wichtige HFCKW-124 ist global weiterhin abnehmend.

	Chemische Formel	Siedepunkt [°C]	Hintergrund Ende 2014 [ppt]	Änderung Hintergrundkonz. 1/2011– 12/2014 ^{b)}		Atmosphärische Lebenszeit ^{a)} [Jahre]	Treibhausgaspotential GWP (100 Jahre) ^{f)}	Verwendung	Varia
				[ppt/Jahr]	[%/Jahr]				
PFKW und SF₆:									
Tetrafluormethan	CF ₄	-128	82.30	0.80	1.0	50000	6630	z.T. geogen, Aluminiumindustrie	Kyoto Prot.
Perfluorethan, PFKW-116	CF ₃ CF ₃	-78	4.50	0.07	1.7	10000	11100	Leiterplattenindustrie	Kyoto Prot.
Octafluorpropan, PFKW-218	CF ₃ CF ₂ CF ₃	-37	0.61	0.01	2.1	2600	8900	Leiterplattenindustrie	Kyoto Prot.
Octafluorcyc.butan, PFKW-318	CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂	-6	1.49	0.05	3.3	3200	9540	Leiterplattenindustrie	Kyoto Prot.
C ₆ F ₁₄	CF ₃ CF ₂ CF ₂	+56	0.30	0.003	0.9 ^{d)}	3100	7910		
Schwefelhexafluorid	SF ₆	-64	8.62	0.33	4.1	3200	23500	Elektr. Isolator, Mg-Industrie	Kyoto Prot.
Stickstofftrifluorid	NF ₃	-129	1.3	0.10	8.9 ^{d)}	500	16100	Elektronikindustrie	Kyoto Prot.
HFKWs:									
HFKW-23	CHF ₃	-82	28.5	1.10	4.2	222 (228)	12400	Nebenprodukt HFCKW 22 Prod.	Kyoto Prot.
HFKW-32	CH ₂ F ₂	-52	11.7	1.42	16.0	5.2 (5.4)	677	Kühlmittel	Kyoto Prot.
HFKW-125	CHF ₂ CF ₃	-49	18.80	1.96	13.2	28.2 (31)	3170	Kühlmittel	Kyoto Prot.
HFKW-134a	CH ₂ FCF ₃	-26	86.50	5.03	6.6	13.4 (14)	1300	Kühlmittel, Schäumung	Kyoto Prot.
HFKW-143a	CF ₃ CH ₃	-48	17.70	1.30	8.6	47.1 (51)	4800	Kühlmittel	Kyoto Prot.
HFKW-152a	CH ₃ CHF ₂	-25	9.50	0	0	1.5 (1.6)	174	Schäumung	Kyoto Prot.
HFKW-365mfc	CH ₃ CF ₂ CH ₂ CF ₃	+40	1.14	0.10	10.9	8.7	804	Schäumung, Lösemittel	(Kyoto Prot.)
HFKW-227ea	CF ₃ CHF ₂ CF ₃	-16	1.07	0.07	8.0	38.9 (36)	3350	Feuerlöscher, Spray, Schäumung	Kyoto Prot.
HFKW-245fa	CHF ₂ CH ₂ CF ₃	+15	2.40	0.16	7.8	7.7 (7.9)	858	Schäumung	(Kyoto Prot.)
HFKW-236fa	CF ₃ CH ₂ CF ₃	-1	0.14	0.012	10.0	242	8060	Feuerlöscher, Kühlmittel	Kyoto Prot.
HFKW-43-10mee	CF ₃ CHF ₂ CF ₂ CF ₃	+50	0.27	0.013	5.3 ^{d)}	16.1	1650	Reinigungsmittel in Elektroindustrie	Kyoto Prot.
FCKWs									
FCKW-11	CCl ₃ F	+24	233.00	-1.88	-0.8	45 (52)	4460	Schaumstoffe, Sprays	Mont. Prot.
FCKW-12	CCl ₂ F ₂	-30	522.00	-2.75	-0.5	100 (102)	10200	Kühlmittel	Mont. Prot.
FCKW-13	CClF ₃	-82	3.02	0.026	0.9	640	13900	Kühlmittel	Mont. Prot.
FCKW-113	CCl ₂ FCClF ₂	+48	72.50	-0.64	-0.9	85 (93)	5820	Lösemittel, Elektroind.	Mont. Prot.
FCKW-114	CClF ₂ CClF ₂	-4	16.3	-0.025	-0.2	190 (189)	8590	Kühlmittel	Mont. Prot.
FCKW-115	CF ₃ CClF ₂	-39	8.40	0.00	0.0	1020 (540)	7670	Kühlmittel	Mont. Prot.
Halone									
H-1301	CBrF ₃	-58	3.40	0.028	0.8	65 (72)	6290	Feuerlöschmittel	Mont. Prot.
H-1211	CBrClF ₂	-4	3.85	-0.09	-2.3	16	1750	Feuerlöschmittel	Mont. Prot.
H-2402	C ₂ Br ₂ F ₄	+47	0.43	-0.01	-2.0	20 (28)	1470	Feuerlöschmittel	Mont. Prot.

Tab. 1: Charakteristika der halogenierten Treibhausgase auf dem Jungfraujoch (Fortsetzung auf nächster Seite).

	Chemische Formel	Siedepunkt [°C]	Hintergrund. f) Ende 2014 [ppt]	Änderung Hintergrundkonz. 1/2011– 12/2014 ^{b)}		Atmosphärische Lebenszeit ^{a)} [Jahre]	Treibhausgaspotential GWP (100 Jahre) ^g	Verwendung	Varia
				[ppt/Jahr]	[%/Jahr]				
HFCKWs									
HFCKW-22	CHClF ₂	-41	243.00	4.50	1.9	11.9	1760	Kühlmittel, Schäumung	Mont. Prot.
HFCKW-124	CF ₃ CHClF	-12	1.25	-0.05	-3.9	5.9	725	Kühlmittel	Mont. Prot.
HFCKW-141b	CH ₃ CFCl ₂	+32	25.50	0.69	2.9	9.2 (9.4)	782	Schäumung, Lösemittel	Mont. Prot.
HFCKW-142b	CH ₃ CF ₂ Cl	-9	23.40	0.24	1.0	17.2 (18)	1980	Schäumung	Mont. Prot.
Halogenierte KW									
1,1,1-Trichlorethan	CH ₃ CCl ₃	+74	3.4	-0.9	-17.6	5.0	160	Lösemittel	Mont. Prot.
Tetrachlorkohlenstoff	CCl ₄	+77	80.0	-1.50	-1.8	26	1730	Lösemittel	Mont. Prot.
Methylbromid	CH ₃ Br	+4	6.8 ^{c)}	-0.18	-2.5	0.8	2	z.T. biogen, Begasungsmittel	Mont. Prot.
Methylchlorid	CH ₃ Cl	-24	540 ^{c)}	0	0	1.0	12	z.T. biogen	—
Methyliodid	CH ₃ I	+42	0.4	0	0	-0.02		Biogen	—
Chloroform	CHCl ₃	+61	12 ^{c)}	0	0	0.4	16	Lösemittel, z.T. biogen	—
Methylenchlorid	CH ₂ Cl ₂	+40	52 ^{c)}	2.3	4.7	0.4	9	Lösemittel	—
Trichlorethen, TCE	CCl ₂ CHCl	+87	0.5 ^{c)}	-0.05	-8.3	-0.05		Lösemittel	—
Tetrachlorethen, PER	CCl ₂ CCl ₂	+121	2.5 ^{c)}	-0.28	-9.0	0.4		Lösemittel	—
Dibrommethan	CH ₂ Br ₂	+97	1.2 ^{c)}	0	0	0.3	1	Biogen	
Bromoform	CHBr ₃	+149	1.4 ^{c)}	0	0			Biogen	
Sonstige									
Sulfuryl Fluorid	SO ₂ F ₂	v55	2.2	0.11	5.3	36	4090	Begasungsmittel, CH ₃ Br Ersatz	—

Tab. 1: Charakteristika der halogenierten Treibhausgase auf dem Jungfraujoch (Fortsetzung von vorheriger Seite)

a) Die Lebenszeit ist definiert als Gesamtreservoir einer Substanz im quasistationären Gleichgewicht in der Atmosphäre (Tonnen) über der mittleren globalen Senke (Tonnen/Jahr) Quelle: Myrre and Shindell: Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. Chapter 8 of: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change

Werte in Klammern sind ein update aus: SPARC (Stratospheric Processes And Their Role in Climate), SPARC Report on the Lifetimes of Stratospheric Ozone-Depleting Substances, Their Replacements, and Related Species, edited by M.K.W. Ko, P.A. Newman, S. Reimann and S.E. Strahan, SPARC Report No. 6, WCRP-15/2013, 256 pp., erhältlich bei: <http://www.http://www.sparc-climate.org/publications/sparc-reports/sparc-report-no6/>, 2013.

b) Prozentuale Veränderungen sind auf die Mittelwerte der Konzentrationen für die 4-Jahresperiode bezogen.

c) Substanzen mit starken saisonalen Zyklen

d) Anstiegsraten basieren auf kürzerem Datensatz

e) Nordhemisphäre

f) Die Werte der hier angegebenen GWPs entsprechen diejenigen welche im IPCC 5th Assessment Report publiziert wurden. Für die Berechnung der CO₂-Äquivalente der Schweizer Emissionen wurden GWPs verwendet, welche im IPCC Fourth Assessment Report publiziert wurden und welche auch für die zweite Verpflichtungsperiode des Kyoto Protokolls bindend sind (2013-2020).

3.3 Datenreihen im Vergleich mit den übrigen europäischen Hintergrundstationen

In den folgenden Abbildungen werden die Messdaten der halogenierten organischen Verbindungen über die letzten Jahre an 4 Stationen in Europa dargestellt. Viele dieser Verbindungen werden mittlerweile seit über 10 Jahren kontinuierlich auf dem Jungfraujoch gemessen.

3.3.1 Hydrofluorkohlenwasserstoffe (HFKWs)

In Abb. 2 und Abb. 3 ist der Konzentrationsverlauf der beiden Kühlmittel HFKW-125 und HFKW-134a an den vier europäischen Stationen dargestellt. HFKW-125 wird praktisch nur in Mischungen zum Betrieb von stationären Klimaanlage eingesetzt (z.B. als R-404A). Im Gegensatz dazu stammen die grössten Emissionen von HFKW-134a aus dessen Verwendung als Kühlmittel in Auto-Klimaanlagen. Beide Substanzen weisen grosse jährliche Anstiege auf (13 %/Jahr für HFKW-125 und 7 %/Jahr für HFKW-134a). Emissionen aus Europa werden an den drei regionalen Hintergrundstationen (Jungfraujoch, Mace Head, Monte Cimone) gut erfasst. In Ny-Alesund sind hingegen praktisch keine regionalen Quellen sichtbar und der Verlauf entspricht der Hintergrundkonzentration in der Nordhemisphäre.

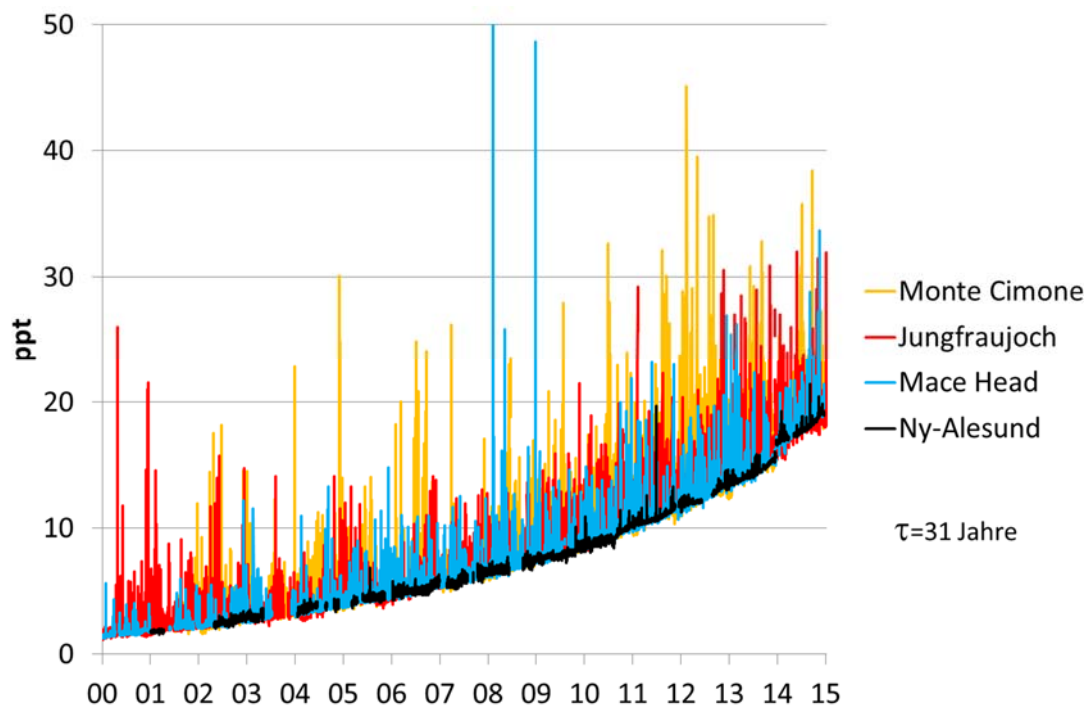


Abb. 2: Zeitreihen von HFKW-125 an vier europäischen Hintergrundstationen.

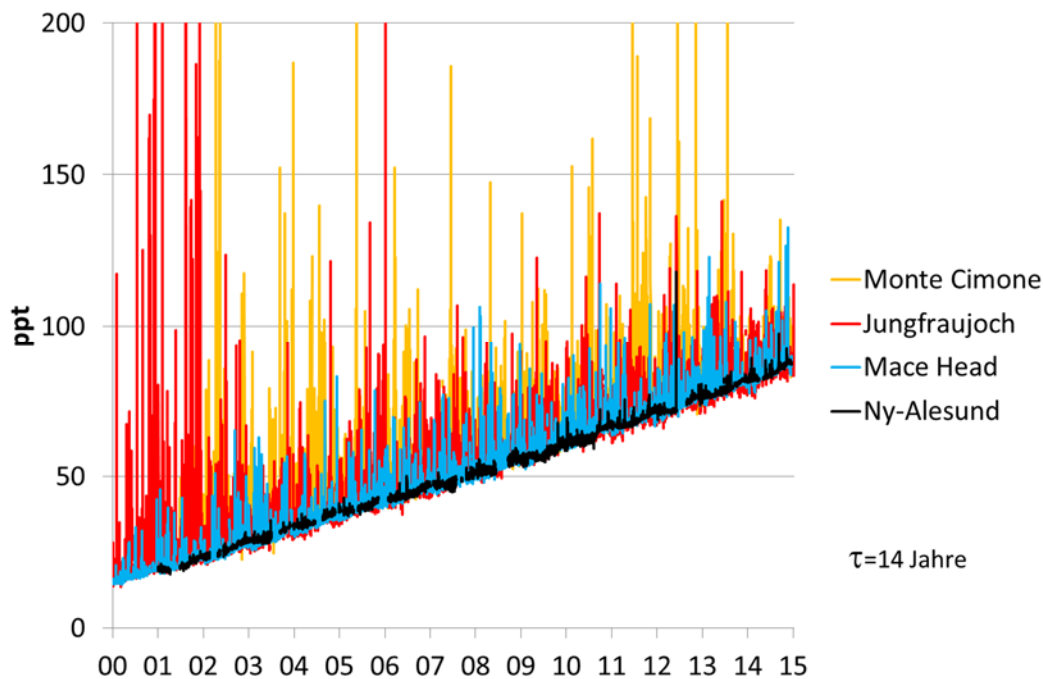


Abb. 3: Zeitreihen von HFKW-134a an vier europäischen Hintergrundstationen.

HFKW-152a wurde vor allem zur Herstellung von Isolationsschäumen eingesetzt (Abb. 4). Seit 2009 findet in Europa bei leicht abnehmenden Spitzenereignissen keine weitere Zunahme der Konzentrationen mehr statt. Gut sichtbar ist die saisonale Schwankung mit tieferen Werten im Sommer, welche durch die erhöhte Konzentration des OH-Radikals im Sommer bedingt ist. Die relativ schnelle Reaktion von HFKW-152a mit dem OH-Radikal resultiert in einer relativ kurzen atmosphärischen Lebensdauer von nur 1.5 Jahren (im Vergleich zu anderen halogenierten Substanzen). Europäische Emissionen von HFKW-152a stammen in den letzten Jahren mehrheitlich aus Italien (siehe Kapitel 4.2.2). Die Verschmutzungsereignisse sind mittlerweile nicht mehr so gross.

HFKW-365mfc (1,1,1,3,3-Pentafluorbutan) wird als Schäumungsmittel eingesetzt. Es dient hauptsächlich als Ersatz für HFCKW-141b und wird vor allem in Europa eingesetzt. Die ersten Messungen weltweit wurden auf dem Jungfraujoch 2003 durchgeführt (Abb. 5). In den Jahren 2005-2006 wurden in Mace Head relativ hohe Spitzenwerte gemessen, welche anschliessend zurückgegangen sind. Seit 2007 nimmt die Konzentration auch im Hintergrund nicht mehr so schnell zu (<10 %), was auf den teilweisen Ersatz dieser Substanz durch HFKW-1234ze(E), ein Wechsel zu HFKW-245fa oder auf eine Umstellung auf die viel weniger klimawirksamen Schäumungsmittel wie CO₂ und Pentan zurückzuführen sein könnte.

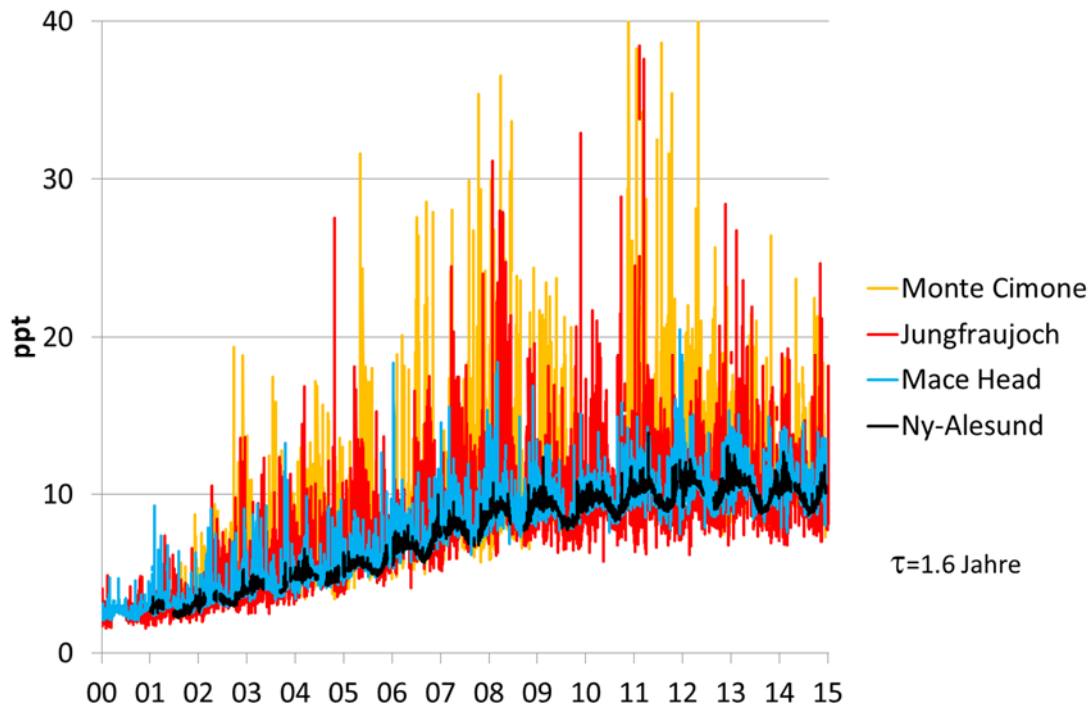


Abb. 4: Zeitreihen von HFKW-152a an viereuropäischen Hintergrundstationen.

HFKW-245fa (1,1,1,3,3-Pentafluorpropan) wird ebenfalls als Ersatz von HFCKW-141b in der Herstellung von Schaumstoff eingesetzt (Abb. 6). Es ist weniger feuergefährlich als HFKW-365mfc und deshalb laut Industrieangaben beliebter bei den Schaumstoffherstellern. Sein globaler Anstieg beträgt immer noch ca. 10 %/Jahr.

Der Anstieg für das HFKW-227ea (Heptafluorpropan), welches in Feuerlöschern (in der Schweiz nicht erlaubt) und als Treibmittel in Sprays eingesetzt wird, ist weiterhin relativ gross (11 %/Jahr), siehe Abb. 7. Auf dem Jungfrauoch finden sich nur relativ wenige Spitzenereignisse.

Das langlebige HFKW-236fa (Abb. 7), welches nur in Nischenprodukten in Kühlungen und Feuerlöschern verwendet wird, ist in 10-mal geringeren Konzentrationen als die anderen HFKWs in der Atmosphäre vorhanden. Im Jahr 2011 wurde jedoch ein markanter Anstieg der globalen Hintergrundkonzentration verzeichnet. Obwohl die Konzentration und der absolute Anstieg vergleichsweise klein sind, sind sie trotzdem nicht unerheblich, da diese Substanz eine atmosphärische Lebensdauer von 220 Jahren aufweist und damit ein starkes Akkumulationspotential besitzt.

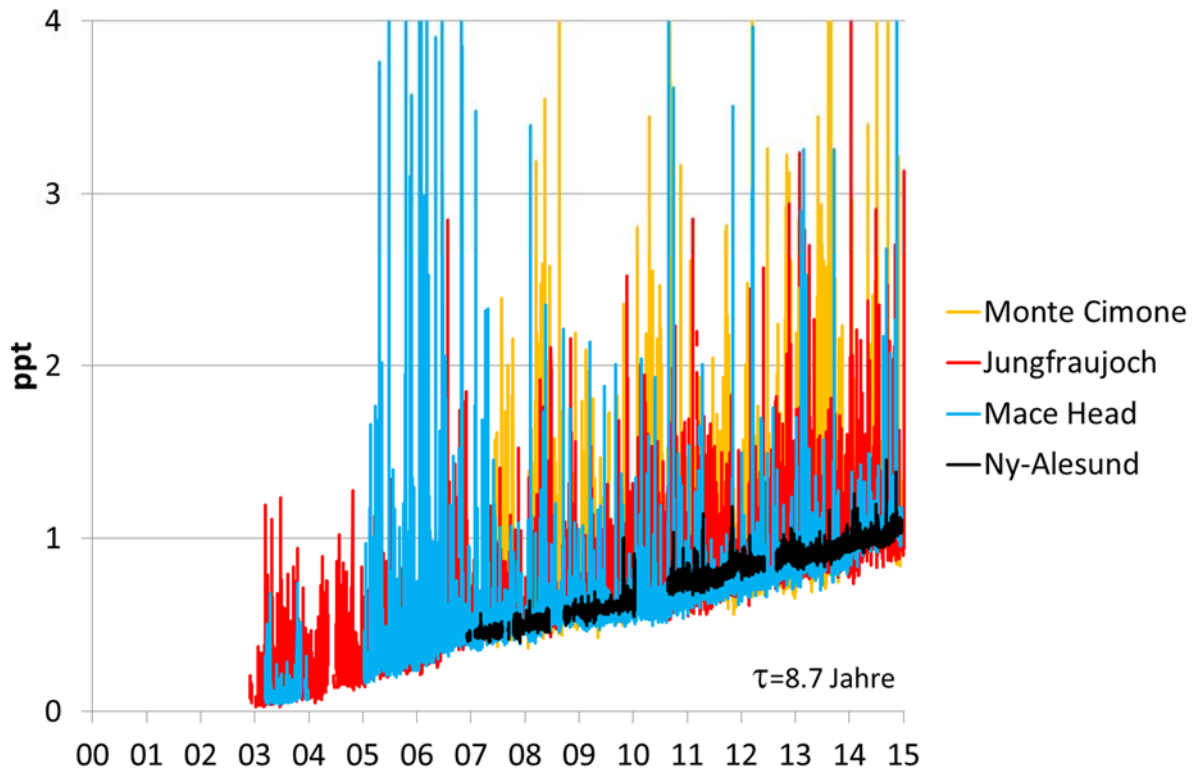


Abb. 5: Zeitreihen von HFKW-365mfc an vier europäischen Hintergrundstationen.

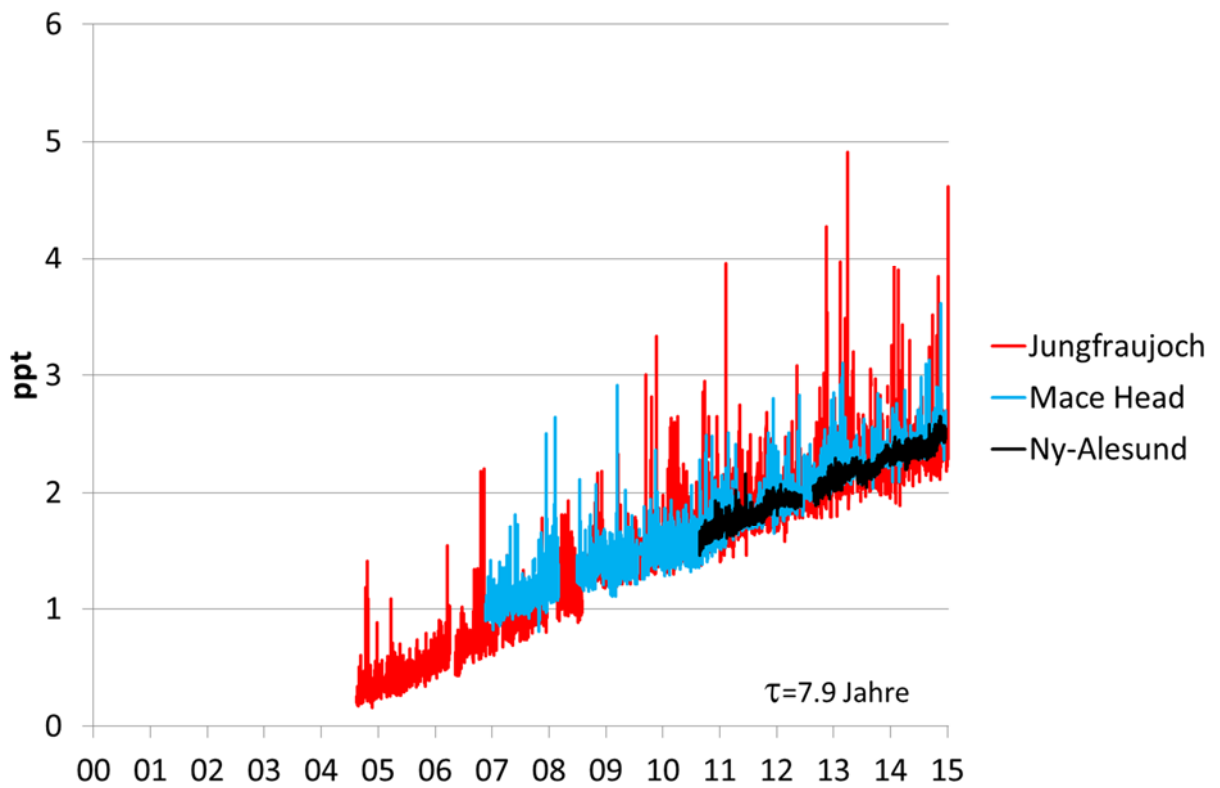


Abb. 6: Zeitreihen von HFKW-245fa an drei europäischen Hintergrundstationen.

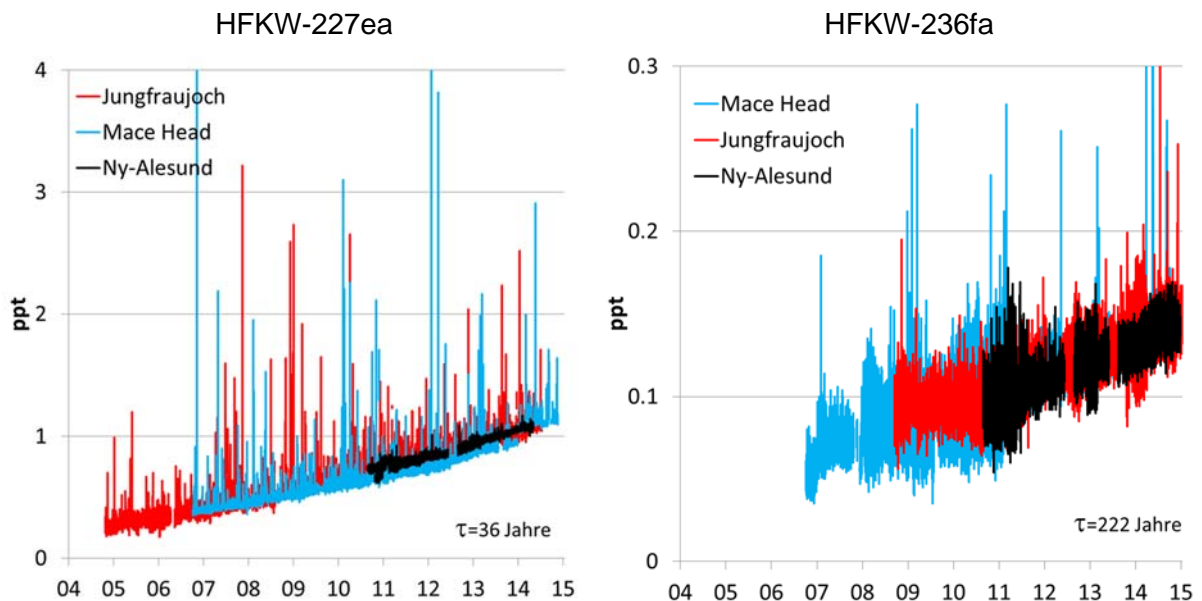


Abb. 7: Zeitreihen der HFKWs-227ea und -236fa an drei europäischen Hintergrundstationen.

HFKW-23 weist auf dem Jungfrauoch parallel zu Mace Head einen kontinuierlichen Anstieg der Hintergrundkonzentration auf (Abb. 8). Die auf dem Jungfrauoch vermehrt auftretenden Spitzenereignisse stammen vor allem aus Norditalien, aber auch aus Holland, Frankreich und Deutschland. HFKW-23 stammt fast ausschliesslich aus der Produktion von HFCKW-22, wo es durch eine sogenannte Überfluorierung als Nebenprodukt der folgenden Reaktion entsteht:



Die europäischen Produktionsanlagen sind alle mit einer thermischen Nachverbrennung ausgerüstet, welche den Grossteil des gebildeten HFKW-23 zurückhalten. Trotzdem gelangen kleinere Mengen in die Atmosphäre, welche wegen ihrem hohen Treibhausgaspotential ($\text{GWP}=12'400$) eine nicht unbedeutende Wirkung auf das Klima haben. Trotz diesen Massnahmen zur Verhinderung von HFKW-23 Emissionen ist die Wachstumsrate dieser Substanz immer noch ansteigend.

HFKW-143a und HFKW-32 werden mehrheitlich (zusammen mit HFKW-125 und 134a) in Kühlmischungen eingesetzt (z.B. in R-407C). Sie zeigen beide einen stabilen Anstieg und die Spitzenkonzentrationen in Mace Head und auf dem Jungfrauoch sind ähnlich ausgeprägt, was auf eine relativ ausgeglichene Verteilung der europäischen Quellen hinweist (Abb. 9).

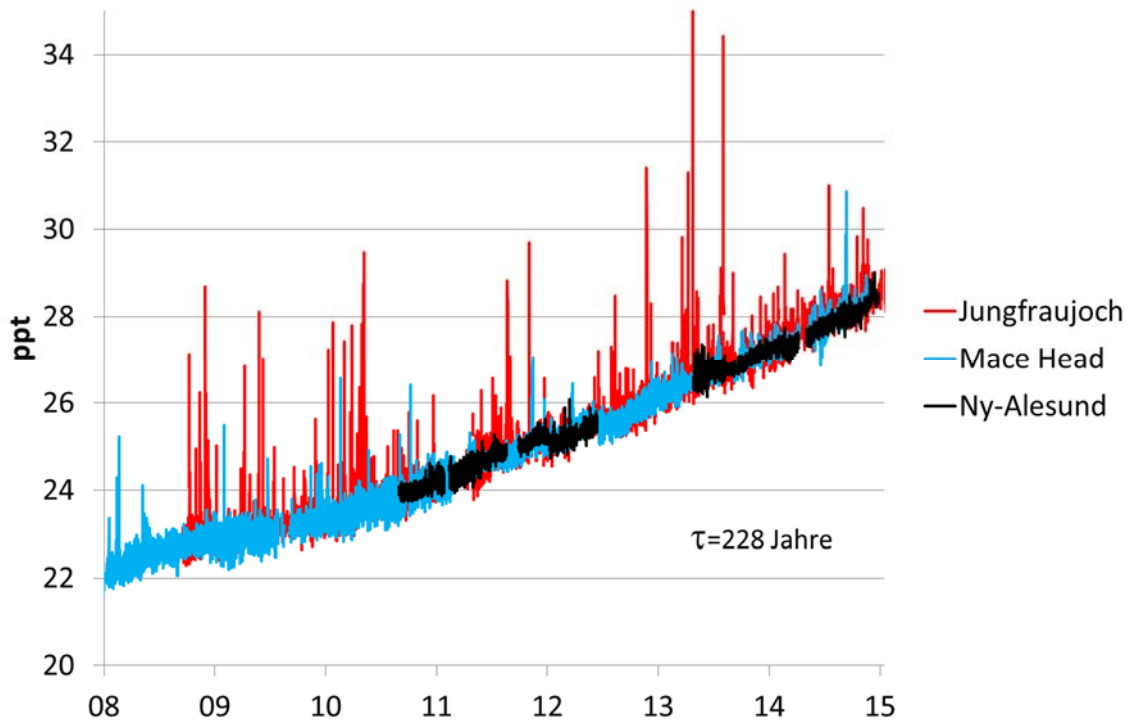


Abb. 8: Zeitreihen von HFKW-23 an drei europäischen Hintergrundstationen.

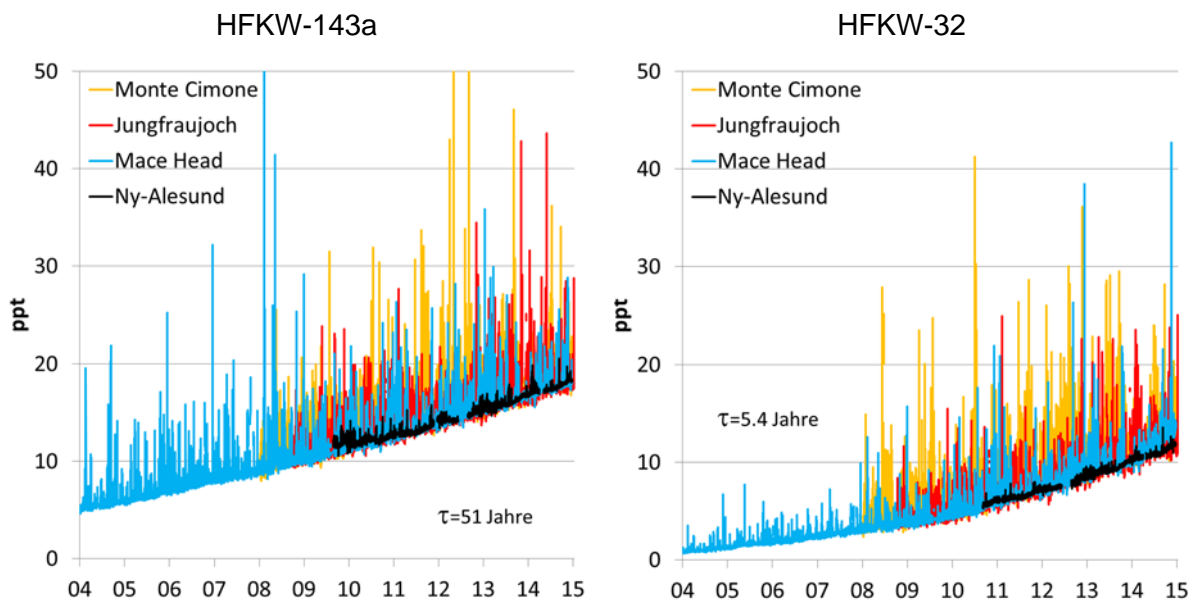


Abb. 9: Zeitreihen von HFKW-143a und HFKW-32 an drei europäischen Hintergrundstationen.

HFKW-43-10mee

Das Lösemittel HFKW-43-10mee (1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-dekafluoropentan) wird an drei europäischen Stationen gemessen (Abb. 10). Auf dem Jungfrauoch und in Ny Alesund sind seit Beginn der Messungen Mitte 2010 keine Verschmutzungsereignisse gemessen worden, nur die Station Mace Head verzeichnet einige wenige kleine Ereignisse. Diese Messdaten deuten darauf hin, dass HFKW-43-10mee in Europa nicht in grossen Mengen eingesetzt wird.

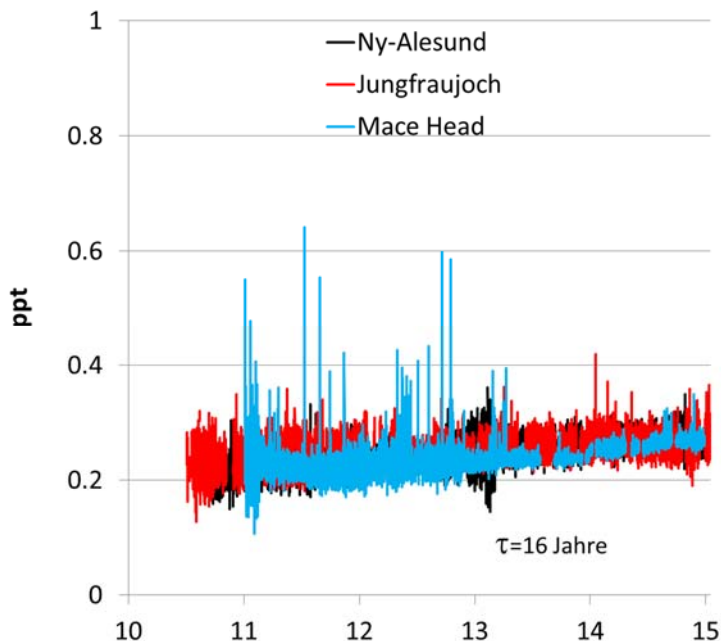


Abb. 10: Zeitreihen von HFKW-43-10mee auf dem Jungfrauoch, Ny-Alesund und in Mace Head.

3.3.2 Perfluorierte Verbindungen

Die Einführung des Medusa Systems hat den Umfang und die Qualität der Messungen von perfluorierten Verbindungen auf dem Jungfrauoch entscheidend verbessert. Zwar wurden mit SF₆ und PFKW-116 (C₂F₆) bereits seit 2000 zwei perfluorierte Verbindungen mit dem ADS System gemessen, die analytische Präzision war jedoch nicht befriedigend. In Abb. 11 (SF₆) ist der deutliche Qualitätsgewinn seit 2008 gut ersichtlich. Für Trendanalysen werden die ADS-Daten jedoch weiterhin genutzt.

SF₆ wird vor allem als Schutzgas in elektrischen Hochspannungsschaltern eingesetzt. Obwohl seine Emissionen klein sind, ist es bedingt durch seine Lebensdauer von 3'200 Jahren ein wichtiges Treibhausgas. Seit Jahren steigen die SF₆ Konzentrationen linear an. Eine unverminderte Emission auf dem heutigen Niveau könnte dazu führen, dass SF₆ in der Zukunft zu einem der dominanten Treibhausgase werden würde. Mit dem Medusa System können Verschmutzungsereignisse viel besser vom Hintergrund unterschieden werden, was die Qualität der anthropogenen Emissionsabschätzung deutlich erhöht.

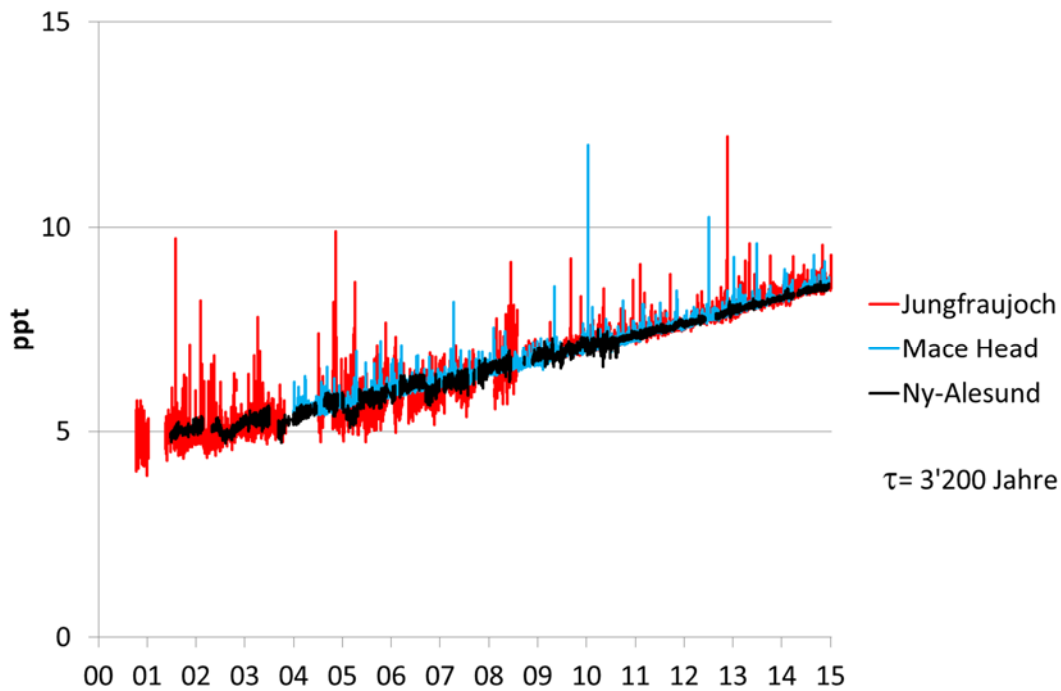


Abb. 11: Zeitreihen von SF_6 an drei europäischen Hintergrundstationen.

Eine ähnliche Verbesserung der Qualität konnte für PFKW-116 (C_2F_6) erreicht werden (Abb. 12). Emissionen von PFKW-116 finden bei der Produktion von Aluminium und bei der Herstellung von elektronischen Leiterplatten statt. Auf dem Jungfraujoch werden praktisch keine Verschmutzungsereignisse gemessen.

Die Quellen von PFKW-218 (C_3F_8) sind identisch mit denjenigen von C_2F_6 (PFKW-116) (Aluminiumproduktion/Leiterplattenproduktion). Auf für diese Substanz werden auf dem Jungfraujoch praktisch keine Verschmutzungsereignisse gemessen.

PFKW-318 weist die dritthöchsten Konzentrationen (nach CF_4 und PFKW-116) innerhalb der PFKWs in der globalen Atmosphäre aufweist. Die globale Anstiegsrate dieser langlebigen Substanz (3200 Jahre) beträgt zurzeit etwa 0.05 ppt/Jahr (ca. 3%/Jahr). Das bedeutet, dass PFKW-318 etwa 10 % der CO_2 -äquivalenten Emissionen der PFKWs ausmacht, nach CF_4 (65 %) und PFKW-116 (20 %). Während im Einzugsgebiet des Jungfraujochs selten Emissionen festgestellt werden, zeigen die asiatischen Stationen starke und häufige Emissionsereignisse.

CF_4 weist im Gegensatz dazu mit mehr als 80 ppt die höchste Konzentration im Hintergrund auf (Abb. 12, rechte y-Achse). Ungefähr 35 ppt waren vorindustriell schon vorhanden und sind auf sehr kleine natürliche Quellen aus der Verwitterung von fluorhaltigen Gesteinen zurückzuführen. Die dominante anthropogene Quelle für CF_4 ist die Herstellung von Aluminium, wo es bei der Elektrolyse der Schmelze aus Aluminiumoxid und synthetischem, fluorhaltigem Kryolith im Kontakt mit den kohlenstoffhaltigen Elektroden entsteht.

Neu im Messprogramm ist seit 2011 das C_6F_{14} (wird manchmal auch als PFC-51-14 bezeichnet), das mittlerweile auch einkalibriert ist (Abb. 12). Die Konzentrationen liegen zurzeit bei ca 0.3 ppt. Die Zeitreihe zeigt einen leichten Aufwärtstrend, dessen Quantifizierung zurzeit noch unsicher ist. C_6F_{14} findet in verschiedenen Bereichen Anwendung und wurde ursprünglich als Ersatzstoff für verschiedene im Montreal Protokoll reglementierte Substanzen in den Bereichen Kühlung, Reinigung und sogar Feuerschutz eingesetzt. C_6F_{14} wird in den meisten Einsatzbereichen von Substanzen mit geringerem GWP verdrängt, aber es wird weiterhin in der Halbleiterindustrie verwendet.

Stickstofftrifluorid (NF_3) wurde 2008 von der Arbeitsgruppe am SIO mit einem umgebauten Medusa-GCMS System erstmals in der Atmosphäre bestimmt. Seither sind grosse Anstrengungen im Gang, diese Substanz in das reguläre Messprogramm von AGAGE aufzunehmen. Mittlerweile wurden die Geräte der AGAGE Stationen Gosan (Korea) und Mace Head (Irland) umgebaut, sowie die urbane Station Dübendorf (März 2014), und im April 2014 auch das Jungfraujoch. Seit Beginn der Messungen wurden auf dem Jungfraujoch keine Verschmutzungseignisse gemessen. Global steigt NF_3 aber mit etwa 9%/Jahr an, Emissionen werden vor allem im Einzugsgebiet der Gosan Station festgestellt.

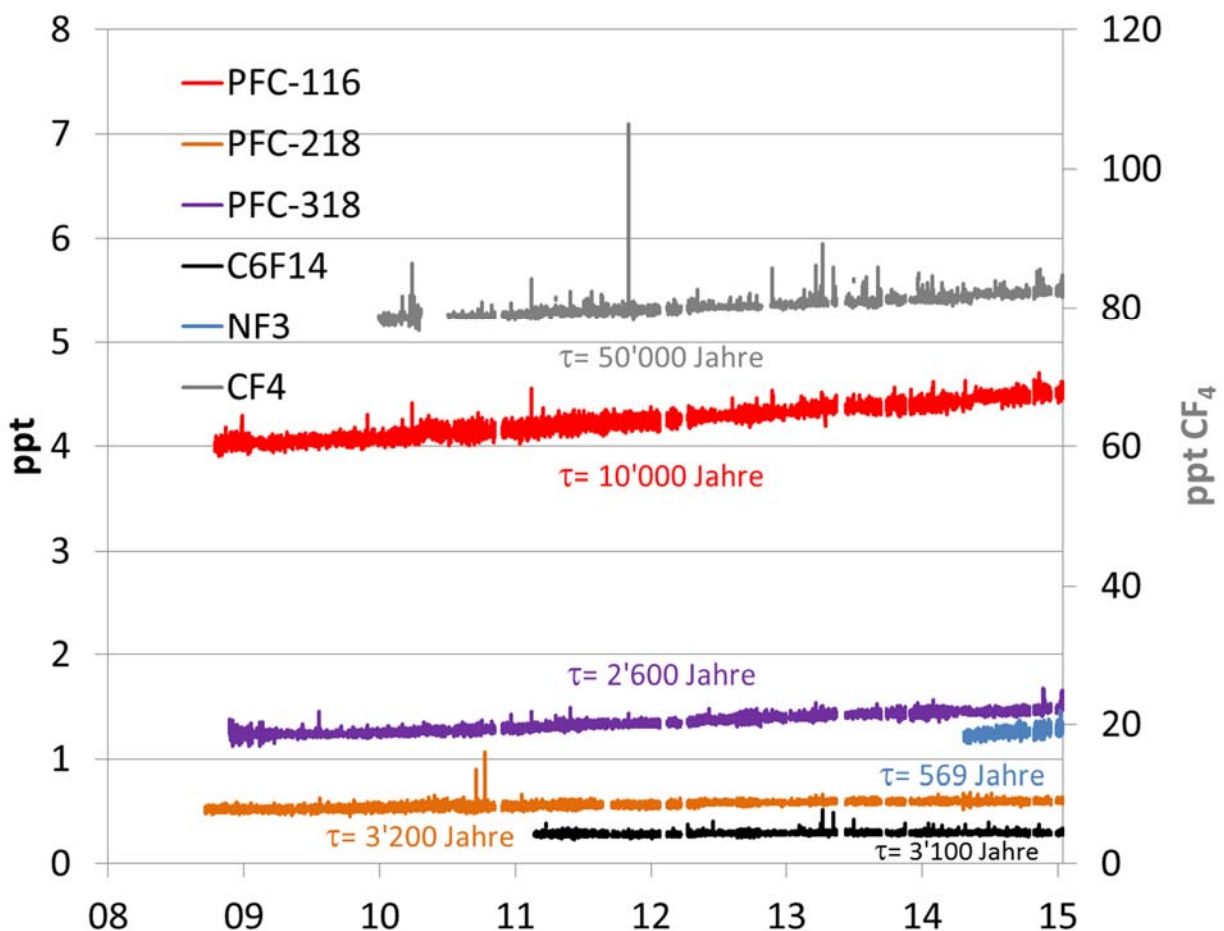


Abb. 12: Zeitreihen der perfluorierten Verbindungen auf dem Jungfraujoch. Rechte Achse: CF_4 ; Linke Achse: PFKW-116 (C_2F_6), PFKW-218 (C_3F_8), PFKW-318 (cyclo- C_4F_8), NF_3 und C_6F_{14} .

3.3.3 Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) und bromierte Halone

Die im Montreal-Protokoll reglementierten FCKW-11, -12 und -113 zeigen auf dem Jungfrau-joch (wie auch in Mace Head und an anderen globalen Stationen) weiterhin eine leichte Abnahme (Abb. 13). Beim FCKW-12 ist die deutliche Verbesserung der Messgenauigkeit ab 2008 mit der Medusa-Technologie am besten sichtbar. Obwohl diese Substanzen ab 2010 mit einem weltweiten Verbot belegt sind, werden auf dem Jungfrau-joch immer noch sporadisch Emissionen aus dem umliegenden europäischen Ländern gemessen, jedoch mit deutlich rückläufigem Trend (siehe auch Kap. 4.2.2).

Halon-1211 (CBrClF_2) und Halon-1301 (CBrF_3) werden zur Feuerbekämpfung eingesetzt und erreichten 2011 Konzentrationen von einigen ppt (Abb. 14). Sie wurden ebenfalls 2010 im Montreal Protokoll verboten, allerdings mit gewissen Ausnahmen (z.B. Einsatz in Flugzeugen und Militäranlagen). Für das Halon-1301 sind nur noch geringe Emissionen aus Europa nachzuweisen und es ist praktisch kein Anstieg mehr zu verzeichnen. Auf dem Jungfrau-joch führt wiederum die verbesserte Analytik nach 2008 zu einer besseren Messgenauigkeit. Für das reaktivere Halon-1211 finden sich zwar immer noch messbare Ereignisse aus Europa, die Hintergrundkonzentration ist jedoch bedingt durch die relativ kurze Lebensdauer am Sinken. Das Halon-2402 (keine Graphik), das auch auf dem Jungfrau-joch gemessen wird, hat geringere Bedeutung. Die Konzentration liegt bei ca. 0.43 ppt und ist am Sinken. Auf dem Jungfrau-joch werden keine Verschmutzungsereignisse von H-2402 gemessen.

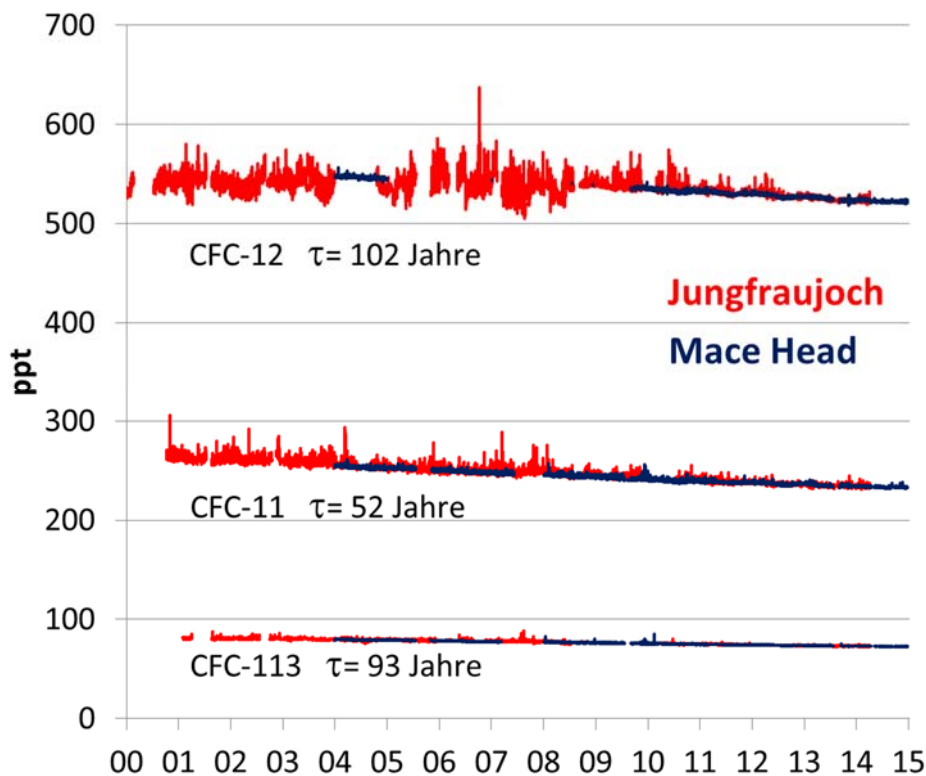


Abb. 13: Zeitreihen von FCKW-11, FCKW-12 und FCKW-113 an zwei europäischen Hintergrundstationen.

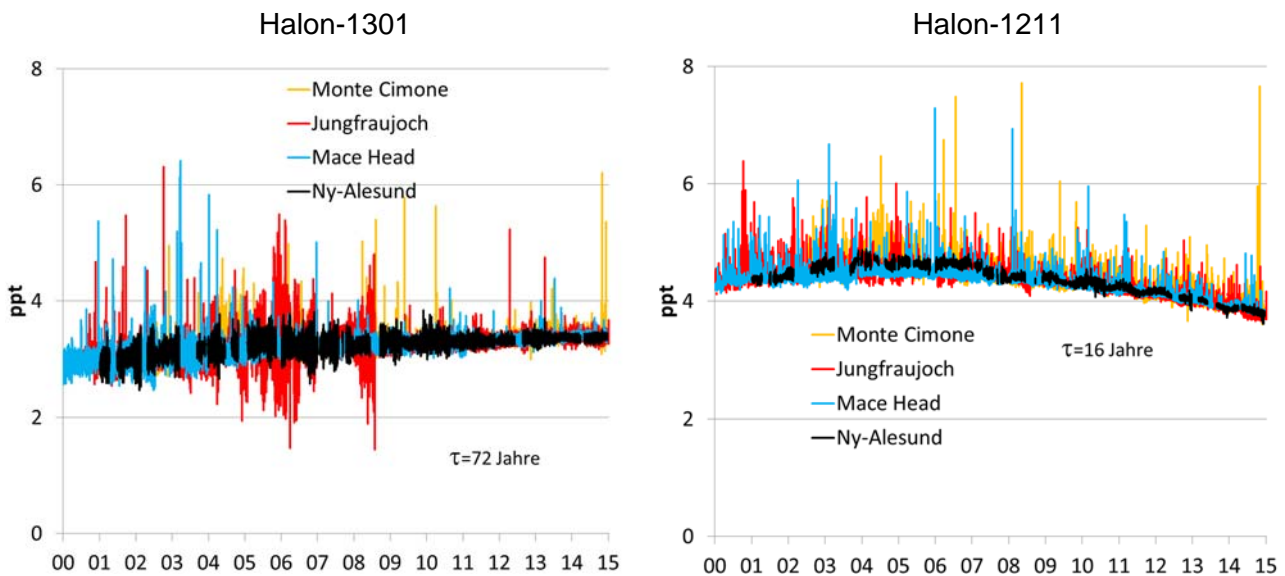


Abb. 14: Zeitreihen von Halon-1301 (CBrF_3) und Halon-1211 (CBrClF_2) an vier europäischen Hintergrundstationen.

3.3.4 Hydrofluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKWs)

HFCKW-22 und HFCKW-142b konnten auf dem Jungfraujoch bis Mitte 2012 nicht gemessen werden, da sehr grosse lokale Emissionen aus den Isolationsschäumen des Liftschachtes und der Abdeckungen im Einlassbereich die Probenluft signifikant beeinflussten. In mehreren Ansätzen wurde versucht, dieses Problem zu lösen, aber erst durch das Verlegen des Lufteinlasses in Richtung Mönch (auf dem Grat, ca. 50 m östlich der Besucherterasse) konnte das Problem behoben werden (siehe 1. Zwischenbericht 2013 für Details).

HFCKW-22 wurde in grossen Mengen als Kühlmittel in Klimaanlage eingesetzt, und eher selten als Treibmittel für Schäume. Es ist mittlerweile in Europa verboten und die meisten HFCKW-22 Anlagen wurden entfernt. Mit ca. 243 ppt hat HFCKW-22 die mit Abstand höchste Konzentration aller HFCKWs in der Atmosphäre (Abb. 15). Diese relativ langlebige Substanz (Lebensdauer 12 Jahre) wächst aufgrund ihres weitverbreiteten Gebrauchs in den Article-5 Ländern immer noch mit ca. 2 %/Jahr (ca 4.5 ppt/Jahr) an. Ihre globalen Emissionen werden auf ca. 350 kt/Jahr geschätzt.

HFCKW-142b fand seine Verwendung ebenfalls in Kühlanlagen und als Schäumungsmittel. Auf dem Jungfraujoch werden noch immer häufig Verschmutzungsereignisse aufgrund von europäischen Emissionen gemessen, die allerdings mit ca. 2 ppt über dem Hintergrund (Abb. 15) relativ klein sind. Global hat sich die HFCKW-142b Konzentration in den letzten zwei Jahren stabilisiert.

HFCKW-141b, welches vor allem zur Schaumstoffherstellung verwendet wurde, zeigte an den europäischen Stationen nach dem Verbot seines Gebrauchs in den Industrieländern ab 2003 zuerst eine Abflachung des zuvor positiven Trends (Abb. 16). Danach fand jedoch wegen dem erhöhten Gebrauch von HFCKW-141b (und der übrigen HFCKWs) in Entwicklungsländern wie China und Indien ein Wiederanstieg statt, der sich in den letzten zwei Jahren sogar verstärkt hat. Spitzenereignisse sind auf dem Jungfraujoch immer seltener (siehe auch Kap. 4.2.1).

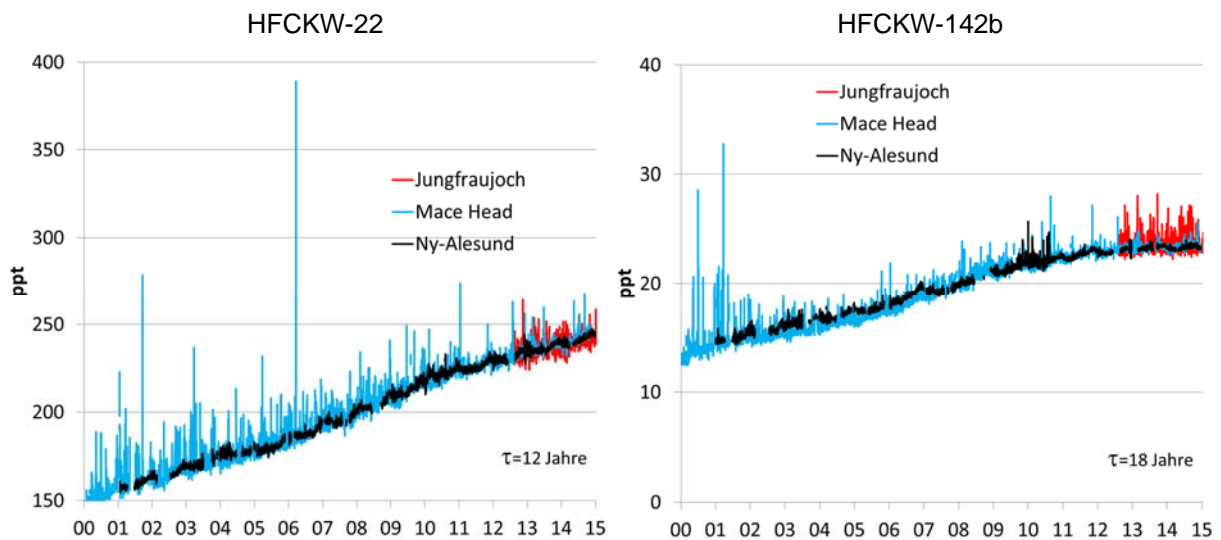


Abb. 15: Zeitreihe von HFCKW-22 und HFCKW-142b an drei europäischen Hintergrundstationen.

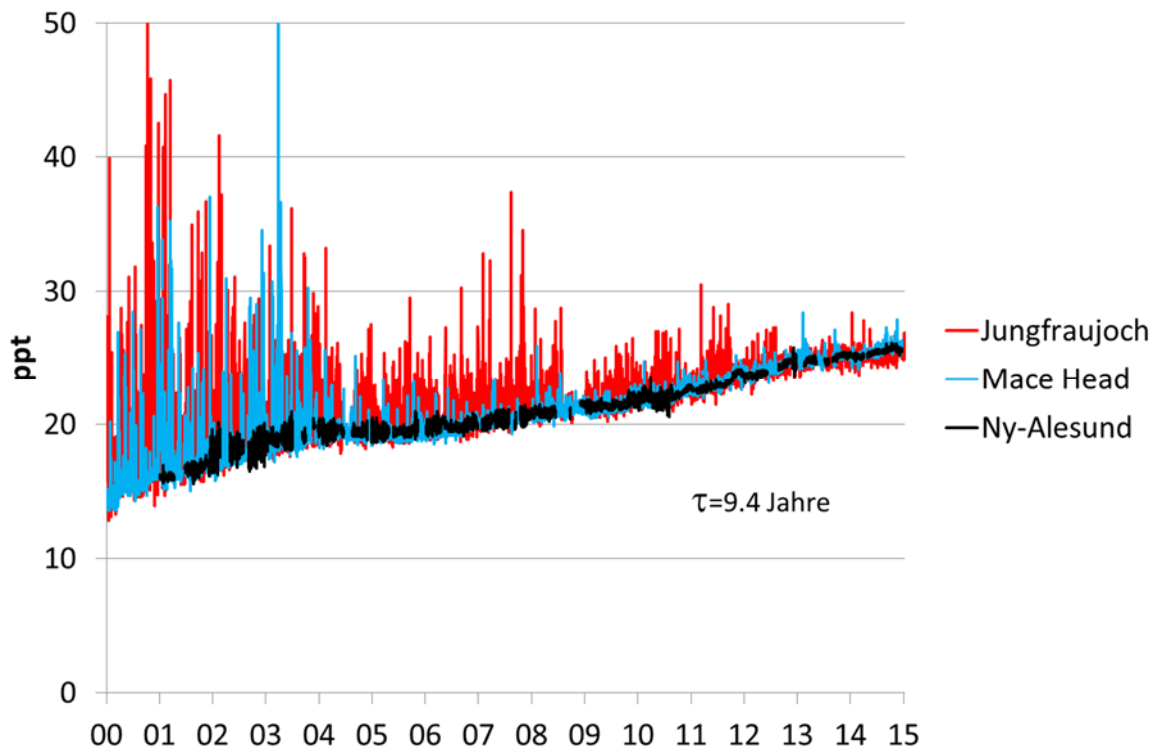


Abb. 16: Zeitreihe von HFCKW-141b an drei europäischen Hintergrundstationen.

3.3.5 Chlorierte Lösemittel

1,1,1-Trichlorethan (CH_3CCl_3) wurde weltweit in enormen Mengen vor allem zur Entfettung von Metallteilen eingesetzt. Nach dessen Verbot in den Industrieländern kam es zu einer raschen Abnahme der Konzentrationen, begünstigt durch die kurze Lebensdauer von nur 5 Jahren (Abb. 17). Diese nahezu exponentielle Abnahme von 1,1,1-Trichlorethan weist darauf hin, dass die Substanz weltweit praktisch nicht mehr eingesetzt wird. Obwohl auch für den früher als Lösemittel verwendeten Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) keine europäischen Quellen (als Spitzenereignisse) mehr sichtbar sind, ist dessen Abnahme, bedingt durch die längere Lebensdauer von 26 Jahren, bedeutend langsamer (Abb. 17). Es könnte jedoch durchaus sein, dass global noch bedeutende Quellen vorhanden sind, da der Einsatz von CCl_4 zur Verwendung in Herstellungsprozessen ("feedstock") weiterhin erlaubt ist. Dies wird dadurch begründet, dass nur geringe Mengen dieses Stoffes den Produktionsprozess verlassen könnten. Momentan sinken die Konzentrationen von CCl_4 aber zu wenig schnell, um die bisher abgeschätzten geringen Quellen mit der Lebensdauer von 26 Jahren in Übereinstimmung zu bringen. Es wird vermutet, dass entweder die Emissionen unterschätzt werden oder die Lebensdauer zu kurz abgeschätzt wird. Deshalb ist 2015, mit Beteiligung der Empa, geplant, innerhalb eines workshops im internationalen Projekt SPARC (Stratospheric Processes And their Role in Climate) die Lebensdauer von CCl_4 mit neusten Modellen zu re-evaluieren.

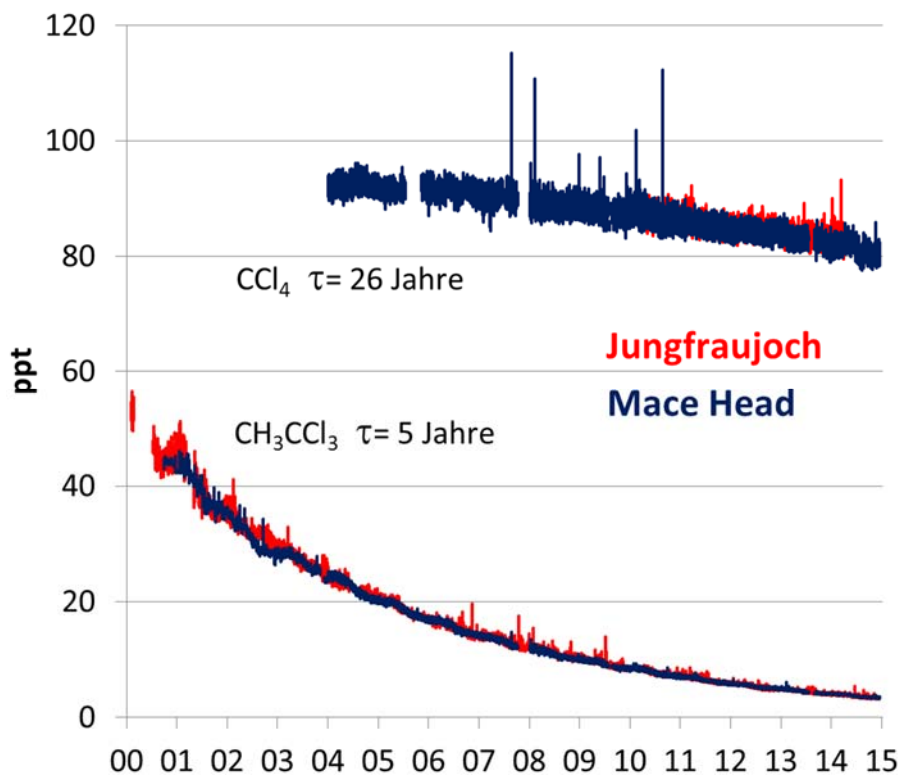


Abb. 17: Zeitreihen von 1,1,1-Trichlorethan (CH_3CCl_3) und Tetrachlormethan (CCl_4) an zwei europäischen Hintergrundstationen.

Im Montreal Protokoll wurden kurzlebige chlorierte Kohlenwasserstoffe, welche vor allem als Lösemittel eingesetzt werden, nicht reglementiert, weil angenommen wurde, dass nur ein verschwindend kleiner Teil des Chlors dieser Substanzen bis in die Stratosphäre gelangt. Im Ozone Assessment 2014 (UNEP/WMO) wurde dieser Anteil mit insgesamt 95 ppt Chlor abgeschätzt. Als Beispiel ist in Abb. 18 das nichtlimitierte Lösemittel Methylenchlorid (CH_2Cl_2) gezeigt, mit sehr hohen Spitzenkonzentrationen an allen europäischen Stationen mit Ausnahme von Ny-Alesund (Spitzbergen). Für diese Substanz scheint sich auch ein signifikanter globaler Anstieg in den letzten Jahren abzuzeichnen.

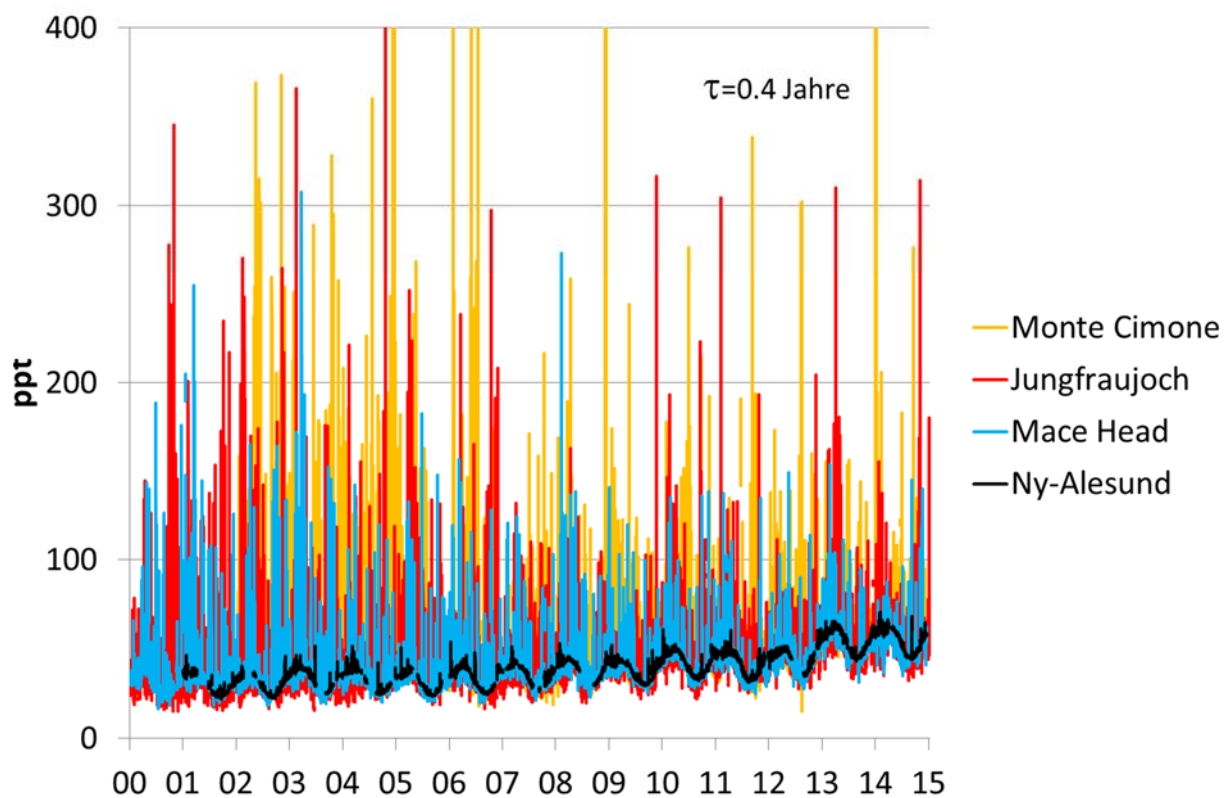


Abb. 18: Zeitreihen von CH_2Cl_2 (Methylenchlorid) an vier europäischen Hintergrundstationen.

3.3.6 CH_3Br (Methylbromid) und SO_2F_2 (Sulfurylfluorid)

Methylbromid wurde bis vor wenigen Jahren als Begasungsmittel in der Landwirtschaft eingesetzt. Zusätzlich wird es auch natürlich aus dem Meer und aus der Vegetation freigesetzt. Durch das Montreal Protokoll ist die Begasung in der Landwirtschaft in Industrieländern seit 2006 verboten (Ausnahme: Verwendung in Kalifornien auf Erdbeerfeldern). Die Verwendung zur Desinfektion im Warentransport (Quarantine and Pre-Shipment, QPS) ist jedoch nach wie vor erlaubt. In Europa wurden allerdings seit 2009 (CH 2007) keine Ausnahmen mehr genehmigt. In den Entwicklungsländern wird die Verwendung von CH_3Br in der Landwirtschaft ab 2015 ebenfalls verboten.

An den europäischen Stationen ist der Trend einheitlich negativ. Auf dem Jungfraujoch und in Monte Cimone haben Spitzenergebnisse als Folge des verminderten Gebrauchs deutlich abgenommen (Abb. 19).

Sulfurylfluorid (SO_2F_2) wird weltweit als Ersatzprodukt für CH_3Br in den QPS Anwendungen eingesetzt. Die Messungen auf dem Jungfraujoch und in Mace Head zeigen eine ansteigende Hintergrundkonzentration (5.4 %/Jahr) (Abb. 19). Die nur vereinzelt auftretenden Spitzenergebnisse deuten darauf hin, dass SO_2F_2 noch nicht in grossem Umfang in Europa eingesetzt wird. Ereignisse werden auf dem Jungfraujoch jeweils im Spätfrühling bis Sommer gemessen und stammen vor allem aus Deutschland (siehe auch Kapitel 4.2.1). In den letzten beiden Jahren wurden nun allerdings auch im Herbst Spitzenergebnisse gemessen und dies bei unterschiedlichen Anströmungsrichtungen (z.B. Ostanströmung).

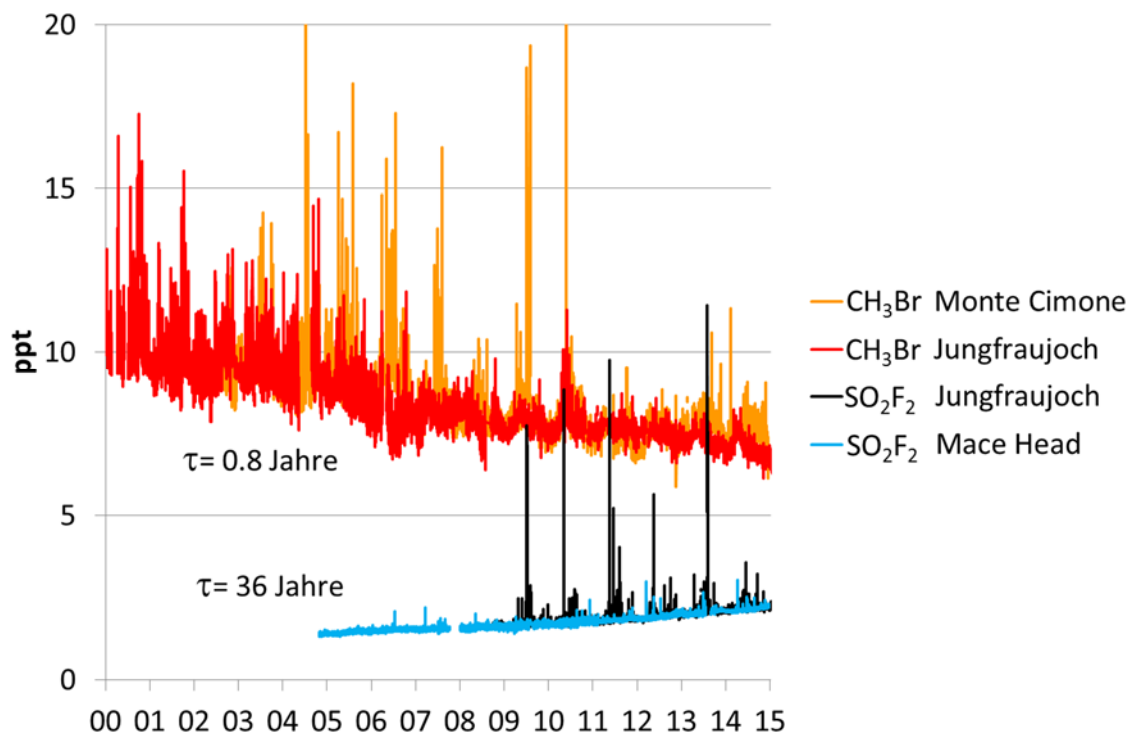


Abb. 19: Zeitreihen von Methylbromid (CH_3Br) und Sulfurylfluorid (SO_2F_2) an europäischen Hintergrundstationen.

3.3.7 Neu gemessene Substanzen

Inhalationsanästhetika (Flurane)

Die Empa hat 2013 damit begonnen, stabile Inhalationsanästhetika auf dem Jungfrauojoch zu messen (Abb. 20). Die drei Substanzen aus der Gruppe der Flurane (fluorierte Ether) sind sehr stabil, sowohl während der Applikation im Operationssaal (praktisch keine Metabolisierung) und auch in der Atmosphäre. Sevoflurane, Desfluran und Isofluran sind mittlerweile die meistverwendeten Inhalationsanästhetika in Europa und alle drei stark klimawirksam (Sevofluran: Lebensdauer 1.1 Jahr, GWP 130; Desfluran: Lebensdauer 14 Jahre, GWP 2540; Isofluran: Lebensdauer 3.2 Jahre, GWP 510). In der Schweiz werden Sevofluran und Desfluran hauptsächlich in der Humanmedizin angewandt während Isofluran in der Tiermedizin Anwendung findet.

Die Messungen auf dem Jungfrauojoch zeigen häufige Verschmutzungsereignisse und ansteigende Trends. Die globale Verteilung und die Entwicklung der Konzentrationen in der Atmosphäre seit 2000 konnte anhand von Messung aus archivierter Luft und aus Luft von der Antarktis nachgeführt werden (Vollmer et al., GRL, 2015).

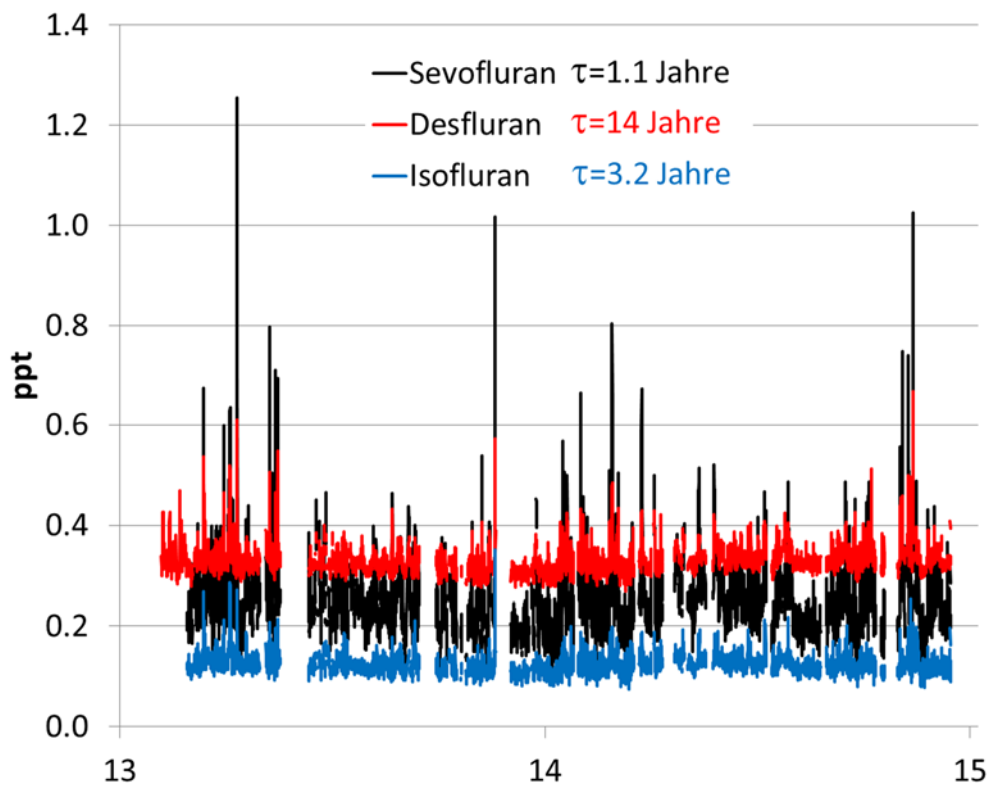


Abb. 20: Zeitreihen von Sevofluran, Desfluran und Isofluran auf dem Jungfrauojoch.

Kurzlebige ungesättigte HFKWs und HFCKWs (Hydrofluoro-olefine, HFOs)

Langlebige HFKWs (wie z.B. HFKW-134a mit 13 Jahren Lebensdauer) werden als nicht-ozonabbauende Alternativen seit etwa 20 Jahren zur Kühlung, Schaumherstellung und als Aerosole eingesetzt. Da langlebige HFKWs ein hohes Treibhausgaspotential aufweisen (z.B. GWP (100 Jahre) von HFKW-134a: 1300), hat sich der gesellschaftliche Druck in den letzten Jahren erhöht, diese Substanzen zu ersetzen. Als Ersatzprodukte kommen ungesättigte HFKWs in Frage. Am wahrscheinlichsten ist der Einsatz der in Abb. 21 gezeigten halogenierten Propene, welche auf dem Jungfraujoch als weltweit einziger Station routinemässig seit 2011 gemessen werde (zum Teil allerdings keine detektierbare Konzentrationen) und mittlerweile einkalibriert sind. Resultate zu diesen Messungen konnten kürzlich veröffentlicht werden (Vollmer et al., ES&T, 2015).

So sollen zum Beispiel Klimaanlage von neuen Autotypen ab 2011 in Europa nur noch mit Kühlmitteln betrieben werden, welche ein GWP von weniger als 150 haben. Die Industrie will für diese Anwendung als Ersatzprodukt HFKW-1234yf ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$) einsetzen. Diese Substanz hat in mittleren Breitengraden eine Lebensdauer von nur 15 Tagen und ein GWP von <1 . Bei ihrem Abbau entsteht jedoch die sehr persistente Trifluoressigsäure (TFA), welche schwach phytotoxisch ist. Der Einsatz der Substanz ist in den USA für die Kühlung von Autos bereits bewilligt und auch in Europa im Gebrauch. Die Empa hat dazu eine Studie durchgeführt, in der die Auswirkungen eines zukünftigen breiten Einsatzes von HFKW-1234yf in Auto-Klimaanlagen in Europa auf die Umwelt untersucht wurde (Henne et al., Environ. Sci. & Technol., 2012). HFKW-1234yf wird auf dem Jungfraujoch erst seit 2013 sporadisch in Konzentrationen über der Detektionslimite gemessen (ca. 30 Ereignisse; Abb. 21). 2014 wurden jedoch schon wesentlich mehr Ereignisse mit detektierbarem HFKW-1234yf gemessen. Eine Abschätzung der Emissionen ist zur Zeit aufgrund der wenigen Verschmutzungsereignisse und wegen der sehr kurzen Lebensdauer nicht möglich.

Zur Verwendung als Schäumungsmittel und in Aerosolen/Druckgaspackungen vermarktet die Industrie seit einigen Jahren auch das HFKW-1234ze(E) ($\text{trans-CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$). Diese Substanz hat in mittleren Breitengraden eine Lebensdauer von 23 Tagen und ein GWP von <1 . Bei ihrem Abbau entstehen nur geringe Mengen an TFA. Diese Substanz wird auf dem Jungfraujoch oft detektiert, und es gibt auch extrem grosse Verschmutzungsereignisse, insbesondere 4 Ereignisse jeweils in den Spätwintern 2012--2015, welche Höchstkonzentrationen bis zu ca 14 ppt zeigen (Abb. 21).

Das HFKW-1233zdE ($\text{trans-CHCl}=\text{CH-CF}_3$) wird als Schäumungs- und Lösemittel eingesetzt. Diese Substanz hat als Bestandteil neben Fluor auch noch Chlor und eine etwas längere Lebensdauer (37 Tage in mittleren Breitengraden) als die beiden anderen HFKWs. Auf dem Jungfraujoch verzeichnen etwa die Hälfte der Messungen ab 2013 detektierbare Konzentrationen von HFKW-1233zdE (Abb. 21). Diese Substanz weist einen deutlichen saisonaler Zyklus

auf mit höheren Konzentrationen im Winter, was durch den stärkeren photochemischen Abbau im Sommer begründet ist.

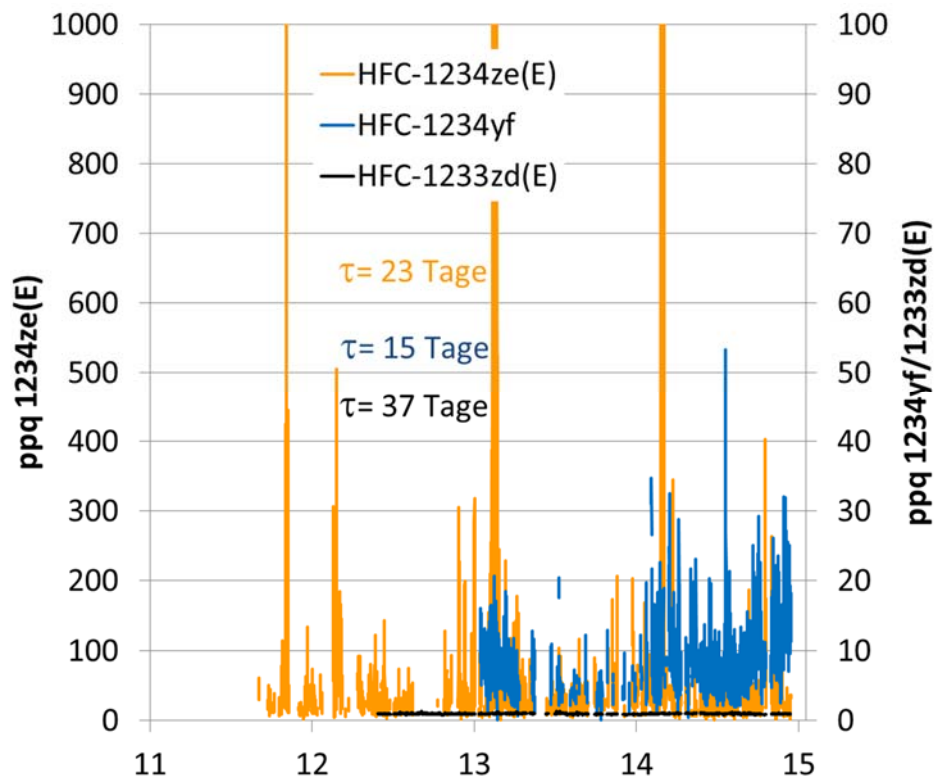


Abb. 21: Zeitreihen der kurzlebigen ungesättigten HFKWs 1234yf, HFC-1234ze(E) und HFC-1233zd(E) auf dem Jungfraujoch.

4 Modellierung der anthropogenen Emissionen

4.1 Abschätzung der Schweizer Emissionen

Die Abschätzung der regionalen Emissionen der halogenierten Substanzen wurde mit Hilfe der Korrelation mit CO und folgender Formel berechnet:

$$E_H = E_{CO} \times \frac{\Delta H}{\Delta CO}$$

E_H = Emission halogenierte Substanz

E_{CO} = Emission von CO/Jahr (abgeschätzter Wert) 2014 = 202 kt yr^{-1(a)}

ΔH = Konzentrationsunterschied zwischen unbelasteter und belasteter Atmosphäre für die halogenierte Substanz

ΔCO = Konzentrationsunterschied zwischen unbelasteter und belasteter Atmosphäre für CO

(a) CLRTAP/EMEP (2014): abgeschätzter Wert

Für die Schweizer CO Emissionen wird der territoriale Wert (Emissionen ohne "Benzintourismus") von CLRTAP/EMEP verwendet. Für das aktuelle Jahr wird jeweils ein provisorischer Wert aus den Emissionen des vorhergehenden Jahres (letzte erhältliche Information) und dem 3-Jahrestrend zuvor abgeschätzt. Nach der Publikation der Emissionen in CLRTAP/EMEP wird der Wert auf den exakten Wert korrigiert.

Für die Abschätzung der Schweizer Emissionen wurden nur Messdaten verwendet, bei welchen ein Transport aus den belasteten Gebieten auf Grund von parallel ansteigenden Konzentrationen mehrerer Gase festgestellt werden konnte, und bei welchen die 48-Stunden Rückwärtstrajektorien einen überwiegenden Einfluss aus der Alpennordseite der Schweiz zeigen. Im Jahr 2014 waren diese Bedingungen an 11 Tagen gegeben und traten fast ausschliesslich im Sommer während stabilen Hochdrucklagen auf. Diese beschränkte Anzahl von Ereignissen im Sommer könnte einen Einfluss auf die Repräsentanz der Abschätzungen haben und setzt stabile Emissionen voraus, welche nur eine unbedeutende jahreszeitliche Schwankung aufweisen. Intuitiv könnte man annehmen, dass diese Hypothese bei Kühlmitteln schlecht erfüllt wird. Es zeigte sich aber, dass zumindest für HFKW-134a die Emissionsraten aus mobilen Klimaanlage kaum von den klimatischen Bedingungen beeinflusst werden (Schwarz und Harnisch: Establishing the Leakage Rates of Mobile Air Conditioners, EC/DG Environment, 2003).

Die Resultate der Abschätzungen der Schweizer Emissionen durch Messungen auf dem Jungfrauoch und den vom BAFU in den Swiss Greenhouse Gas Inventories 2000–2013 berechneten Werten sind in Tab. 2 aufgeführt. Für die Vergleiche der vom Jungfrauoch abgeschätzten Emissionen mit denjenigen vom Inventar werden diese Jahreswerte zu 3-jährigen Mittelwerten zusammengefasst (Kapitel 4.1.1).

[t/Jahr]	CH-Emissionen (Inventar)													CH-Emissionen (Jungfrauoch)												
	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	
CH-Fälle													10	7	11	10	9	10	8	12	9	14	18	12	11 (25%/75%)	
PFKWs, SF ₆ , NF ₃																										
CF ₄	2.4	2.6	3.0	3.3	2.6	2.3	3.4	4.4	4.6	5.6	5.4	4.0									3.5	5.0	6.7	5.8	3.5 (-5/13)	
C ₂ F ₆ (F-116)	0.4	0.2	0.2	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	3.1	1.8	1.9	0.8	3.0	2.8	2.4	-0.3	0.4	0.5	0.8	0.6	1.0 (-1/3)	
C ₃ F ₈ (F-218)	0.5	0.7	0.8	1.0	2.5	2.5	2.4	2.3	2.3	1.6	2.3	1.4								0.4	0.4	0.8	0.4	0.5	0.4 (0/1)	
c-C ₄ F ₈ (F-318)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0								-0.2	-0.1	-0.3	0.3	0.2	0.2 (-1/4)	
SF ₆	6.9	7.2	8.2	8.9	8.1	7.5	9.7	7.9	6.5	7.0	9.2	11.1	10.9	7.8	8.1	5.2	6.0	6.9	6.2	5.1	4.1	5.9	6.2	7.8	9.5 (8/11)	
NF ₃							0.0	0.3	0.5	0.4	0.0	0.0													0.0 (-1/2)	
HFCKWs:																										
F-125	48	57	65	70	77	84	91	95	99	100	109	112	33	48	55	58	53	57	67	68	69	68	72	78	88 (69/175)	
F-134a	287	314	362	371	373	391	393	386	431	493	510	520	221	245	297	347	357	347	297	298	276	286	294	343	411 (271/537)	
F-152a	67	14	11	18	14	25	17	1.3	1.1	1.0	1.1	1.1	42	51	57	58	63	59	54	44	41	38	36	39	46 (23/68)	
F-23	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.5	0.7	0.6								4.3	3.9	4.5	5.2	5.1	6.8 (3/8)	
F-32	8	10	12	14	17	19	21	22	25	27	31	33								18	17	18	18	22	32 (20/42)	
F-143a	44	51	57	60	65	70	75	76	77	73	76	76								56	56	55	61	63	70 (44/103)	
F-365mfc	5.4	5.1	2.8	2.3	2.9	2.7	3.5	2.7	2.7	3.1	4.0	5.1			6.4	7.1	9.5	10.6	8.2	7.1	8.7	11.7	11.8	13.4	18.4 (14/28)	
F-245fa											0.4	0.4					7.2	6.1	3.2	2.3	4.3	4.9	5.0	6.5	12.2 (11/17)	
F-227ea	1.2	1.6	1.1	1.4	1.3	0.9	1.5	1.3	0.9	1.2	0.7	0.8				2.0	2.1	2.5	2.4	2.2	2.0	2.5	3.2	3.7	3.7 (1/5)	
F-236fa										0.0	0.6	0.5							0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.2	0.4 (0/1)	
F-43-10mee								0.3	0.7	0.5	1.2	1.2													2.3 (0/4)	
FCKWs																										
F-11													153	115	131	125	125	125	136	136	121	84	85	79	72 (44/14)	
F-12													96	23	104	151	201	153	165	150	151	82	53	21	27 (-14/86)	
F-113																						4	12	11	22 (3/31)	
F-114																					-0.2	-0.3	-0.3	0.2	1.8 (1/5)	
F-115																				1.4	1.7	1.6	1.0	0.7	0.7 (-3/3)	
Br-haltige/Ers.																										
Halon-1301													5.9	3.0	3.9	-1.1	-1.8	-2.9	0.0	-0.8	-0.5	0.0	-0.4	-0.6	-0.8 (-2/5)	
Halon-1211													5.8	6.7	6.0	5.3	3.9	4.1	4.1	4.3	4.4	3.8	3.5	3.9	4.8 (4/8)	
Methylbromid													17.3	10.8	11.4	9.0	8.0	5.2	2.9	3.8	3.2	5.1	4.8	5.5	3.7 (0/11)	
SO ₂ F ₂																					0.4	-0.1	0.7	1.0	0.8 (-1/4)	
HFCKWs																										
F-22																									79	88 (46/126)
F-124													4.8	6.2	6.3	4.4	2.6	2.5	3.5	2.7	2.4	1.7	1.4	1.4	2.3 (1/4)	
F-141b													70	57	65	64	57	36	34	29	28	17	12	13	18 (10/27)	
F-142b																								26	31 (22/43)	
Lösemittel																										
Trichlorethan													36	24	26	24	25	21	15	13	10	10	8.4	6.3	3.1 (0/6)	
Chloroform													91	62	60	61	89	102	94	81	71	80	72	79	96 (64/149)	
Methylenchlorid													654	614	581	638	675	690	532	352	326	338	285	262	336 (266/461)	
Trichlorethen													194	136	145	173	199	161	66	35	53	60	46	35	51 (32/59)	
Tetrachlorethen													282	236	192	208	403	418	361	157	186	186	161	113	122 (87/164)	

Tab. 2: Zusammenstellung der Emissionsabschätzungen [t/Jahr] des Inventars (Swiss Greenhouse Gas Inventories 2002 bis 2013) und aus Daten vom Jungfrauoch (2002-2014). Die tabellierte Werte sind 3-Jahresmittel. CH-Fälle: Anzahl der Tage an denen CH-Emissionen mit Hilfe der Jungfrauoch-Messungen abgeschätzt werden konnten. Als Streubereich sind die 25 %- resp. 75 % Perzentile für das Jahr 2014 angegeben.

4.1.1 Im Kyoto-Protokoll aufgeführte halogenierte Treibhausgase (HFKWs/PFKWs)

In den Abb. 22 bis 27 sind die aus den Messungen auf dem Jungfrauoch abgeschätzten Schweizer Emissionen der gemessenen HFKWs, SF₆ und PFKWs aufgezeigt. Dabei werden für die wichtigsten HFKWs die abgeschätzten Emissionen mit denjenigen des Schweizer Inventars des Jahres 2013 verglichen (Submission April 2015: <http://unfccc.int>) – in den Abb. 22-24 und Abb. 26-27 als absolute Werte und in Abb. 25 als CO₂-Äquivalente. Die im Folgenden diskutierten Emissionen sind jeweils über drei Jahre gemittelte Werte.

HFKWs-125, -32 und -143a finden vor allem als Mischungen in Kühlanlagen und stationären Klimaanlageanlagen Verwendung. Während für HFKW-125 die Schweizer Emissionen bereits seit 2000 auf dem Jungfrauoch abgeschätzt werden, konnten die Emissionen von HFKW-32 und HFKW-143a erst seit 2008 mit der Einführung der Medusa-GCMS Technik bestimmt werden. Die Emissionen von ungefähr 60 t/Jahr für HFKW-143a und ca. 20 t/Jahr für HFKW-32 zeigen eine verhältnismässig gute Übereinstimmung, sind aber ca. tendenziell tiefer als die Werte des Inventars (Abb. 22-25). Die aus Messungen abgeschätzten Emissionen von HFKW-125 sind auf knapp 80 t/Jahr gestiegen. Dieser Wert ist in den letzten Jahren konstant etwa 30% kleiner als die Werte des Inventars. Nachdem die vom Jungfrauoch abgeschätzten Emissionen von HFKW-134a über längere Zeit stabil bei knapp 300 t/Jahr blieben, zeichnet sich nun wieder ein leichter Anstieg ab (ca. 340 t/Jahr für 2013). Die Stabilisierung von 2008 bis 2012 könnte auf die konsequente Gesetzgebung der Schweiz zurückzuführen sein (Chemikalien Risikoreduktions-Verordnung), in welcher ein Verbot des Einsatzes von HFKWs in Spraydosen, Schaumstoffen (teilweise) und Kühlschränken erlassen wurde, und in welcher eine Bewilligungspflicht für HFKWs in Kühlanlagen besteht. Für HFKW-134a hat jedoch im Inventar eine Steigerung der Emissionen stattgefunden, welche bei den Abschätzungen vom Jungfrauoch nicht nachvollzogen werden. Der Unterschied zwischen den beiden Ansätzen nimmt deshalb weiterhin zu. Der starke Anstieg im Inventar ist laut Auskunft von Carbotech durch die Verwendung von HFKW-134a in zusätzlichen Applikationen begründet, welche sich zu den konstanten Emissionen von HFKW-134a aus Autoklimaanlagen addieren.

Die vom Jungfrauoch abgeschätzten Schweizer Emissionen von HFKW-152a zeigen in den letzten Jahren eine fallende Tendenz und sind momentan bei knapp 40 t/Jahr. Die grosse Differenz zwischen den vom Jungfrauoch aus abgeschätzten Werten und dem Inventar ist methodisch dadurch bedingt, dass die Emissionen von HFKW-152a, welches als Schäumungsmittel für offenporigen Polyurethan (PU)-Schaumstoffe verwendet wird, dem Herstellerland zugerechnet werden.

Die Summe der vom Jungfrauoch aus abgeschätzten Emissionen der fünf HFKWs mit der höchsten Konzentration ist in den letzten Jahren stabil geblieben, und ist jetzt mit den neuesten Abschätzungen wieder leicht ansteigend, während die Abschätzungen im Inventar weiterhin

eine Erhöhung zeigen (Abb. 24). Die Differenz beträgt ca. 400 Kilotonnen CO₂-Äquivalente (Abb. 25) und ist vor allem bedingt durch den Unterschied bei der Abschätzung der HFKW-134a Emissionen. Dies ist jedoch bezogen auf die gesamten Treibhausgasemissionen der Schweiz nur eine Differenz von etwa 0.8 %.

In Abb. 26 sind HFKWs aufgeführt, bei denen die Schweizer Emissionen im Bereich von 10 t/Jahr oder weniger abgeschätzt werden. Für das in der Schweiz fast nicht verwendete HFKW-227ea nehmen die Emissionen leicht zu (3.7 t für 2013) während die im Inventar abgeschätzten Emissionen stabil bei ca. 1 t/Jahr liegen. Beim HFKW-23 ist eine Differenz von einigen Tonnen vorhanden; die Unsicherheit (in Abb. 26 als 25 %/75 % Perzentile dargestellt) ist aber zu gross, um einen signifikanten Unterschied festzustellen.

Für die Schäumungsmittel HFKW-245fa und HFKW-365mfc sind die vom Jungfrauoch abgeschätzten jährlichen Emissionen deutlich höher (6.5 t und 13.4 t) als diejenigen vom Inventar (0.4 t und 4.0 t). Diese Differenz könnte durch Emissionen aus eingeführtem Schaumstoff stammen.

Die Schweizer Emissionen der perfluorierten Verbindungen (PFKW_s und SF₆) sind in Abb. 27 dargestellt. Für diese sehr starken Treibhausgase mit atmosphärischen Lebensdauern von tausenden von Jahren stimmen die beiden Abschätzungen innerhalb der Fehlergrenzen gut überein. Die höchsten Emissionen von ca. 7.8 t wurden 2013 für das vor allem zur Isolation in der Stromübertragung eingesetzte SF₆ gefunden. Für die PFKW_s, welche vor allem in der Elektronikindustrie eingesetzt werden, sind die vom Jungfrauoch abgeschätzten Emissionen von einigen Tonnen/Jahr sehr gut mit den Inventarwerten vergleichbar.

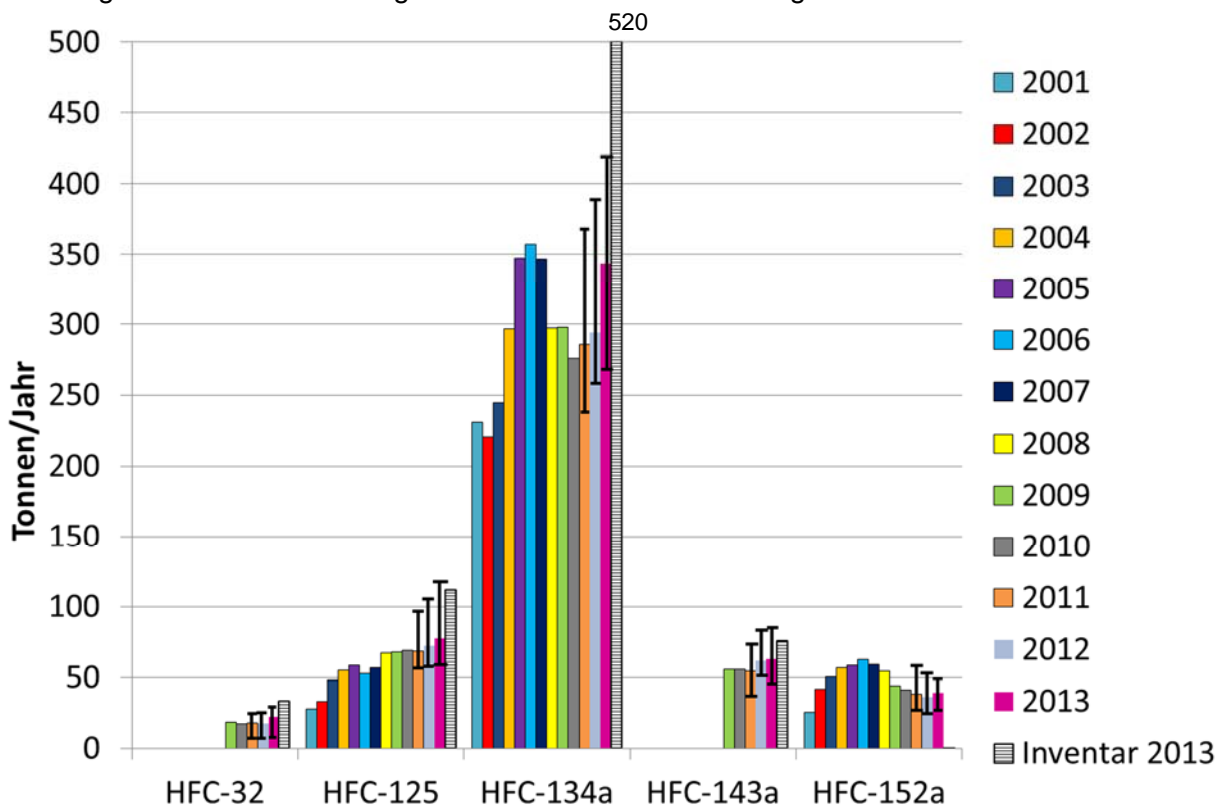


Abb. 22: Mit Messungen auf dem Jungfraujoch abgeschätzte Schweizer Emissionen von verschiedenen HFKWs (als arithmetisches Mittel über 3 Jahre). Zusätzlich sind ab 2011 die 25%/75%-Quartile angegeben und die im Inventar 2013 abgeschätzten Emissionen gezeigt.

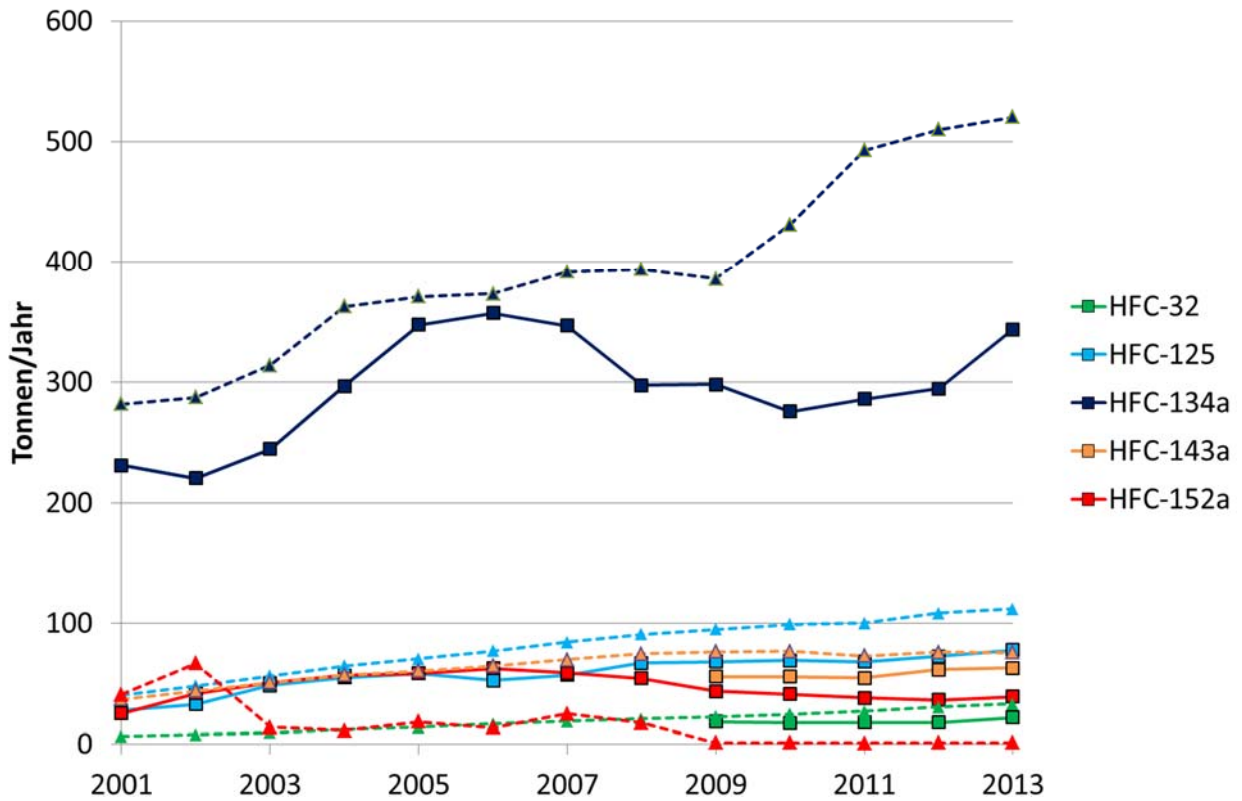


Abb. 23: Vergleich der mit Messungen am Jungfraujoch abgeschätzten schweizerischen HFKW-Emissionen (durchgezogene Linie, quadratische Markierung; arithmetisches Mittel über 3 Jahre) mit dem Inventar (unterbrochene Linie, dreieckige Markierung)

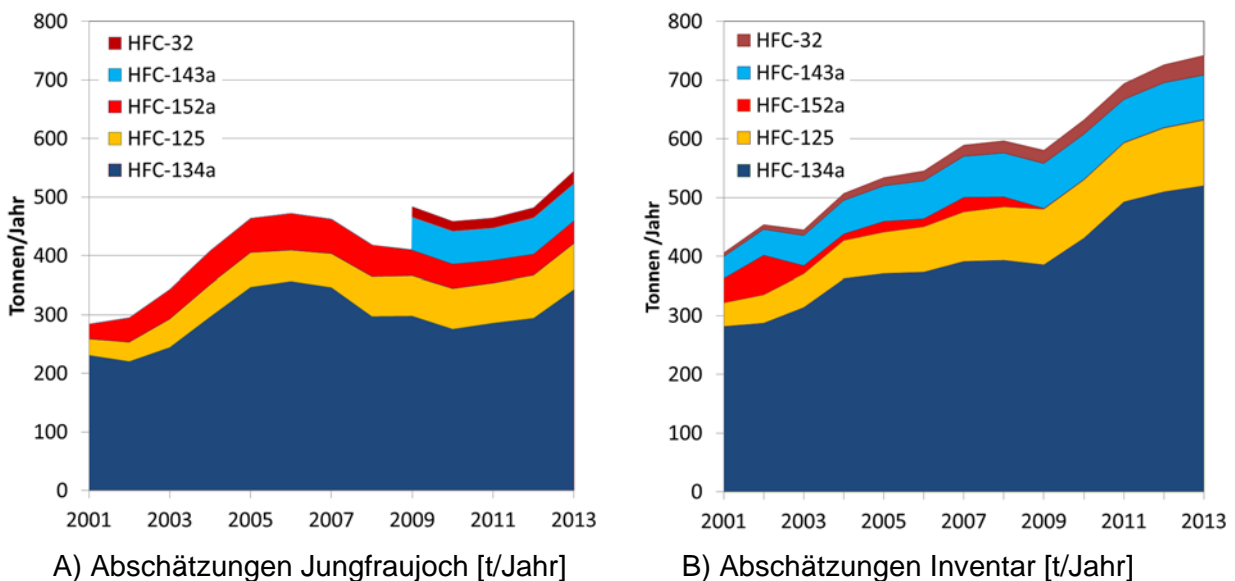


Abb. 24: Vergleich der mit Messungen am Jungfraujoch abgeschätzten schweizerischen HFKW-Emissionen (A) (arithmetisches Mittel über 3 Jahre) mit den Zahlen des Inventars (B)

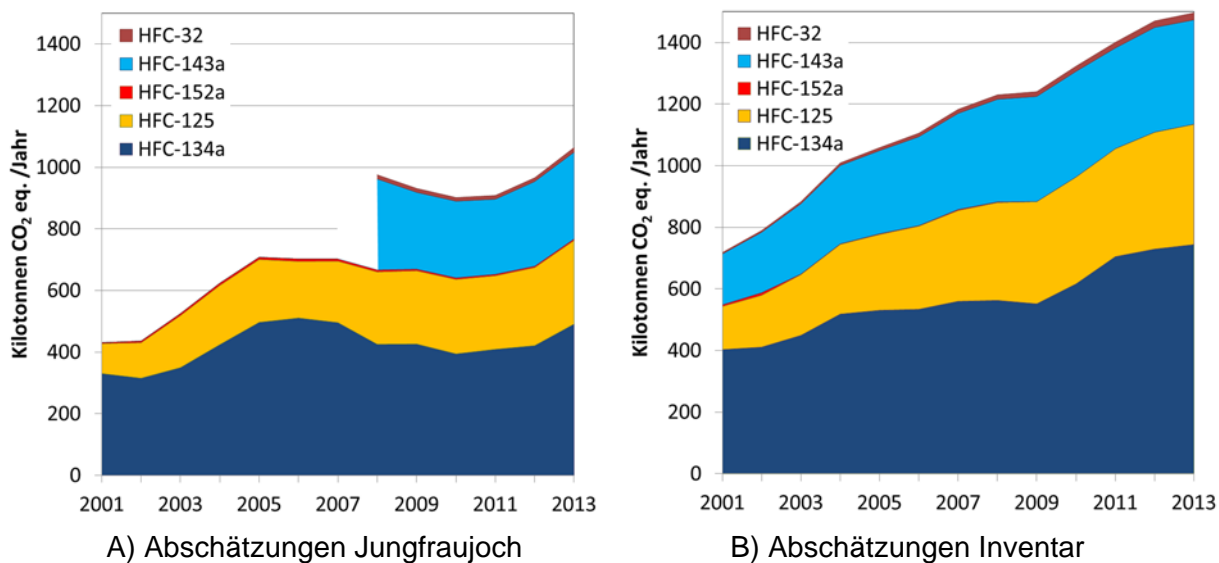


Abb. 25: Vergleich der mit Messungen am Jungfrauoch abgeschätzten schweizerischen HFKW-Emissionen (auf CO₂-Äquivalente bezogen, Referenz: 100 Jahre, GWPs aus IPCC 2014), arithmetisches Mittel über 3 Jahre A) mit den Zahlen des Inventars (B).

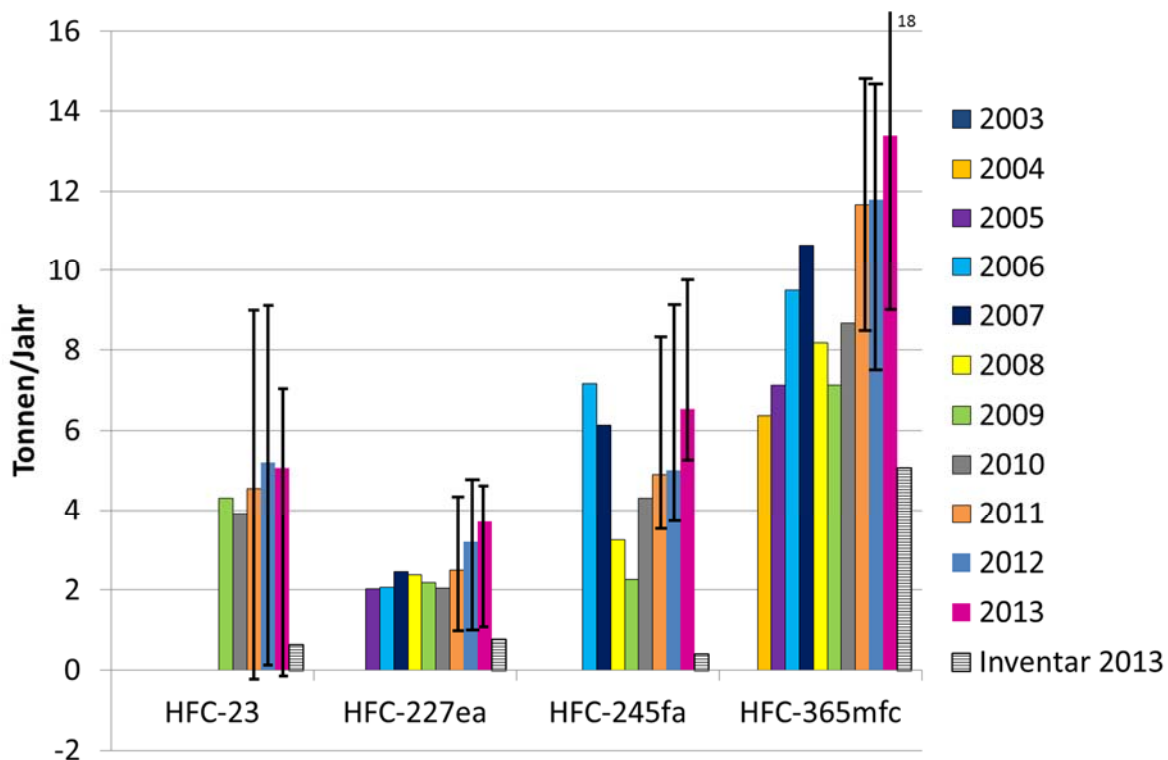


Abb. 26: Mit Messungen auf dem Jungfrauoch abgeschätzte Schweizer Emissionen von verschiedenen HFKWs (als arithmetisches Mittel über 3 Jahre). Zusätzlich sind ab 2011 die 25%/75%-Quartile angegeben und die im Inventar 2013 abgeschätzten Emissionen gezeigt.

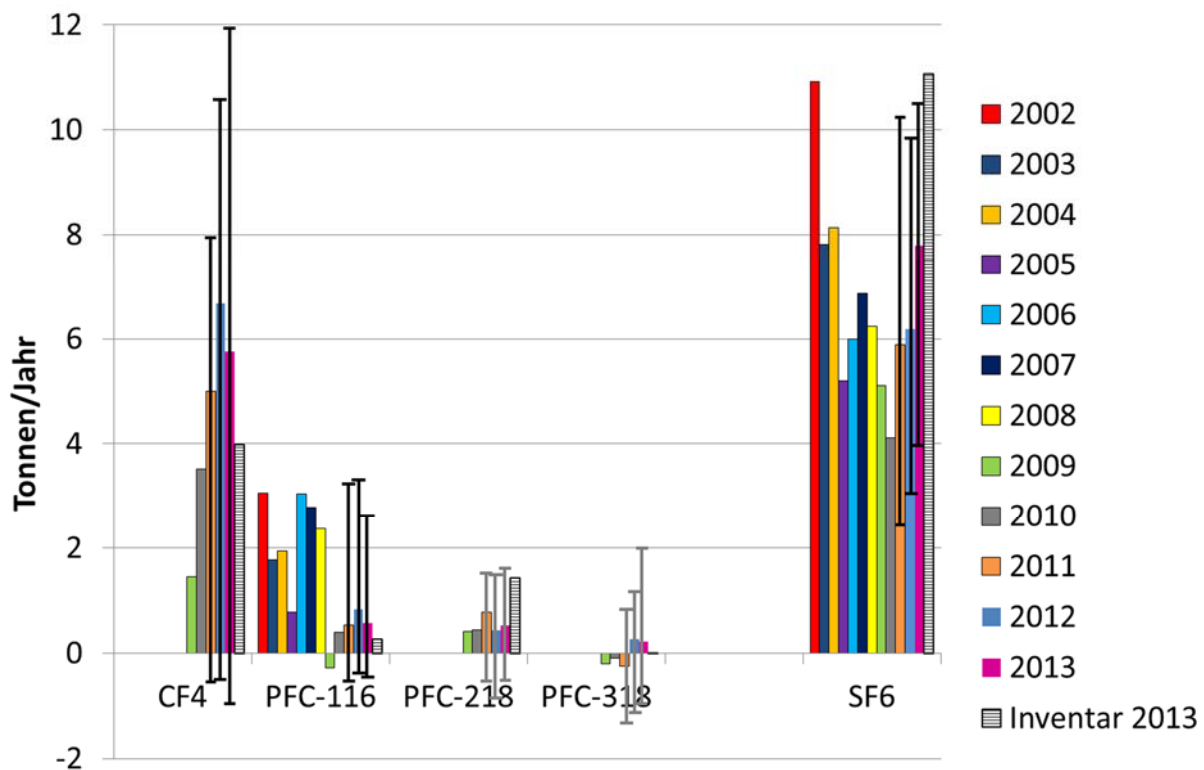


Abb. 27: Mit Messungen auf dem Jungfrauoch abgeschätzte Schweizer Emissionen von verschiedenen perfluorierten Verbindungen (als arithmetisches Mittel über 3 Jahre). Zusätzlich sind ab 2011 die 25%/75%-Quartile angegeben und die im Inventar 2013 abgeschätzten Emissionen gezeigt.

4.1.2 Ozonerstörende, im Montreal-Protokoll reglementierte Verbindungen

Bis zum Inkrafttreten des Montreal Protokolls waren FCKW-11 und FCKW-12 die am meisten eingesetzten FCKWs. Die Emissionsabschätzungen für diese beiden Substanzen gestalten sich schwierig, da die Schweizer Emissionen bei den Messungen auf dem Jungfrauoch nur eine minimale Erhöhung über der grossen globalen Hintergrundkonzentration bewirken. Deshalb weisen die Emissionsabschätzungen eine grosse Variabilität zwischen den Jahren auf (Abb. 28). Für das Jahr 2013 wurde bei beiden Substanzen, welche immer noch aus alten Kühlanlagen und Schaumstoffen emittiert werden, eine Reduktion der Emissionen beobachtet. Die Abnahme war besonders für FCKW-12 erheblich. Die tieferen Emissionen sind konsistent mit den in den Jahren zuvor auch schon sinkenden Emissionen. Bei HFCKW-141b sind die Schweizer Emissionen nach dessen vollständigem Verbot im Jahr 2003 weiter rückläufig. Dies trifft auch für das als Lösemittel eingesetzte 1,1,1-Trichlorethan zu, dessen Schweizer Emission sich bei unter 10 t/Jahr stabilisiert haben.

In Abb. 29 sind die Schweizer Emissionen der bromierten ozonabbauenden Substanzen dargestellt. Für die Halone H-1211 und H-1301 zeigen sich unterschiedliche Tendenzen. Während für H-1211 noch kleine aber konstante Emissionen von einigen Tonnen/Jahr aus der Schweiz abgeschätzt werden, scheinen keine bedeutsamen Quellen von H-1301 mehr vor-

handen zu sein. Die Schweizer Methylbromid (CH_3Br) Emissionen betragen in den letzten Jahren ungefähr 5 t/a nachdem in den Jahren zuvor eine kontinuierliche Abnahme stattgefunden hatte.

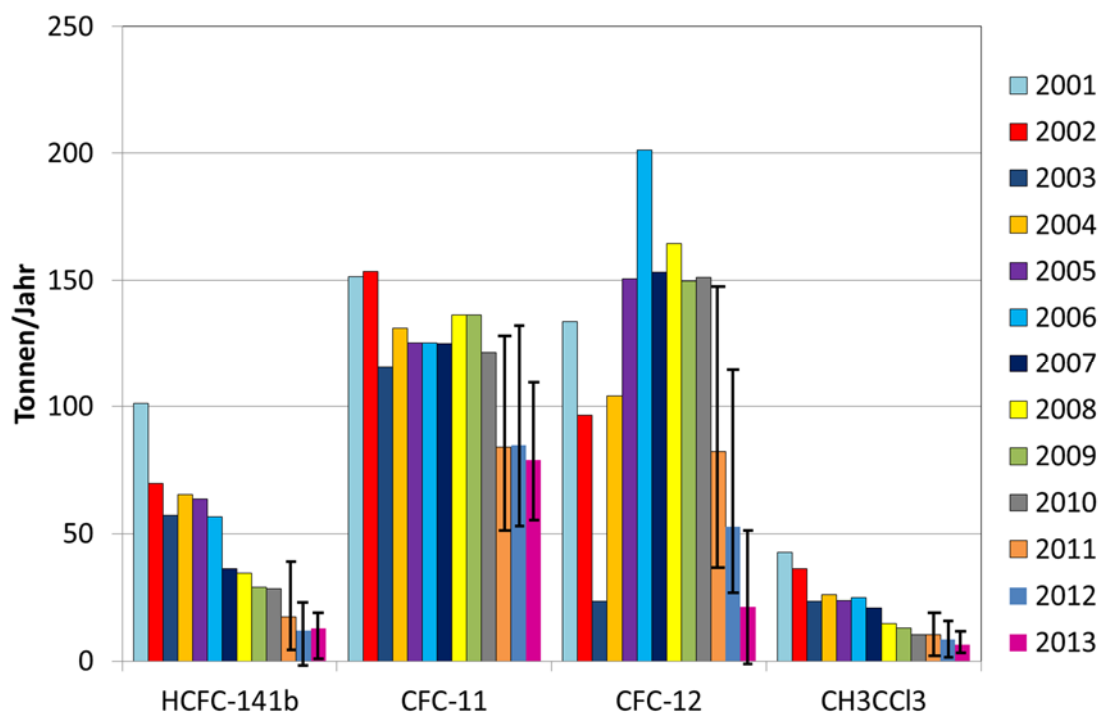


Abb. 28: Mit Messungen auf dem Jungfraujoch abgeschätzte Schweizer Emissionen von ozonzerstörenden chlorierten Substanzen, welche durch das Montreal-Protokoll reguliert sind (als arithmetisches Mittel über 3 Jahre). Zusätzlich sind ab 2011 die 25%/75%-Quartile angegeben.

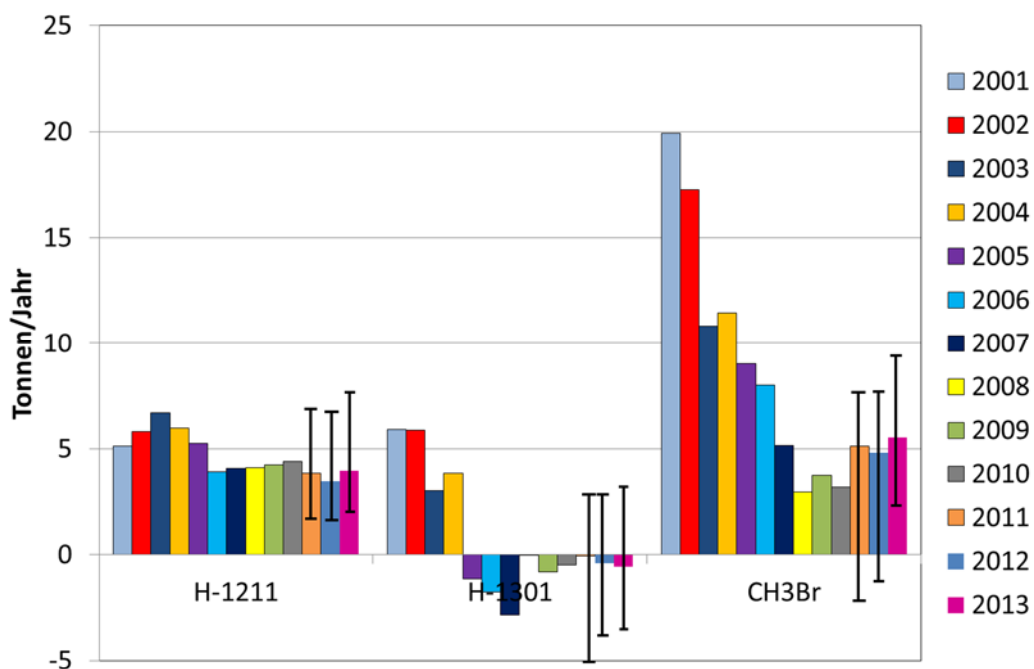


Abb. 29: Mit Messungen auf dem Jungfraujoch abgeschätzte Schweizer Emissionen von ozonzerstörenden bromierten Substanzen, welche durch das Montreal-Protokoll reguliert sind (als arithmetisches Mittel über 3 Jahre). Zusätzlich sind ab 2011 die 25%/75%-Quartile angegeben. Chlorierte Lösemittel

Bei den chlorierten Lösemitteln sind die abgeschätzten Schweizer Emissionen dominiert von Methylenchlorid (CH_2Cl_2) (Abb. 30). Diese Substanzen haben relativ kurze atmosphärische Lebensdauern von Wochen bis Monaten. Trotzdem gelangt ein Teil davon bis in die Stratosphäre – sie sind jedoch im Montreal Protokoll nicht verboten. Trotzdem sind die Emissionen aller chlorierten Lösemittel (mit Ausnahme des Chloroforms) kontinuierlich am Sinken

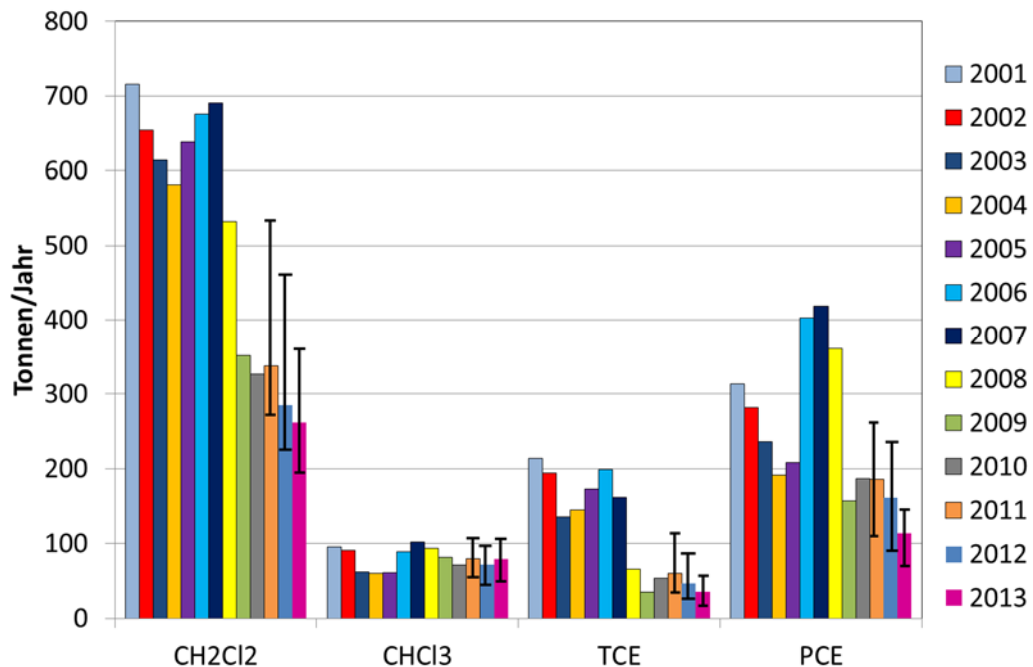


Abb. 30: Mit Messungen auf dem Jungfraujoch abgeschätzte Schweizer Emissionen von chlorierten Lösemitteln (als arithmetisches Mittel über 3 Jahre). Zusätzlich sind ab 2011 die 25%/75%-Quartile angegeben.

4.1.3 Zusammenfassende Klimawirksamkeit der Schweizer Emissionen

In Abb. 31 sind alle auf dem Jungfraujoch gemessenen halogenierten Klimagase relativ zu ihrem Einfluss auf die Erwärmung des Klimas dargestellt. Dabei wurden die absoluten vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen mit den global warming potentials (GWPs) aus dem 4 assessment report verrechnet. Während die im Kyoto Protokoll aufgeführten fluorierten Gase 2013 einen relativen Anteil von 62% erreichen, sind die bereits im Montreal Protokoll verbotenen chlorierten und bromierten Substanzen immer noch für ca. 38% zuständig. Während der grösste Anteil bei den HFKWs durch das vor allem aus mobilen Kühlanlagen entweichende HFKW-134a verursacht wird, stellen bei den ozonabbauenden Stoffen (ODSs: ozone depleting substances) FCKW-11 aus verbauten Schaumstoffen und FCKW-12 aus alten Kühlanlagen die grösste Quelle dar.

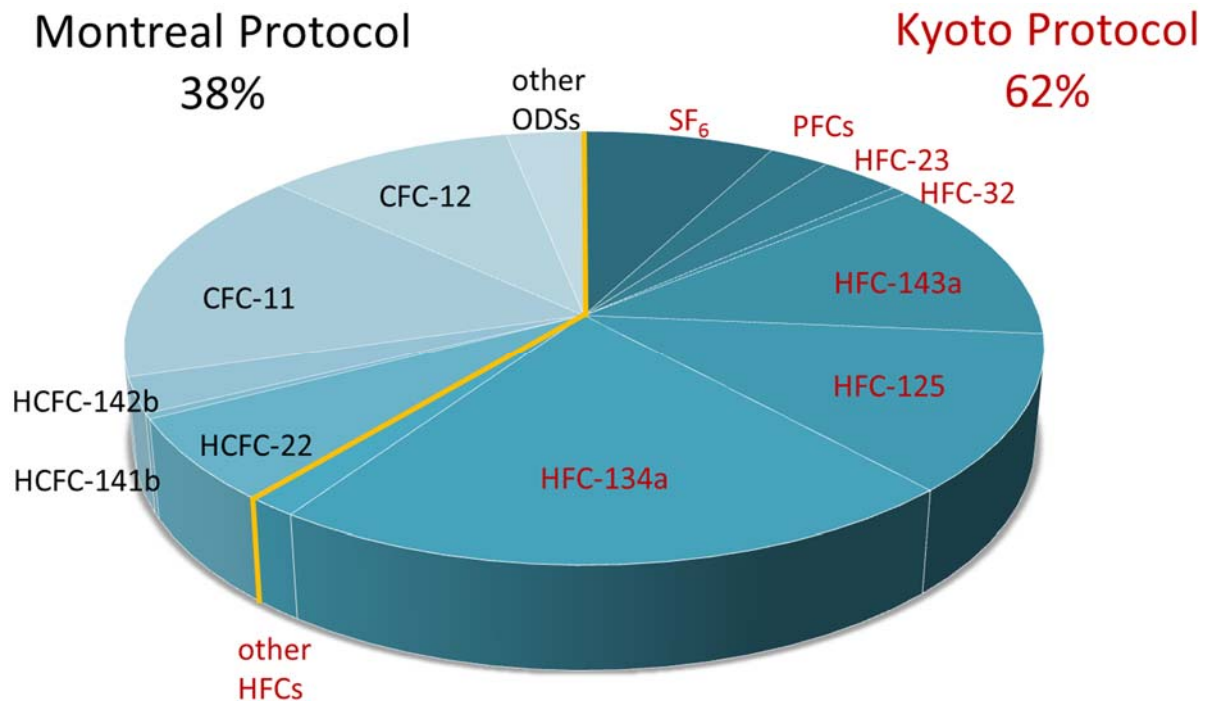


Abb. 31: Summe der klimarelevanten Schweizer Emissionen (als CO₂-Äquivalente) von halogenierten Verbindungen, welche entweder im Montreal Protokoll oder im Kyoto Protokoll aufgeführt werden.

4.2 Abschätzung von europäischen Quellen

4.2.1 Methode zur Bestimmung der europäischen Quellgebiete

In HALCLIM5 wurde eine verbesserte Methode zur räumlichen Zuordnung der europäischen Quellen eingeführt, die nicht mehr auf Trajektorien sondern auf Simulationen mit dem Lagrange'schen Partikeldispersionsmodell (LPDM) FLEXPART basiert. FLEXPART berücksichtigt neben dem advektiven auch den turbulenten und konvektiven Transport und liefert dadurch genauere Informationen als Trajektorien zur Herkunft einer Luftmasse. Diese Information wird in Form sogenannter Footprints geliefert, welche ähnlich der in HALCLIM4 verwendeten Trajektorien-Statistikmethode mit den gemessenen Konzentrationen verknüpft werden können, um daraus Karten der Herkunft der Spurengase zu erstellen. Die Karten werden zwar neu in Einheiten von Emissionen erstellt [$\text{kg km}^{-2} \text{ Jahr}^{-1}$], sollten aber weiterhin nur qualitativ interpretiert werden. Für quantitative Aussagen ist eine aufwändigere inverse Emissionsschätzung wie in Brunner et al. (2012) beschrieben notwendig, welche bei der Berechnung der Emissionen die Fehler der Messungen, des Modells und der *a priori* Emissionsfelder angemessen berücksichtigt.

Die Berechnung der Karten erfolgt in zwei Schritten: Zunächst wird jeder Messung zu einem Zeitpunkt k eine Emissionsrate \dot{q}_k [$\text{kg km}^{-2} \text{ Jahr}^{-1}$] zugewiesen, welche dem mittleren Fluss innerhalb des Footprints entspricht, der nötig ist, um die über Hintergrund gemessene Konzentration zu erklären. Diese Rate berechnet sich als

$$\dot{q}_k = \frac{M_s}{M_d} \cdot \frac{\chi_k \cdot h}{\sum_{ij} \left(\frac{\tau_{ij}}{\rho_{ij}} \right)_k}$$

wobei χ_k das zur Zeit k gemessene Mischungsverhältnis über Hintergrund und $(\tau_{ij}/\rho_{ij})_k$ den dazugehörigen Footprint bezeichnet (Aufenthaltszeit τ_{ij} in Gitterzelle mit räumlichen Indizes i, j dividiert durch die Dichte trockener Luft ρ_{ij}). Weiter ist h die Samplinghöhe über Grund, für welche die Aufenthaltszeit berechnet wurde. Standardmässig ist diese auf 100 m gesetzt. M_s ist die Molmasse der gemessenen Substanz, M_d diejenige trockener Luft.

Nachdem allen Messungen eine Emissionsrate zugewiesen wurde, wird das räumliche Feld \dot{Q}_{ij} der mittleren Emissionsraten berechnet als

$$\dot{Q}_{ij} = \frac{\sum_k \dot{q}_k \left(\frac{\tau_{ij}}{\rho_{ij}} \right)_k}{\sum_k \left(\frac{\tau_{ij}}{\rho_{ij}} \right)_k}$$

Diese Formel entspricht dem Mittel aller Raten \dot{q}_k gewichtet mit den jeweiligen Footprints. Die Methode erlaubt es, Messungen (und Footprints) mehrerer Stationen zu kombinieren. Im letzten Jahresbericht wurde eine Karte basierend auf Jungfraujoch-Messungen einer Karte gegenübergestellt, in der sowohl Jungfraujoch als auch Mace Head berücksichtigt wurden.

4.2.2 Abschätzung europäischer Quellgebiete

Die mit der oben beschriebenen Methode abgeschätzten Quellregionen sind für die seit 2000 gemessenen Substanzen in den Abb. 32 und 33 als 4-Jahresmittel (2003-2006, 2007-2010, und 2011-2014) dargestellt. Abb. 34 und 35 zeigen die entsprechenden Resultate für die erst seit der Einführung der Medusa in 2008 in genügender Genauigkeit gemessenen Substanzen. Für sämtliche Karten wurden sowohl Messungen von Jungfraujoch als auch von Mace Head verwendet. Einzige Ausnahme ist die Substanz CH₃Br, bei der starke lokale Quellen die Verwendung der Station Mace Head verunmöglichen. Wie bereits im letzten Bericht erwähnt, dürften die hohen Werte entlang der nördlichen Atlantikküste Frankreichs (zu sehen etwa bei HFKW-134a) ein Artefakt der Methode sein, da die Station Mace Head Emissionen aus dieser Region nur ungenügend von Emissionen aus Grossbritannien unterscheiden kann. Ähnlich kritisch zu betrachten sind die Resultate über der iberischen Halbinsel, da Luftmassen aus dieser Region auf ihrem Transport zum Jungfraujoch meist die Poebene überqueren, sodass Quellen in Spanien/Portugal nur schwer von Quellen in Norditalien zu trennen sind.

Obwohl die Karten nur qualitativen Charakter besitzen, liefern sie interessante Einsichten in die grobe Verteilung der Quellen innerhalb Europas sowie ihrer Entwicklung über die Jahre. Bei HFKW-134a zeigt sich eine über die 12 Jahre nur wenig variierende Verteilung, was auf die weitverbreiteten diffusen Quellen aus Autoklimaanlagen und stationären Klimaanlagen zurückzuführen sein dürfte. Wichtige Quellregionen sind die dicht besiedelten Gebiete Europas wie Westdeutschland, Benelux, Grossbritannien und Norditalien. Emissionen in Grossbritannien scheinen über die Jahre deutlich zugenommen zu haben.

HFKW-125, welches vor allem in Kühlmischungen eingesetzt wird, zeigt eine ähnliche Verteilung wie HFKW-134a, hat sich über die Jahre aber viel stärker verändert. So sind in den letzten Jahren starke Zunahmen in Italien, Spanien und Grossbritannien zu erkennen, aber auch in anderen Regionen zeigen die Quellen einen markanten Anstieg.

Emissionen des Schäumungsmittels HFKW-152a sind nördlich der Alpen weitgehend verschwunden und konzentrieren sich heute auf Norditalien und eventuell die Balkanregion. Die höchsten Emissionen wurden in Italien in der Periode 2007-2010 verzeichnet, sind seither aber deutlich zurückgegangen. Das italienische Inventar führt für diese Substanz noch immer keine Werte auf.

Die als Ersatz für das verbotene HFCKW-141b zur Schaumstoffherstellung eingesetzten HFKWs-365mfc und HFKW-245fa zeigen sehr unterschiedliche räumliche Muster. Während sich HFKW-245fa weitgehend auf Norditalien konzentriert und ansonsten nur noch in den Benelux-Ländern und Grossbritannien etwas in Erscheinung tritt, konzentrieren sich die Emissionen von HFKW-365mfc stärker auf Nordwesteuropa, insbesondere Frankreich und Grossbritannien. Direkte Emissionen aus der Produktionsstätte von HFKW-365mfc in Tavaux dürften

in der Vergangenheit einen wichtigen Beitrag zu den Emissionen Frankreichs geleistet haben. In den letzten Jahren (2011-2014) werden Emissionen aus dieser Fabrik jedoch zunehmend durch Emissionen aus einer unscharf definierten Region überlagert, die sich von Westdeutschland bis Frankreich erstreckt. Deutlich erkennbare wenn auch geringere Quellen finden sich auch in Norditalien.

Für das in Europa seit 2003 verbotene HFCKW-141b finden sich in den letzten Jahren praktisch keine Quellen mehr, was auf eine gute Einhaltung des Montreal-Protokolls in Europa hinweist. Eine geringe Menge der Substanz wurde in den letzten vier Jahren noch über Frankreich und eventuell Südengland emittiert.

Ebenfalls massiv abgenommen haben in Europa die Quellen des im Montreal-Protokoll in den Industrieländern verbotenen Begasungsmittels CH_3Br . Wegen der Kontamination durch lokale natürliche Quellen wurden bei dieser Substanz die Messungen in Mace Head nicht berücksichtigt. Bis Mitte der 2000er Jahre wurde CH_3Br vor allem in den südlichen Ländern Italien und Spanien eingesetzt. Seit 2007 werden am Jungfraujoch aber praktisch keine Verschmutzungsereignisse mehr registriert. Die starke Reduktion der Emissionen zeigt deutlich, dass in der Vergangenheit zumindest im Mittelmeerraum die natürlichen Quellen gegenüber den anthropogenen vernachlässigbar waren.

Bei den nicht verbotenen aber auch potentiell ozonabbauenden chlorierten Lösungsmitteln CH_2Cl_2 und C_2Cl_4 haben sich die Quellen über die Jahre deutlich verändert. Bei beiden Substanzen zeigt sich über die Jahre ein deutlicher Rückgang der gesamteuropäischen Emissionen. Bei CH_2Cl_2 scheinen heute die verbleibenden Emissionen hauptsächlich aus Norditalien und Grossbritannien zu stammen. Bei C_2Cl_4 ist ein starker Rückgang in den Ländern nördlich der Alpen sowie in Spanien zu erkennen, während die italienischen Emissionen mehr oder weniger konstant geblieben sind.

In den Abb. 34 und 35 sind für die Jahre 2008-2010 und 2011-2014 die Verteilungen der europäischen Quellen von Substanzen abgeschätzt, welche erst seit 2008 mit der Medusa in einer genügenden Qualität gemessen werden. HFCKW-23 wird hauptsächlich als Nebenprodukt bei der Produktion von HFCKW-22 emittiert. Die dominante Quelle in Norditalien ist eine Fabrik zur Herstellung von HFCKW-22. Die Diskrepanz zwischen den von Italien rapportierten Werten und Abschätzungen basierend auf Jungfraujochmessungen wurden in der Publikation von Keller et al. (2011b) ausführlich behandelt. Im 2014 Emissionsinventar Italiens sind die Gesamtemissionen zwar gegenüber früheren Berichten deutlich angehoben worden (um ca. Faktor 3-4), aber der Produktion von HCFC-22 werden weiterhin nur vernachlässigbare Emissionen zugewiesen.

HFCKW-143a wird praktisch ausschliesslich in Kühlmittelmischungen eingesetzt. Es scheint in ganz Europa eingesetzt zu werden und zeigt eine ähnliche Verteilung wie die Substanzen

HFKW-125 und HFKW-134a. Für das sehr langlebige SF₆ (aus elektrischen Hochspannungsschaltanlagen und Metallherstellung) liegen die grössten Quellen in Deutschland, in den letzten Jahren aber vermehrt auch in Norditalien. Das ebenfalls langlebige PFKW-218 (Elektroindustrie) scheint hauptsächlich aus weiter entfernten Quellen zu stammen, hauptsächlich aus Grossbritannien. Grosse Quellen gibt es möglicherweise aber auch in Norddeutschland oder den skandinavischen Ländern. Bei SO₂F₂, welches in gewissen Anwendungsbereichen als Ersatz von CH₃Br eingesetzt wird, sind die Emissionen auf zeitlich stark begrenzte Ereignisse konzentriert, die bisher vor allem in Deutschland, Frankreich und Spanien auftraten. Aufgrund der seltenen Ereignisse ist ein klares räumliches Muster bisher nicht zu erkennen.

Die Quellen der verbotenen FCKW-11 und -12 sind relativ gleichmässig verteilt, was auf diffuse Emissionen von langlebigen Produkten wie Schaumstoffen und bestehenden Kühlanlagen hinweist. Zwischen 2008-2010 und 2011-2014 sind die Emissionen von FCKW-12 stark zurückgegangen, während bei FCKW-11 nur in südlichen Ländern ein deutlicher Rückgang verzeichnet wurde, nicht aber in der Benelux-Region. H-1211, das ein hohes Ozonzerstörungspotential besitzt und nur noch für wenige Anwendungen zugelassen ist, insbesondere als Löschmittel in Flugzeugen, scheint überwiegend in Italien und vor allem Grossbritannien emittiert zu werden.

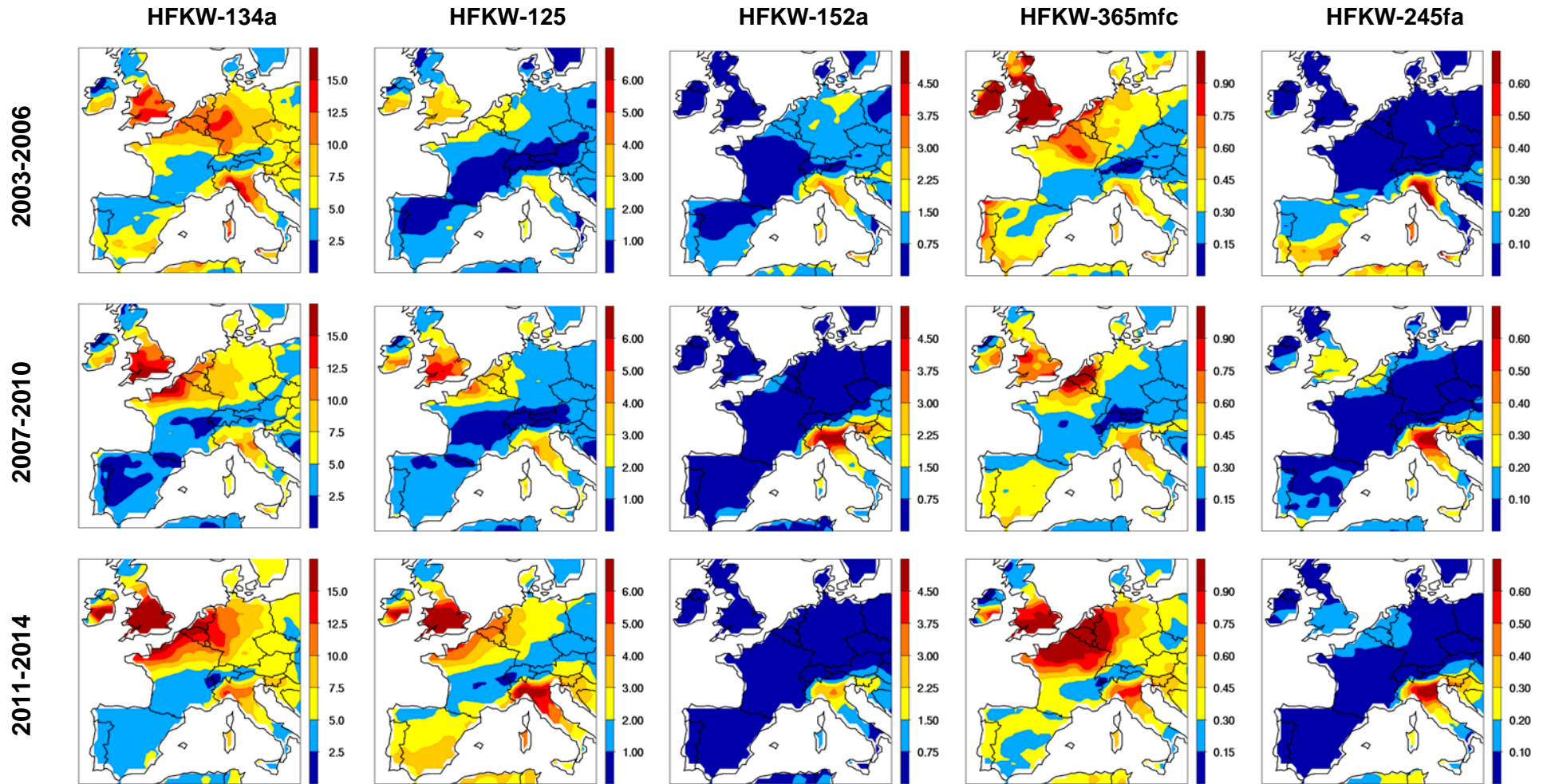


Abb. 32: Potentielle europäische Quellregionen von HFKWs-134a, -125, -152a, -365mfc und -245fa. Die Werte bezeichnen Emissionsraten in Einheiten von $\text{kg km}^{-2} \text{Jahr}^{-1}$. Die Bilder dienen nur zur qualitativen Darstellung potentieller Quellregionen. Die Unsicherheiten dieser Schätzungen nehmen mit zunehmender Distanz von den Stationen Jungfraujoch und Mace Head zu. Entsprechend vorsichtig sollten z.B. Resultate für Spanien interpretiert werden.

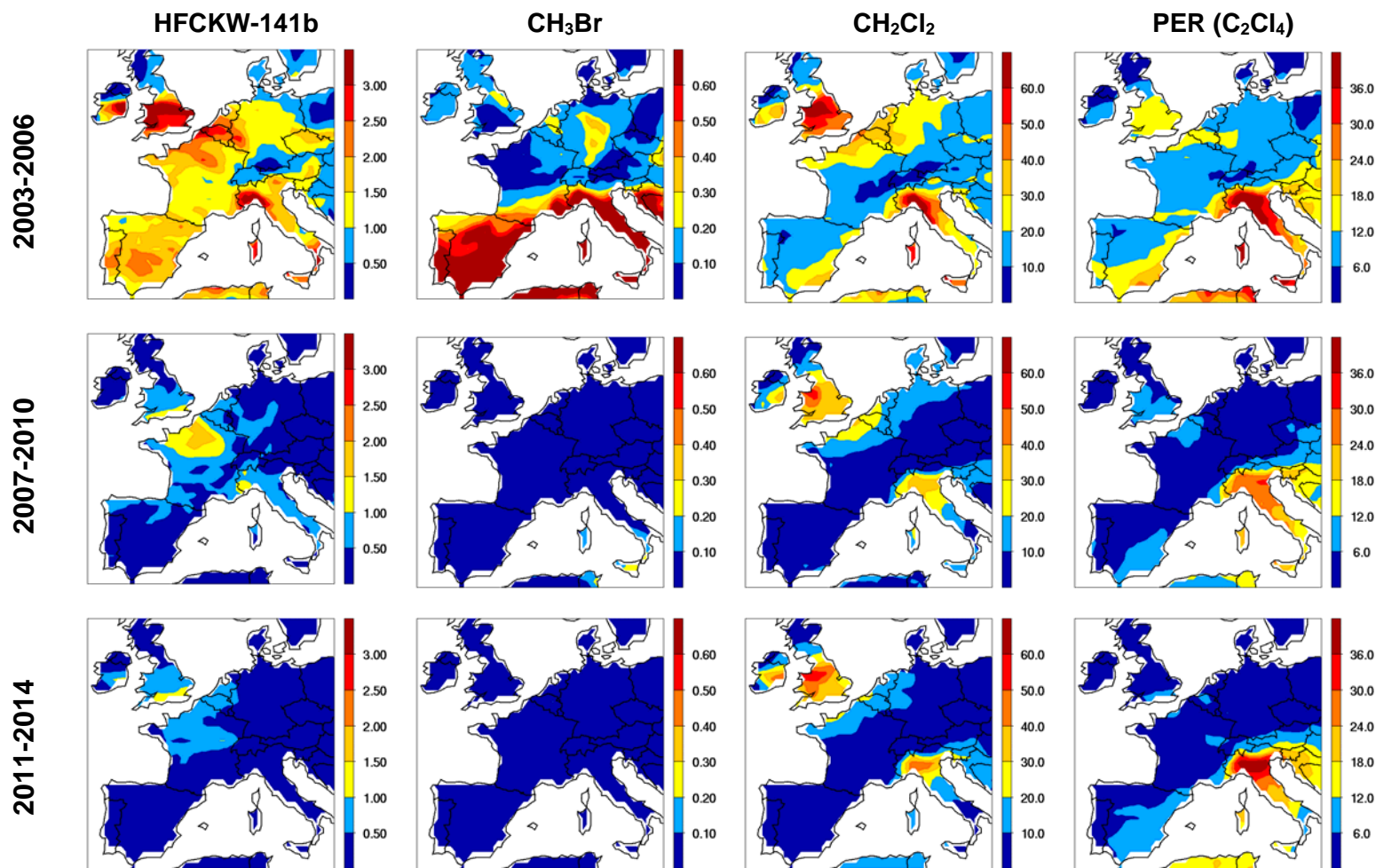


Abb. 33: Potentielle europäische Quellregionen von HFCKW-141b, CH₃Br (nur Jungfrauoch), und der Lösemittel CH₂Cl₂ und C₂Cl₄. Die Werte bezeichnen Emissionsraten in Einheiten von kg km⁻² Jahr⁻¹. Die Bilder dienen nur zur qualitativen Darstellung potentieller Quellregionen. Die Unsicherheiten dieser Schätzungen nehmen mit zunehmender Distanz von den Messstationen Jungfrauoch und Mace Head zu. Für CH₃Br wurden wegen der lokalen Kontamination in Mace Head nur Messungen am Jungfrauoch verwendet.

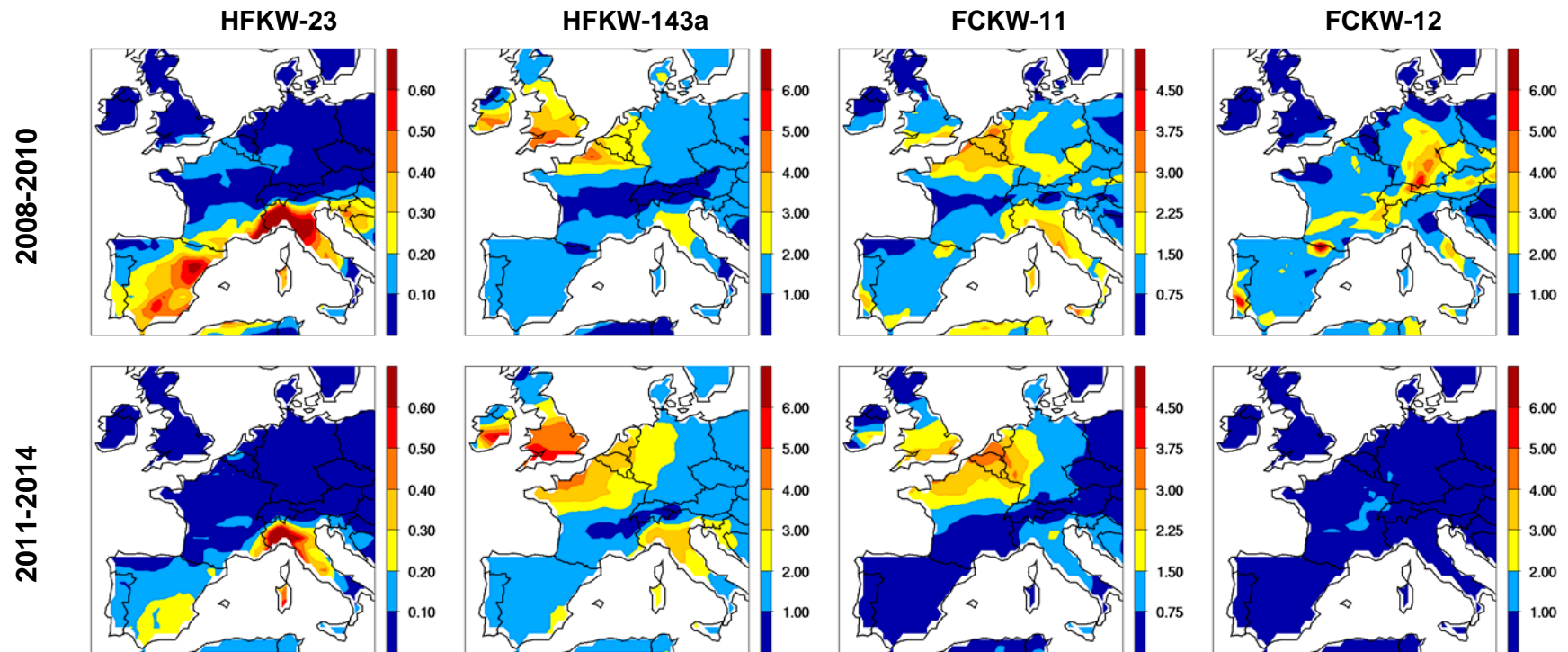


Abb. 34: Potentielle europäische Quellregionen (Mittelwerte 2008-2010 und 2010-2014) von wichtigen ab 2008 entweder neu gemessenen Substanzen oder Substanzen, bei welchen die Messgenauigkeit ab 2008 verbessert werden konnte. Die Werte bezeichnen Emissionsraten in Einheiten von $\text{kg km}^{-2} \text{Jahr}^{-1}$. Die Bilder dienen nur zur qualitativen Darstellung potentieller Quellregionen. Die Unsicherheiten dieser Schätzungen nehmen mit zunehmender Distanz von den Messstationen Jungfraujoch und Mace Head zu. Entsprechend vorsichtig sollten z.B. Resultate für Spanien interpretiert werden.

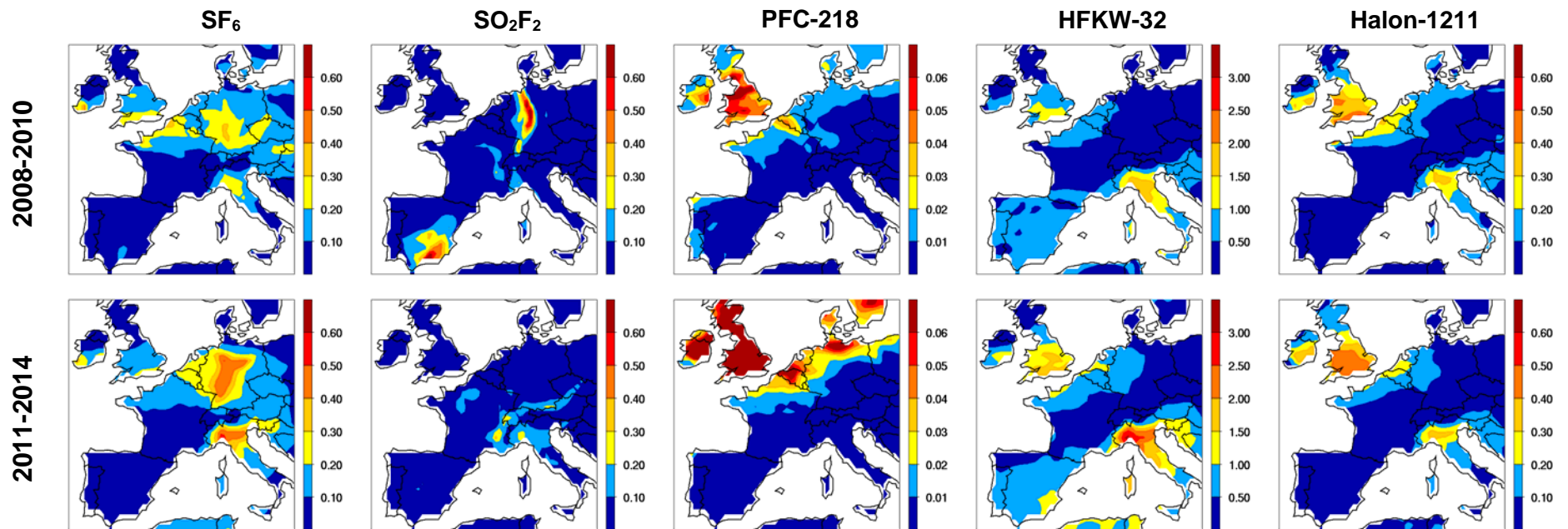


Abb.35: Potentielle europäische Quellregionen (Mittelwerte 2008-2010 und 2010-2014) von wichtigen ab 2008 entweder neu gemessenen Substanzen oder Substanzen, bei welchen die Messgenauigkeit ab 2008 verbessert werden konnte. Die Werte bezeichnen Emissionsraten in Einheiten von $\text{kg km}^{-2} \text{Jahr}^{-1}$. Die Bilder dienen nur zur qualitativen Darstellung potentieller Quellregionen. Die Unsicherheiten dieser Schätzungen nehmen mit zunehmender Distanz von den Messstationen Jungfraujoch und Mace Head zu. Entsprechend vorsichtig sollten z.B. Resultate für Spanien interpretiert werden.

5 Zusätzliche Treibhausgas – Messungen

5.1 Kontinuierliche Messungen von Methan (CH₄), Lachgas (N₂O) und Kohlendioxid (CO₂)

Nebst den halogenierten Verbindungen werden auf dem Jungfraujoch seit Februar 2005 auch 2 weitere Treibhausgase, Methan (CH₄) und Lachgas (N₂O), von der Empa gemessen. Ursprünglich sind die Beobachtungen quasi-kontinuierlich mit einem Gas-Chromatographen (GC-FID/ECD) und periodischen Analysen eines Luftvolumens von 10 Millilitern mit einer Zeitauflösung von 30 min. (seit November 2008 mit einer Zeitauflösung von 24 min.) durchgeführt worden. Im Dezember 2009 wurde zudem ein Infrarotspektrometer („Cavity Ringdown Spectrometer“; CRDS) installiert, welches CH₄-Messungen mit hoher Zeitauflösung (Sekundentakt) und sehr guter Präzision ermöglicht. Aufgrund der besseren Qualität der CH₄-Messungen mit Infrarotspektrometrie werden seit Januar 2010 diese Daten als die primäre CH₄-Datenreihe verwendet. Die geringen Sensitivitätsschwankungen des Laserspektrometers und der sehr geringe Einfluss von Umgebungsfaktoren (wie Labortemperatur oder Luftdruck) auf die Empfindlichkeit des CRDS-basierten Analysators erlauben zudem weniger häufige Kalibrationen. Dies bedeutet einen geringeren Verbrauch von Kalibrationsgasen und somit eine längere Lebenszeit der Referenzgase, was sich wiederum positiv auf die Qualität der langjährigen Zeitreihen auswirkt. Die CH₄-Messungen mittels Gas-Chromatographie werden parallel zu den CRDS-Messungen weiterhin betrieben, um einen mehrjährigen Vergleich der beiden Zeitreihen zu ermöglichen (siehe auch HALCLIM-Bericht 2012) und eine allfällige Inhomogenität der Zeitreihe durch den Instrumentenwechsel zu vermeiden. Zudem erlauben die Parallelmessungen eine weitere Qualitätskontrolle und eine effiziente und schnelle Detektion von Messartefakten.

Bereits in der ersten Hälfte des Jahres 2013 wurde von der Empa ein Laserspektrometer zur schnellen und präzisen Messung von N₂O auf dem Jungfraujoch betrieben, mit dem Ziel auch für Lachgas von der semi-kontinuierlichen Messung mit Gaschromatographie auf eine schnelle und vollkommen kontinuierliche (im Sekundentakt) Messung zu wechseln. Technische Probleme machten nach circa 6 Monaten einen Abbau des Geräts auf dem Jungfraujoch und einen Service beim Hersteller erforderlich. Nach Rückerhalt des Geräts und neuerlichen Tests an der Empa wurde das Gerät Ende 2014 wieder auf dem Jungfraujoch installiert. Die ersten Erfahrungen zeigen, dass die Umbaumaßnahmen am Gerät und eine optimierte Kalibrationsstrategie zu einer deutlich verbesserten Datenqualität führen. Hinsichtlich sowohl Messpräzision als auch Zeitauflösung ist die laserspektrometrische Messung dem Gaschromatographen überlegen. Die Langzeitstabilität und Eignung für den kontinuierlichen mehrjährigen

Einsatz wird derzeit evaluiert. Es ist vorgesehen, mindestens das gesamte Jahr 2015 für Vergleichszwecke zu nutzen. Ein Wechsel auf die N₂O-Bestimmungen mit Laserspektrometrie als primäre N₂O-Messung ist anschliessend angedacht.

Kontinuierliche Kohlendioxid (CO₂)-Messungen auf dem Jungfraujoch werden seit Dezember 2004 vom Institut für Klima- und Umweltphysik (KUP) der Universität Bern durchgeführt. Die Empa hat im Dezember 2009 zusätzlich mit CO₂-Messungen begonnen, da man von der Verfügbarkeit eines CRDS Spektrometers für CH₄ und CO₂ profitieren konnte. Vergleiche der Messreihen zwischen Empa und KUP erfolgen regelmässig bereits seit Beginn der parallelen Messungen und konnten eine gute Übereinstimmung der Messreihen aufzeigen. Eine ausführliche Analyse des Zeitreihenvergleichs der Jahre 2010 bis inklusive 2012 wurde kürzlich publiziert (Schibig et al., 2015). Die gute Konformität der CO₂-Zeitreihen der Uni Bern und der Empa erlaubt auch hier, die CO₂-Messungen mit dem schnellen und präzisen CRDS Instrument in der Zukunft fortzusetzen ohne die Homogenität der langjährigen Zeitreihe zu gefährden.

Abb. 36 zeigt eine Zusammenstellung der CH₄-, N₂O- und CO₂-Messreihen von Anfang 2005 bis Ende 2014. Die CH₄- und CO₂-Daten beziehen sich auf die GAW-Kalibrationsskalen (NOAA04 für CH₄ bzw. NOAA WMO X2007 für CO₂). Für N₂O wurden ursprünglich die Standards von AGAGE verwendet (SIO-98 Skala), seit April 2012 beziehen sich auch diese Daten auf die Referenz des zentralen GAW-Kalibrierlabors (NOAA-2006A). Der Wechsel der Referenzgase hat keine Auswirkungen auf die Homogenität der Zeitreihe, da die beiden Skalen sehr gut übereinstimmen.

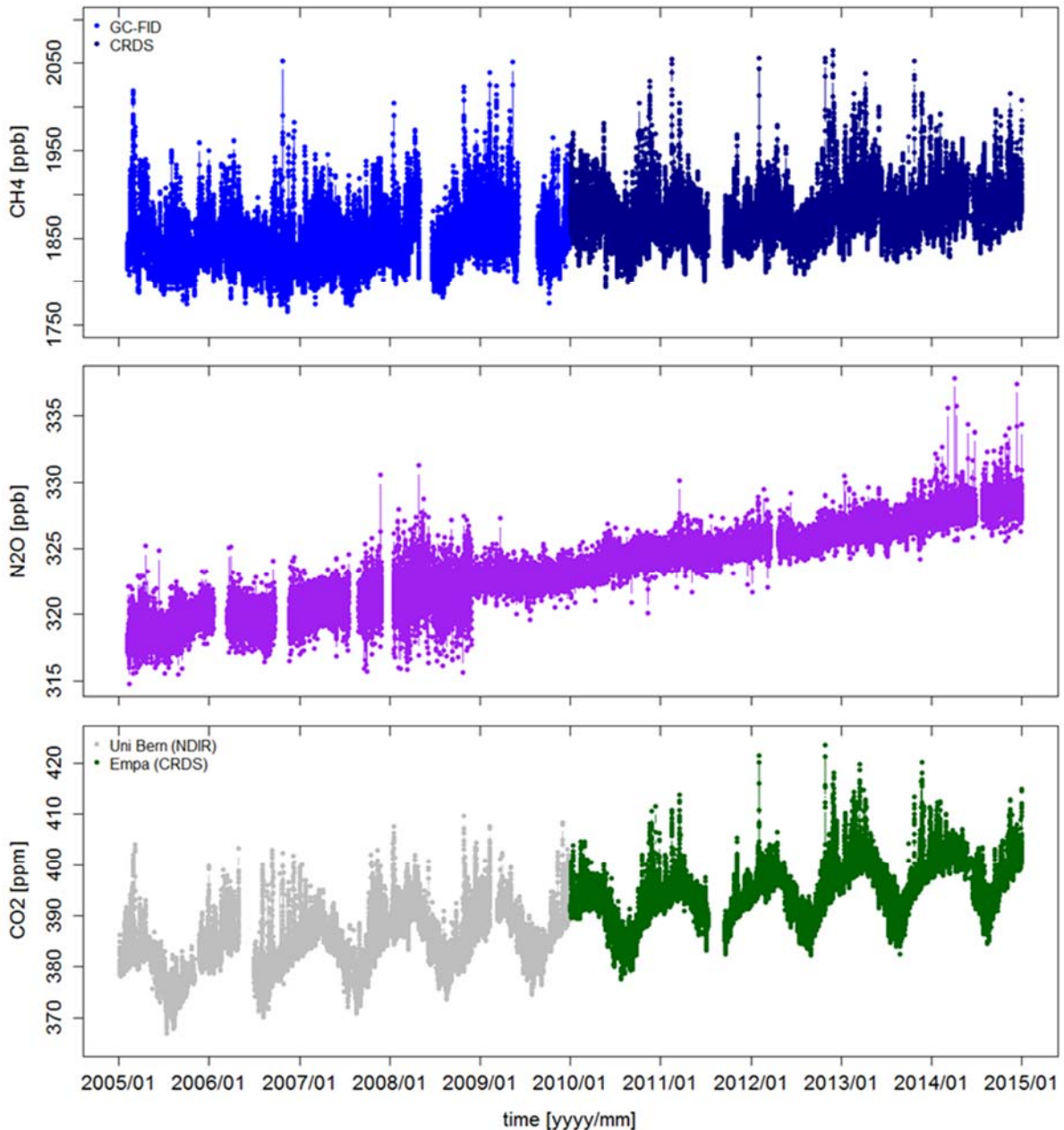


Abb. 36: Zeitreihe der Stundenmittelwerte von CH₄ (oben), N₂O (mitte) und CO₂ (unten) auf dem Jungfraujoch. Für CH₄ wurde ein Wechsel der Messtechnik im Januar 2010 vorgenommen. Für CO₂ wurden die Messungen der Universität Bern ebenfalls im Januar 2010 durch Messungen der Empa ergänzt. Die ursprünglichen Messungen werden zur Qualitätskontrolle weitergeführt.

Die Variabilität der CH₄-Konzentrationen war im letzten Jahr ähnlich ausgeprägt wie in den Jahren zuvor, was auf wenig veränderte Muster in den CH₄-Emissionen in Zentraleuropa hindeutet. Das längerfristige Verhalten der CH₄-Zeitreihe auf dem Jungfraujoch ist in guter Übereinstimmung mit CH₄-Messungen von anderen globalen Hintergrundstationen. Nach einer globalen Stagnation der CH₄-Konzentrationen zu Beginn der 21. Jahrhunderts (circa 2000 bis 2006) – die aufgrund des Beginns der CH₄-Messungen auf dem Jungfraujoch in 2005 nur teilweise beobachtet werden konnte – sind seitdem wieder globale Wachstumsraten um die 6

ppb/Jahr zu verzeichnen (WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2014). Die Messungen auf dem Jungfraujoch weisen zwischen 2010 und 2014 einen positiven Trend von 5.5 ppb/Jahr auf.

Die Resultate für N₂O reihen sich sehr gut in die Messungen der Vorjahre ein. Eine leicht erhöhte Frequenz von kurzfristigen Episoden (d.h. einzelne Stundenmittelwerte) mit erhöhten N₂O-Konzentrationen ist in 2014 beobachtet worden. Die Herkunft dieser Ereignisse ist noch nicht abschliessend untersucht und weder eine Zunahme einzelner anthropogener Punktquellen noch lokale Beeinträchtigungen auf dem Jungfraujoch sind auszuschliessen. Diese Episoden wirken sich jedoch nicht wesentlich auf die Trendbestimmung aus. Wie im letzten Jahr auch beträgt der langjährige (2005 bis 2014) N₂O-Trend auf dem Jungfraujoch weiterhin 1.0 ppb/Jahr. Er bleibt damit weiterhin etwas höher als der mittlere globale Trend über die letzten 10 Jahre (0.82 ppb/Jahr) (WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2014).

Die CO₂-Zeitreihe zeigt zwei wesentliche Phänomene. Einerseits einen sehr ausgeprägten Jahresgang, der vor allem durch die Aufnahme des atmosphärischen CO₂ durch Pflanzen während der Vegetationsperiode im Sommer angetrieben wird. Andererseits verursacht die Verbrennung fossiler Energieträger einen deutlichen positiven CO₂-Trend. Die Wachstumsrate der in Abb. 36 dargestellten kombinierten Zeitreihe zwischen 2005 und 2014 beträgt 1.98 ppm/Jahr und ist damit nur geringfügig kleiner als der global gemittelte Trend der letzten 10 Jahre (2.07 ppm/Jahr; WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2014). Verschmutzungsereignisse durch Luftmassen aus der bodennahen Grenzschicht lassen sich in der Regel nur im Winter beobachten. Im Sommer gehen Bedingungen mit Grenzschichteinfluss in der Regel nicht mit erhöhten CO₂-Konzentrationen einher, da CO₂ gleichzeitig durch die Vegetation aufgenommen wird, was erhöhte CO₂-Konzentrationen verhindert.

In der jüngeren Vergangenheit sind die CH₄ und N₂O-Zeitreihen vor allem in einem grossräumigeren Kontext analysiert worden, d.h. die Messungen sind gemeinsam mit den Resultaten einer Reihe anderer Hintergrundstationen in Europa in zahlreiche Publikationen eingegangen. Beispiele hierfür sind die inverse Modellierung zur Emissionsabschätzung (Thompson et al., 2014; Bergamaschi et al., 2015), die Evaluation von CH₄-Messungen durch Fernerkundung (Sepulveda et al., 2014) und andere Modellevaluationen (Weaver et al., 2014). Die Messungen am Jungfraujoch tragen zu diesen Studien prominent bei, da sie zum Einen Informationen über die Hintergrundbelastung über Zentraleuropa liefern aber zum Anderen auch Signaturen eines grossen Gebiets über Zentraleuropa detektieren können, wenn Luftmassen aus tiefer gelegenen Schichten auf das Jungfraujoch transportiert werden.

5.2 Abschätzung der Schweizer Emissionen von CH₄ und N₂O aus Messungen vom Jungfraujoch

Zusätzlich wurden die CH₄ und N₂O Emissionen aus der Schweiz mit der für die halogenierten Verbindung verwendeten Methode (Kap. 7.4) abgeschätzt (Abb. 37).

Für das Methan (CH₄) wurden dabei Emissionen von knapp 220 kt/Jahr, und für Lachgas (N₂O) von 12.5 kt/a berechnet. Die Werte für CH₄ und N₂O sind tendenziell höher als die vom Inventar berechneten Emissionen. Für diese Substanzen sind jedoch die Spitzenereignisse im Vergleich zu der Hintergrundkonzentration sehr klein (1-2 % über dem Hintergrund). Die Messgenauigkeit konnte mit dem Einsatz der neuen laser-basierten Geräte auf dem Jungfraujoch verbessert werden, weshalb sich die Emissionsabschätzungen für diese Substanzen verbessern dürften. Eine weitere Steigerung der Qualität der Abschätzungen ist durch den Einsatz des verbesserten COSMO Modells der MeteoSchweiz und durch die Kombination mit den im Projekt CarboCount-CH getätigten Messungen (Kapitel 5.3) zu erwarten.

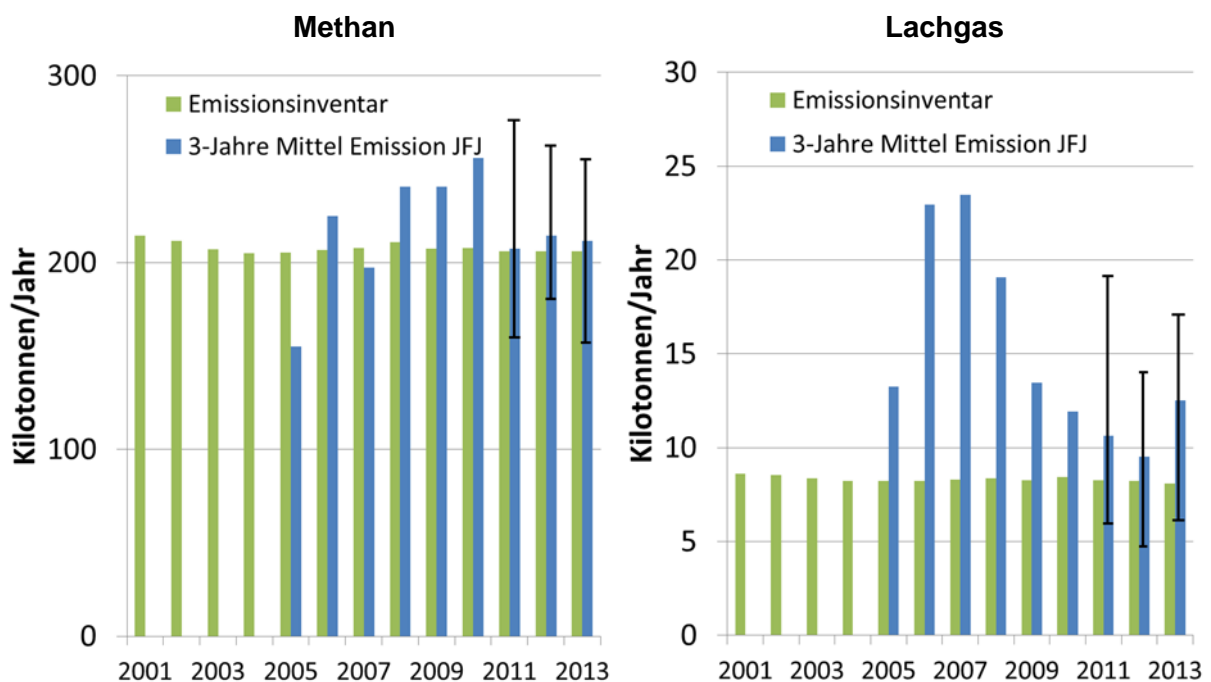


Abb. 37: Vergleich der Abschätzungen der schweizerischen Emissionen von Methan (CH₄) und Lachgas (N₂O). Emissionsinventar bezieht sich auf die im Rahmen des Swiss Greenhouse Gas Inventories für das IPCC gemachten Abschätzungen. JFJ zeigt die aus den Messdaten vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen. Zusätzlich sind ab 2011 die 25%/75%-Quartile angegeben

5.3 Messung und Modellierung von CH₄, CO und CO₂ im CarboCount-CH

Für eine genauere Bilanzierung der Emissionen und natürlichen Flüsse von Methan und Kohlendioxid in der Schweiz wurde im SNF Sinergia Projekt zwischen August 2012 und Februar 2013 ein Messnetz von 4 Stationen aufgebaut. Eine Übersicht über das CarboCount CH Messnetz und weitere Messungen von Treibhausgasen in der Schweiz ist in Abb. 38 dargestellt.

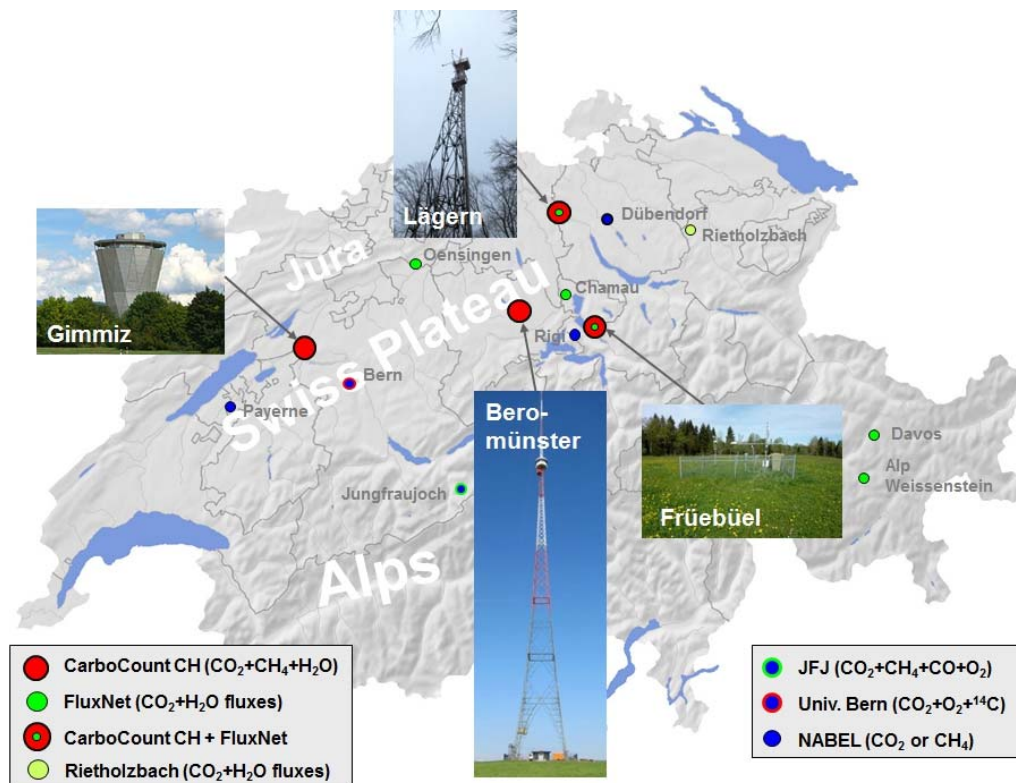


Abb. 38: Übersicht über das Messnetz von CarboCount CH mit den 4 Standorten Lägern-Hochwacht (seit August 2012), Beromünster (November 2012), Fruebüel (November 2012) und Gimmiz (Februar 2013).

Für die Interpretation der Messdaten und für die Bestimmung der Quellen durch inverse Methoden wurde ein umfangreiches Modellsystem entwickelt, das die Modellierung des atmosphärischen Transportes sowohl mit Euler'schen als auch mit Lagrange'schen Ansätzen umfasst, aber auch den Austausch von CO₂ zwischen der Atmosphäre und der Biosphäre beschreibt. Das numerische Wettervorhersagemodell COSMO der MeteoSchweiz ist das zentrale Element des Modellsystems, um das sich die verschiedenen Erweiterungen gruppieren. Die Empa setzt für die Transportmodellierung das von ihr entwickelte Modell FLEXPART-COSMO ein.

Die Methanmessungen aus CarboCount CH wurden in einem durch das BAFU finanzierten Zusatzprojekt detaillierter untersucht. Das Hauptziel des Projektes war eine Abschätzung der Schweizer Methanemissionen mittels inverser Modellierung und damit eine unabhängige

Überprüfung des nationalen Emissionsinventars. Als Ausgangspunkt für die inverse Modellierung diente das detaillierte räumliche Methaninventar für anthropogene und natürliche Emissionen in der Schweiz, das im Rahmen des Projektes MAIOLICA-Synthesis erstellt wurde (Hiller et al. 2014). Die Emissionen dieses Inventars wurden durch den Inversions-Prozess durch die Assimilation der CarboCount CH Messungen optimiert. Insgesamt wurden 32 verschiedene Sensitivätsinversionen durchgeführt bei denen wichtige Parameter und Methoden des Inversionssystems in sinnvollen Grenzen variiert wurden. Als Mittelwert über alle Inversionen wurden mittlere Methan Emissionen von 200 ± 20 Gg yr⁻¹ (1σ Konfidenzintervall) bestimmt. Dieser Wert ist nicht signifikant verschieden von dem der bottom-up Bestimmung aus dem Schweizer Treibhausgasinventars und dem in Abschnitt 5.2 aus Jungfraujochmessungen bestimmten Wert (siehe Abb. 39). Wichtige Unterschiede ergeben sich allerdings für die Unsicherheitsabschätzungen der verschiedenen Werte. Während für die bottom-up Abschätzung mit einer Unsicherheit von 11 % versehen ist (50 % Konfidenzintervall), reduzierte sich diese in der CarboCount CH Abschätzung auf 7.4 % Bei Verwendung der Methode aus Abschnitt 5.2 treten im Vergleich grössere Unsicherheiten von 22 % auf.

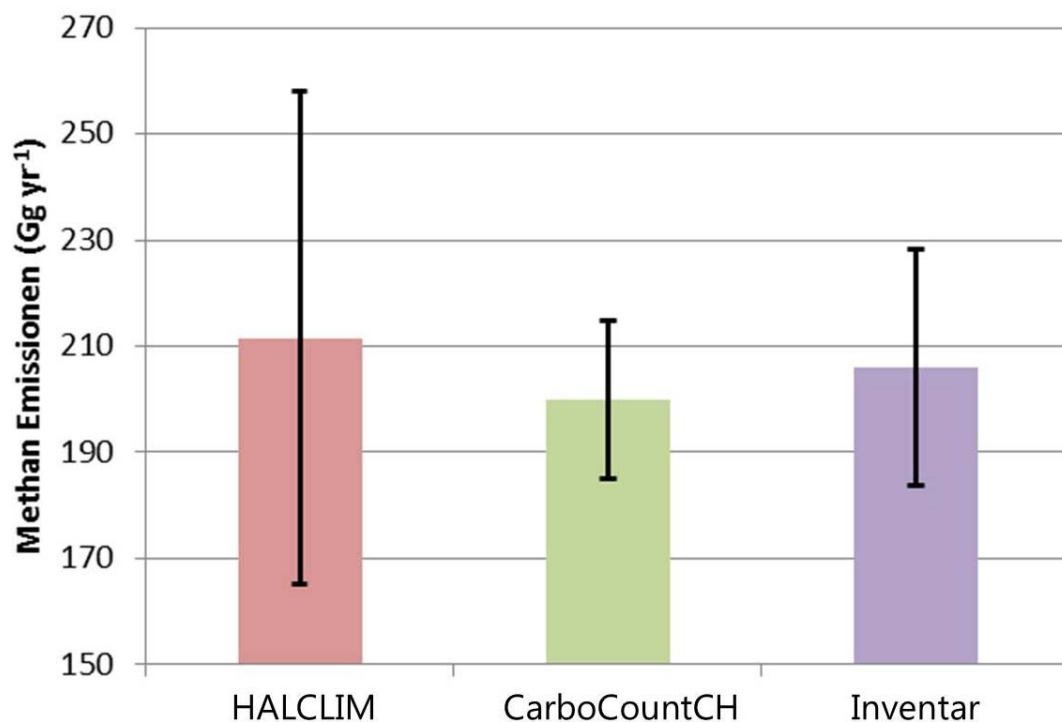


Abb. 39: Schweizer Methanemissionen für das Jahr 2013 bestimmt aus Jungfraujoch Messungen (HALCLIM), den Messungen des CarboCount CH Messnetzes und des Inventars. Die Fehlerbalken geben das 50 % Konfidenzintervall an.

6 Publikationen in HALCLIM-4 (2009-12) & HALCLIM-5 (2013-15)

Die auf dem Jungfraujoch innerhalb des HALCLIM Projektes erstellten Messungen und Analysen wurden in folgenden Publikationen verwendet:

2015

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, *Environmental Science & Technology* doi 10.1021-es505123x, 2015.

Vollmer, M. K., T. S. Rhee, M. Rigby, D. Hofstetter, **M. Hill, F. Schoenenberger, S. Reimann**, Modern inhalation anesthetics: Potent greenhouse gases in the global atmosphere, *Geophys. Res. Lett.* doi 10.1002/2014GL062785, 2015.

Bergamaschi P., M. Corazza, U. Karstens, M. Athanassiadou, R. L. Thompson, I. Pison, A. J. Manning, P. Bousquet, A. Segers, A. T. Vermeulen, G. Janssens-Maenhout, M. Schmidt, M. Ramonet, F. Meinhardt, T. Aalto, L. Haszpra, J. Moncrieff, M. E. Popa, D. Lowry, **M. Steinbacher**, A. Jordan, S. O'Doherty, S. Piacentino, E. J. Dlugokencky, 2015. Top-down estimates of European CH₄ and N₂O emissions based on four different inverse models, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 715-736.

Schibig M. F., **M. Steinbacher, B. Buchmann**, I. van der Laan-Luijkx, S. Van der Laan, S. Ranjan, M. C. Leuenberger, 2014 - Comparison of continuous in-situ CO₂ observations at Jungfraujoch using two different measurement techniques, *Atmospheric Measurement Techniques*, 87, 57-68.

2014

O'Doherty, S., M. Rigby, J. Mühle, D. J. Ivy, B. R. Miller, D. Young, P. G. Simmonds, **S. Reimann, M. K. Vollmer**, P. B. Krummel, P. J. Fraser, L. P. Steele, B. Dunse, P. K. Salameh, C. M. Harth, T. Arnold, R. F. Weiss, J. Kim, S. Park, S. Li, C. Lunder, O. Hermansen, N. Schmidbauer, L. X. Zhou, B. Yao, R. H. J. Wang, A. J. Manning, R. G. Prinn, Global emissions of HFC-143a (CH₃CF₃) and HFC-32 (CH₂F₂) from in situ and air archive atmospheric observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 9249-9258, doi 10.5194/acp-14-9249-2014, 2014.

Arnold, T., D. J. Ivy, C. M. Harth, **M. K. Vollmer**, J. Mühle, P. K. Salameh, L. P. Steele, P. B. Krummel, R. H. J. Wang, D. Young, C. R. Lunder, T. S. Rhee, J. Kim, **S. Reimann**, S. O'Doherty, P. J. Fraser, P. G. Simmonds, R. G. Prinn, R. F. Weiss, HFC-43-10mee atmospheric abundances and global emission estimates, *Geophys. Res. Lett.*, 41, 2228–2235, 2014.

Hiller, R. V., D. Bretscher, T. DelSontro, T. Diem, W. Eugster, R. Henneberger, S. Hobi, E. Hodson, D. Imer, M. Kreuzer, T. Künzle, L. Merbold, P. A. Niklaus, B. Rihm, A. Schellenberger, M. H. Schroth, H. C. J. Schubert, H. Siegrist, J. Stieger, N. Buchmann, **D. Brunner**: Anthropogenic and natural methane fluxes in Switzerland synthesized within a spatially explicit inventory, *Biogeosciences*, 11, 1941-1959, doi:10.5194/bg-11-1941-2014, 2014.

Hall, B. D., A. Engel, J. Mühle, J. W. Elkins, F. Artuso, E. Atlas, M. Aydin, D. Blake, E. Brunke, S. Chiavarini, P. Fraser, J. Happell, P. Krummel, I. Levin, M. Loewenstein, M. Maione, S. A. Montzka, S. O'Doherty, **S. Reimann**, J. Rhoderick, E. Saltzman, H. E. Scheel, L. P. Steele, **M. K. Vollmer**, R. Weiss, D. Worthy, Y. Yokouchi, Results from the International Halocarbons in Air Comparison Experiment (IHALACE), *Atmos. Meas. Techn.*, 7, 469-490, 2014.

Liang, Q., P.A. Newman, J.S. Daniel, **S. Reimann**, B. Hall, G. Dutton, and L.J.M. Kuijpers, Constraining the carbon tetrachloride (CCl₄) budget using its global trend and inter-hemispheric gradient, *Geophys. Res. Lett.*, 41 (14), 5307–5315, 2014.

Mahieu, E., R. Zander, G. C. Toon, **M. K. Vollmer, S. Reimann**, J. Mühle, W. Bader, B. Bovy, B. Lejeune, C. Servais, P. Demoulin, G. Roland, P. F. Bernath, C. D. Boone, K.A. Walker, and P.

Duchatelet, Spectrometric monitoring of atmospheric carbon tetrafluoride (CF₄) above the Jungfraujoch station since 1989: evidence of its continued increase but at a slowing rate, *Atmos. Meas. Techn.*, 7, 333–344, 2014.

Sepulveda E., M. Schneider, F. Hase, S. Barthlott, D. Dubravika, O. E. Garcia, A. Gomez-Pelaez, Y. Gonzalez, M. Gisi, R. Kohlhepp, S. Dohe, T. Blumenstock, K. Strong, D. Weaver, M. Palm, A. Sadeghi, N. M. Deutscher, T. Warneke, J. Notholt, N. Jones, D. W. T. Griffith, D. Smale, V. Sherlock, J. Robinson, F. Meinhardt, **M. Steinbacher**, T. Aalto, D. Worthy, 2014. Tropospheric CH₄ signals as observed by NDACC FTIR at globally distributed sites and comparison to GAW surface in-situ measurements. *Atmospheric Measurement Techniques*, 7, 2337-2360.

Thompson R. L., K. Ishijima, E. Saikawa, M. Corazza, U. Karstens, P. K. Patra, P. Bergamaschi, F. Chevallier, E. J. Dlugokencky, R. C. Prinn, R. F. Weiss, S. O'Doherty, P. J. Fraser, L. P. Steele, P. B. Krummel, A. Vermeulen, Y. Tohjima, A. Jordan, L. Haszpra, **M. Steinbacher**, S. Van der Laan, T. Aalto, F. Meinhardt, M. E. Popa, J. Moncrieff, P. Bousquet, 2014. TransCom N₂O model inter-comparison, Part 2: Atmospheric inversion estimates of N₂O emissions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 6177-6194.

Weaver C. J., C. Kiemle, S. R. Kawa, T. Aalto, J. Necki, **M. Steinbacher**, J. Arduini, F. Apadula, H. Berkhout, J. Hatakka, S. O'Doherty, 2014. Retrieval of methane source strengths in Europe using a simple modeling approach to assess the potential of space-borne lidar observations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 2625-2637.

2013

Berchet A., I. Pison, F. Chevallier, P. Bousquet, S. Conil, M. Geever, T. Laurila, J. Lavric, M. Lopez, J. Moncrieff, J. Necki, M. Ramonet, M. Schmidt, **M. Steinbacher**, J. Tarniewicz, Towards better error statistics for atmospheric inversions of methane surface fluxes, *Atmos. Chem. Phys. Disc.*, 13, 3735-3782, 2013.

Brunner, D., Henne, S., Keller, C. A., Vollmer, M. K., Reimann, S., and Buchmann, B.: Estimating European halocarbon emissions using Lagrangian backward transport modeling and in situ measurements at the Jungfraujoch high alpine site. In "Lagrangian Modeling of the Atmosphere", edited by J. C. Lin, C. Gerbig and D. Brunner, Geophysical Monograph Series, ISBN: 978-0-87590-490-0, AGU, Washington, D. C., 2013.

Henne, S., Schnadt-Poberaj, C., Reimann, S., and Brunner, D.: Global-scale tropospheric Lagrangian particle models with linear chemistry. In "Lagrangian Modeling of the Atmosphere", edited by J. C. Lin, C. Gerbig and D. Brunner, Geophysical Monograph Series, ISBN: 978-0-87590-490-0, AGU, Washington, D. C., 2013.

2012

Brunner, D., S. Henne, C. A. Keller, S. Reimann, M. K. Vollmer, S. O'Doherty, M. Maione, An extended Kalman-filter for regional scale inverse emission estimation. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 3455-3478, doi:10.5194/acp-12-3455-2012, 2012.

Henne, S., Shallcross, D. E., Reimann, S., Xiao, P., Brunner, D., O'Doherty, S., Buchmann, B.: Future Emissions and Atmospheric Fate of HFC-1234yf from Mobile Air Conditioners in Europe. *Environmental Science & Technology* 46(3): 1650-1658, 2012.

Ruckstuhl, A. F., **S. Henne, S. Reimann, M. Steinbacher, M. K. Vollmer, S. O'Doherty, B. Buchmann and C. Hueglin,** Robust extraction of baseline signal of atmospheric trace species using local regression, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 2613-2624, doi: 10.5194/amt-5-2613-2012.

Velders, G.J.M., A.R. Ravishankara, M.K. Miller, M.J. Molina, J. Alcamo, J.S. Daniel, D.W. Fahey, S.A. Montzka, and **S. Reimann,** Reducing HFC influence: Preserving Montreal Protocol climate benefits, *Science*, 922-923, 335, doi: 10.1126/science.1216414, 2012.

2011

- Corazza M., P. Bergamaschi, A. T. Vermeulen, T. Aalto, L. Haszpra, F. Meinhardt, S. O'Doherty, R. Thompson, J. Moncrieff, E. Popa, **M. Steinbacher**, A. Jordan, E.J. Dlugokencky, C. Brühl, M. Krol, F. Dentener, Inverse modelling of European N₂O emissions: assimilating observations from different networks, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2381-2398, 2011.
- Giostra, U., F. Furlani, J. Arduini, D. Cava, A.J. Manning, S.J. O'Doherty, **S. Reimann** and M. Maione, The determination of a "regional" atmospheric background mixing ratio for anthropogenic greenhouse gases: A comparison of two independent methods, *Atmos. Environ.*, 45, 7396-7405, 2011.
- Keller, C. A., M. Hill, M. K. Vollmer, S. Henne, D. Brunner, S. Reimann**, S. O'Doherty, J. Arduini, M. Maione, Y. Ferenczi, L. Haszpra, A. J. Manning, T. Peter, European emissions of halogenated greenhouse gases inferred from atmospheric measurements, *Env. Sci. Technol.*, 46, 217-225, doi:dx.doi.org/10.1021/es202453j, 2011a.
- Keller, C. A., D. Brunner, S. Henne, M. K. Vollmer**, S. O'Doherty, **S. Reimann**, Evidence for under-reported western European emissions of the potent greenhouse gas HFC-23, *Geophys. Res. Lett.*, 38, L15808, doi:10.1029/2011GL047976, 2011b.
- Vollmer, M. K.**, B. R. Miller, M. Rigby, **S. Reimann**, J. Mühle, P. B. Krummel, S. O'Doherty, J. Kim, T. S. Rhee, R. F. Weiss, P. J. Fraser, P. G. Simmonds, P. K. Salameh, C. M. Harth, R. H. J. Wang, L. P. Steele, D. Young, C. R. Lunder, O. Hermansen, D. Ivy, T. Arnold, N. Schmidbauer, K.-R. Kim, B. R. Grealley, **M. Hill**, M. Leist, **A. Wenger**, R. G. Prinn, Atmospheric histories and global emissions of the anthropogenic hydrofluorocarbons HFC-365mfc, HFC-245fa, HFC-227ea, and HFC-236fa, *J. Geophys. Res.*, 116 (D8), D08304, 2011.

2010

- Rigby, M., J. Mühle, B. R. Miller, R. G. Prinn, P. Fraser, P. B. Krummel, L. P. Steele, N. Derek, R. F. Weiss, P. Salameh, C. M. Harth, S. O'Doherty, P. G. Simmonds, **M. K. Vollmer, S. Reimann**, J. Kim, R. Wang, E. Dlugokencky, and G. Dutton, History of atmospheric SF₆ from 1973 to 2008, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, doi:10.5194/acp-10-10305-2010, 2010.
- Xiao, X., R.G. Prinn, P.J. Fraser, P.G. Simmonds, R.F. Weiss, S. O'Doherty, B.R. Miller, P. Salameh, C. Harth, P.B. Krummel, L.W. Porter, J.Mühle, B.R. Grealley, D.Cunnold, R.Wang, S.A. Montzka, J.W. Elkins, G.S. Dutton, T.M. Thompson, J.H. Butler, B.D. Hall, **S. Reimann, M.K. Vollmer**, F. Stordal, C. Lunder, M. Maione, J. Arduini, Y. Yokouchi, Optimal Estimation of the Surface Fluxes of Methyl Chloride using a 3-D Global Chemical Transport Model, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5515-5533, 2010.

2009

- Stohl, A., P. Seibert, J. Arduini, S. Eckhardt, P. Fraser, Grealley, C. Lunder, M. Maione, J. Mühle, S. O'Doherty, R. G. Prinn, **S. Reimann**, T. Saito, N. Schmidbauer, P. G. Simmonds, **M. K. Vollmer**, R. F. Weiss and Y. Yokouchi, A new analytical inversion method for determining regional and global emissions of greenhouse gases: Sensitivity studies and application to hydrochlorofluorocarbons and hydrofluorocarbons, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1597–1620, 2009.
- O'Doherty, S., D.M. Cunnold, B.R. Miller, J. Mühle, A. McCulloch, P.G. Simmonds, A.J. Manning, **S. Reimann, M.K. Vollmer**, B.R. Grealley, R.G. Prinn, P.J. Fraser, B.L. Dunse, L.W. Porter, C.R. Lunder, N. Schmidbauer, O. Hermansen, P.K. Salameh, C.M. Harth, P.B. Krummel, R.H.J. Wang, L.P. Steele and R.F. Weiss, global and regional emissions of HFC-125 (CHF₂CF₃) from *in-situ* and air archive atmospheric observations at AGAGE and SOGE observatories, *J. Geophys. Res.*, 114 (D23), D23304, 2009.

7 Appendix

7.1 Neuer Lufteinlass (2012) auf dem Jungfraujoch

Der im letztjährigen Bericht im Detail beschriebene neue Lufteinlass („Mönch-2012“ Einlass) hat sich weiterhin bewährt und kontaminationsfreie Messungen von HFCKW-22 und HFCKW-142b geliefert. Allerdings wurde der Einlass im Frühling 2013 eingeschneit und die Messungen einiger Substanzen waren für ca 10 Tage unbrauchbar, bis der Einlass freigeschaufelt wurde. Die beeinträchtigten Substanzen (die entsprechenden Resultate wurden aus dem Datensatz eliminiert) waren COS, CH₃Br, CH₃Cl und CH₃I. Diese Beeinträchtigung zeigt die Limitierung der temporären Lösung dieses neuen Lufteinlasses (nur ca 1 m ab Boden, ungeheizte Leitung), welche längerfristig verbessert werden müssen.

7.2 Analytische Details der Messungen

Die auf dem Jungfraujoch durchgeführten Messungen basieren auf einer Kombination von Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS). Die Resultate vor April 2008 basieren auf Messungen durch das GC-MS-ADS Messgerät, welches danach durch das GC-MS-Medusa System abgelöst wurde. Im April 2014 wurde die Medusa permanent für die zusätzliche Messung von NF₃ umgebaut. Obwohl diese Massnahme signifikante technische Umbauten verlangten (Ersetzen eines 6-port Ventils durch ein 10-port Ventil, Einbau einer zusätzlichen Chromatographie-Säule), sind davon (bei korrekter Durchführung) nur CF₄ (und NF₃) betroffen.

Bei der Medusa wurden wesentliche Verbesserungen gegenüber dem GC-MS-ADS erzielt. Dies betrifft besonders die Probenaufkonzentrierung. Die ca. 2 Liter Probenluft werden neu auf einem System von 2 Kältefallen bei sehr viel tieferen Temperaturen aufkonzentriert, nämlich bei –155 °C im Vergleich zu –50 °C beim GC-MS-ADS. Das erlaubt das Verwenden schwächerer Adsorbentien, was wiederum Vorteile bei der Desorption der Substanzen mit sich bringt. Obwohl auch die Problemdiagnose durch umfassendere Fernsteuerung (von der Empa aus) und durch die Aufnahme vieler diagnostisch wichtiger Zustandsvariablen (Temperaturen, Drücke, Flussraten) wesentlich verbessert wurde, wird durch die zunehmende Komplexität des Messgeräts und durch die mehr als Verdoppelung der Datenpunkte (doppelte Messfrequenz und grössere Anzahl Substanzen) der Aufwand zur Betreuung und Datenauswertung erhöht. Mit der Medusa werden gegenwärtig 60 Substanzen gemessen. Unter der Annahme von 1 Messung pro Stunde, und mindestens einem Paar von Ionen pro Substanz, gibt das jährlich mehr als 1 Million chromatographische Peaks, welche im Zuge der Datenqualitätskontrolle überprüft werden müssen. Abb. A1 zeigt einen Ausschnitt aus einem 3-dimensionalen Spektrogramm einer Luftmessung.

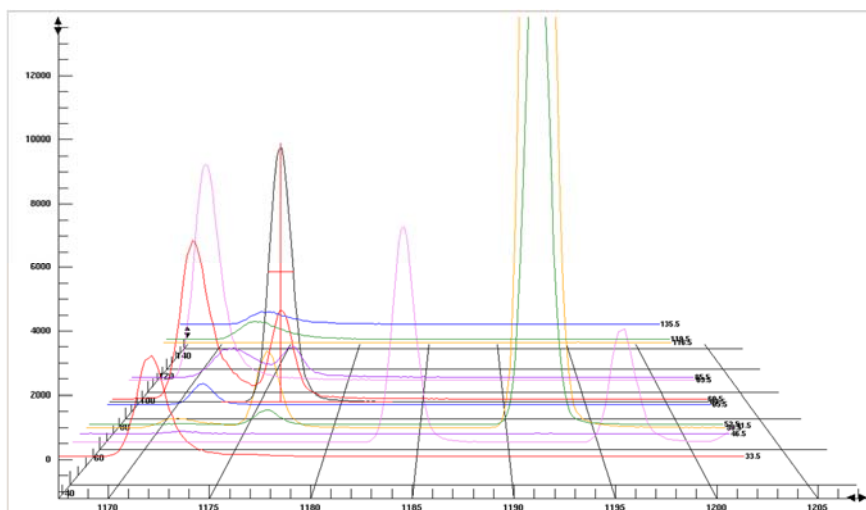


Abb. A1: 3-Dimensionales Spektrogramm für Fenster 4 der Medusa. Die x-Achse zeigt die Retentionszeiten der Substanzen (in sec), die y-Achse die Detektor Response (arbiträre Einheiten), und die z-Achse die m/z der Fragmente. Beispielsweise zeigen die beiden grossen Peaks bei 1191 das Haupt ($m/z = 52$)- und Nebenion ($m/z = 50$) von CH_3Cl .

7.3 Kalibration, Messpräzisionen und Datenverfügbarkeit

Aufgrund der ändernden Empfindlichkeit der GC-MS Detektion muss das System oft kalibriert werden. Die Kalibration wird durch Messung von einem Arbeitsstandard durchgeführt, welcher alternierend zu den Aussenluftmessungen gemessen wird, d.h. für jede Aussenluftmessung gibt es ein Paar eingrenzender Messungen eines Arbeitsstandard. Diese Praxis wurde in 2010 leicht abgeändert, sodass zur Zeit zwei Luftmessungen nacheinander durchgeführt werden bevor wieder ein Arbeitsstandard gemessen wird. Arbeitsstandards sind in elektropolierten Edelstahlflaschen abgefüllte Luftproben mit Spurengaskonzentrationen, die in der gleichen Grössenordnung wie die Aussenluftmessungen liegen. Diese Arbeitsstandards reichen typischerweise ca. 6 Monate bevor sie ersetzt werden müssen. Arbeitsstandards werden an der Empa während einer Periode mit relativ sauberer Luft mit Hilfe einer modifizierten öl-freien Taucherpumpe abgefüllt. Im 2009 hat die Empa einen stärkere Kompressor modifiziert, mit welcher Probeflaschen auf dem Jungfrauoch gefüllt werden könnten. Aufgrund technischer Schwierigkeiten bei der Implementierung (tiefe Aussentemperaturen) wurden die Standards im 2009/10 aber nicht auf dem Jungfrauoch, sondern in Mace Head gefüllt. Seit 2012 werden nun die Arbeitsstandards an der Station Rigi während sauberen Luftbedingungen gefüllt. Für einige der neuen Substanzen (2013) wurden geringste Aliquote von hochkonzentrierten Proben dazugegeben, um grössere chromatographische Peaks in den Standards zu erreichen, was ein besseres Abschätzen der Empfindlichkeitsänderungen des Massenspektrometers erlaubt.

Die gefüllten Arbeitsstandards werden regelmässig gegen andere Standards mit bekannter Zusammensetzung vermessen, welche über weitere Standards (Transferstandards, Sekundärstandards) gegen Primärstandards vermessen werden. Die Primärstandards sind künstlich zusammengesetzte Gemische von Spurengasen in einem synthetischen O₂/N₂ Gemisch, welche auf sehr aufwendige Art hergestellt werden. Diese bilden die Primärkalibrationsskalen. Weil Primärstandards im Konzentrationsbereich von Aussenluft nicht kommerziell erhältlich sind, haben sich hauptsächlich zwei Labors (NOAA und SIO) spezialisiert, solche Standards selbst herzustellen. Die Messungen auf dem Jungfraujoch beruhen hauptsächlich auf der Kalibrationsskala des AGAGE Metznetzes (SIO-2005 und UB-98, University of Bristol), aber auch auf selbst definierten Skalen der Empa für die neueren HFKWs (Empa-03 für HFKW-365mfc, Empa-05 für HFKWs-227ea und -245fa und Empa-09 für HFKW-236fa). Die im 2013 neu eingeführten Substanzen sind auf der Empa-2013 Kalibrierskala quantifiziert.

Die Reproduzierbarkeiten der Messungen (engl. *precision*) werden durch die Standardabweichungen der Arbeitsstandard Messungen angegeben und sind in Tab. A1 aufgeführt. Die Reproduzierbarkeiten sind ausschliesslich instrumentelle Charakterisierungen. Eine gute Reproduzierbarkeit wird erreicht, wenn das Messgerät stabil läuft, und die chromatographischen Peaks der Substanzen gross ist, d.h. die Empfindlichkeit und/oder die atmosphärische Konzentration gross ist. So sind die Reproduzierbarkeiten z.B. für HFKW-134a und die häufigeren FCKWs unter 1 % während z.B. diejenigen der neuen HFKWs (HFKW-245fa, -365mfc, -227ea) wegen der kleinen Peaks im Bereich von 5 % sind.

Die absolute Genauigkeit der Messresultate (engl. *accuracy*) der Kalibrationsskala ist ein Mass dafür, wie gut die Primärstandards mit den wahren (unbekannten) Konzentrationen übereinstimmen. Für die Substanzen, welche via SIO-05 definiert sind, wird die absolute Genauigkeit typischerweise auf ~2 – 5 % geschätzt, während diejenigen auf der UB-98 Skala (HFKW-125 und CH₂Cl₂) auf ca. 2 % und diejenigen auf den Empa Skalen (HFKWs -365mfc, -227ea, -245fa, -236fa) auf ca. 6 % geschätzt werden.

Die totalen Unsicherheiten der Messungen sind eine Kombination der absoluten Genauigkeit, der Reproduzierbarkeit und der Unsicherheiten, welche durch Propagierung der Werte von Primär- zu Arbeitsstandard entstehen. Diese Unsicherheiten sind schlussendlich für die Abschätzungen der Emissionen relevant. Die totalen Unsicherheiten der Messresultate belaufen sich auf ca. 3 – 10 % je nach Substanz.

Mit dem GC-MS-ADS wurden auf dem Jungfraujoch alle 4 Stunden und mit der Medusa werden alle 2 Stunden eine Aussenluftmessung durchgeführt. Die realistische maximale Verfügbarkeit der eigentlichen Messungen liegen im Bereich von 80 – 90 %, bedingt durch Defekte am Messgerät, Stromausfälle und andere Störungen. Die nach der Datenbearbeitung erreichten Verfügbarkeiten sind in Tab. A1 aufgeführt. Sie liegen im Bereich von 70 - 80 %. Während

der Datenbearbeitung werden die durch mögliche lokale Kontamination (Gebäudekomplex) oder durch andere Ursachen beeinträchtigte Resultate eliminiert.

Tab. A1: Messpräzision und Datenverfügbarkeit der Jungfraujoch GC-MS Messungen während der letzten 10 Jahren

Substanz	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	20012	2013	2014	Substanz
NF3	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	1.5 (1318) [50]	NF3
CF4	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	1.8 (2250) [0]	1.2 (3111) [0]	0.1 (2153) [58]	0.2 (2361) [83]	0.2 (2410) [69]	0.2 (1808) [64]	0.2 (1929) [75]	CF4
PFKW-116	5.2 (1382) [86]	4.7 (1290) [84]	2.8 (1414) [84]	0.6 (2469) [54]	0.6 (3344) [71]	0.6 (2322) [77]	0.7 (2489) [84]	0.5 (2442) [74]	0.5 (2037) [68]	0.5 (2067) [78]	PFKW-116
PFKW-218	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	2.4 (2486) [26]	2.5 (3292) [71]	2.6 (2390) [77]	2.5 (2495) [79]	1.6 (2406) [74]	1.7 (2068) [68]	1.8 (2053) [77]	PFKW-218
PFKW-318	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	3.5 (416) [11]	1.2 (3252) [69]	1.0 (2322) [77]	1.0 (2516) [84]	1.0 (2480) [75]	1.0 (2084) [69]	1.0 (2051) [78]	PFKW-318
C6F14	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	3.1 (2088) [70]	2.6 (2459) [75]	2.3 (2116) [69]	2.4 (2080) [78]	C6F14
C4F10	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	2.9 (2458) [26]	6.2 (3297) [70]	6.8 (2296) [76]	7.0 (2450) [83]	7.3 (2312) [55]	6.6 (2058) [68]	7.4 (2015) [77]	C4F10
SF6	2.6 (1362) [86]	2.4 (1305) [84]	2.1 (1405) [84]	0.3 (2479) [54]	0.3 (3213) [68]	0.3 (2311) [77]	0.3 (2449) [83]	0.3 (2437) [74]	0.3 (1989) [67]	0.3 (2011) [77]	SF6
SO2F2	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	1.2 (2462) [26]	0.9 (3230) [71]	1.0 (2305) [77]	1.0 (2502) [84]	0.9 (2463) [75]	0.9 (2080) [69]	0.8 (2054) [78]	SO2F2
HFKW-23	10.5 (1296) [86]	10.1 (1321) [84]	4.7 (1453) [84]	0.5 (2585) [54]	0.4 (3335) [70]	0.4 (2354) [77]	0.6 (2261) [58]	0.3 (2420) [68]	0.4 (2001) [68]	0.4 (2022) [77]	HFKW-23
HFKW-32	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	1.5 (2460) [21]	1.3 (3267) [70]	1.7 (2335) [72]	1.4 (2523) [81]	1.3 (2469) [74]	1.1 (2077) [69]	1.0 (2060) [78]	HFKW-32
HFKW-125	1.0 (1325) [86]	0.8 (1331) [84]	0.6 (1501) [84]	0.3 (2425) [47]	0.4 (3405) [66]	0.3 (2244) [61]	0.3 (2424) [83]	0.3 (2452) [74]	0.3 (1944) [67]	0.3 (1988) [77]	HFKW-125
HFKW-134a	0.4 (1349) [86]	0.4 (1316) [84]	0.3 (1493) [84]	0.2 (2232) [49]	0.2 (3053) [47]	0.3 (2266) [45]	0.2 (2442) [82]	0.2 (2470) [74]	0.3 (1915) [67]	0.3 (1951) [76]	HFKW-134a
HFKW-143a	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	0.6 (2424) [26]	0.6 (3167) [62]	0.6 (2230) [66]	0.5 (2436) [84]	0.4 (2463) [75]	0.5 (2035) [68]	0.5 (2071) [77]	HFKW-143a
HFKW-152a	0.5 (1371) [86]	0.8 (1286) [84]	0.7 (1461) [84]	0.6 (2447) [54]	0.6 (3087) [67]	0.8 (2280) [77]	0.6 (2403) [83]	0.6 (2423) [74]	0.6 (1974) [68]	0.5 (2028) [77]	HFKW-152a
HFKW-227ea	6.2 (1450) [86]	6.6 (1318) [84]	3.8 (1558) [84]	1.8 (2342) [54]	1.8 (3317) [71]	2.2 (2353) [77]	2.1 (2504) [84]	1.9 (2490) [75]	1.6 (2121) [69]	1.3 (2054) [78]	HFKW-227ea
HFKW-236fa	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	1.8 (2200) [26]	1.9 (3270) [69]	4.4 (2193) [77]	4.9 (2395) [84]	3.9 (2404) [61]	5.1 (2081) [68]	5.3 (2021) [77]	HFKW-236fa
HFKW-245fa	4.8 (1320) [86]	4.8 (1243) [84]	1.7 (1447) [84]	2.3 (2424) [54]	1.4 (3260) [71]	2.0 (2296) [77]	2.0 (2395) [84]	1.3 (2460) [75]	1.2 (2090) [69]	1.1 (2080) [78]	HFKW-245fa
HFKW-365mfc	1.9 (1441) [86]	3.7 (1274) [84]	1.9 (1519) [84]	3.5 (2505) [54]	3.6 (3284) [71]	3.5 (2307) [77]	3.5 (2488) [84]	2.3 (2432) [75]	1.8 (1988) [68]	1.7 (2037) [78]	HFKW-365mfc
HFKW-4310mee	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	7.8 (1039) [34]	7.1 (2518) [84]	4.0 (2458) [71]	4.4 (2106) [69]	4.2 (2085) [78]	HFKW-4310mee
HFCKW-22	0.3 (1452) [86]	0.5 (1341) [84]	0.3 (1418) [84]	0.9 (2400) [28]	0.3 (3241) [0]	0.3 (2362) [0]	0.2 (2441) [0]	0.2 (2469) [32]	0.2 (1928) [68]	0.2 (1974) [77]	HFCKW-22
HFCKW-123	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	1.2 (2161) [0]	1.1 (2364) [0]	45.8 (200) [0]	47.9 (11) [0]	1.1 (59) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	HFCKW-123
HFCKW-124	9.1 (1267) [86]	11.1 (967) [84]	5.1 (1248) [84]	2.1 (2545) [54]	1.9 (3317) [71]	2.0 (2302) [77]	1.7 (2525) [84]	1.9 (2423) [75]	1.7 (2093) [69]	1.8 (2086) [78]	HFCKW-124
HFCKW-141b	0.4 (1461) [86]	0.5 (1330) [84]	0.3 (1518) [84]	0.5 (1349) [33]	0.4 (3186) [67]	0.4 (2424) [77]	0.4 (2496) [82]	0.3 (2465) [74]	0.4 (1972) [68]	0.3 (1992) [77]	HFCKW-141b
HFCKW-142b	0.7 (1398) [86]	2.7 (1245) [84]	1.0 (1433) [84]	0.2 (2090) [28]	0.3 (2867) [0]	0.2 (2210) [0]	0.3 (2544) [0]	0.3 (2493) [32]	0.3 (1929) [68]	0.3 (2014) [77]	HFCKW-142b
FCKW-11	0.2 (1420) [86]	0.2 (1349) [84]	0.2 (1520) [84]	0.2 (2548) [51]	0.2 (3316) [58]	0.2 (2370) [32]	0.3 (2423) [78]	0.2 (2267) [68]	0.2 (1914) [63]	0.2 (2002) [26]	FCKW-11
FCKW-12	0.4 (1337) [86]	0.5 (1115) [84]	0.7 (1388) [84]	0.1 (2528) [54]	0.1 (3224) [58]	0.1 (2330) [52]	0.1 (2383) [69]	0.1 (2401) [69]	0.1 (1848) [59]	0.1 (1928) [25]	FCKW-12

Substanz	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	20012	2013	2014	Substanz
FCKW-13	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	1.0 (2516) [26]	1.0 (3360) [71]	1.3 (2435) [77]	1.0 (2500) [84]	1.0 (2467) [75]	1.0 (2071) [69]	1.1 (2068) [78]	FCKW-13
FCKW-113	0.3 (1430) [86]	0.3 (732) [84]	0.2 (1495) [84]	0.2 (2590) [42]	0.2 (3259) [0]	0.2 (2350) [50]	0.2 (2475) [81]	0.2 (2406) [26]	0.2 (1885) [66]	0.2 (1967) [26]	FCKW-113
FCKW-114	0.8 (1457) [86]	0.7 (1300) [84]	0.4 (1542) [84]	0.2 (2448) [54]	0.2 (3158) [70]	0.3 (2298) [77]	0.2 (2421) [81]	0.2 (2465) [67]	0.3 (1923) [67]	0.3 (2039) [26]	FCKW-114
FCKW-115	1.3 (1376) [86]	1.2 (1199) [84]	0.9 (1535) [84]	0.5 (2384) [53]	0.5 (3140) [68]	0.7 (2327) [72]	0.5 (2445) [80]	0.4 (2452) [74]	0.5 (2008) [58]	0.4 (2032) [77]	FCKW-115
H-1211	0.6 (1256) [86]	0.5 (735) [84]	0.4 (1538) [84]	0.5 (2448) [52]	0.4 (3094) [64]	0.4 (2291) [77]	0.4 (2390) [81]	0.4 (2437) [74]	0.5 (1988) [68]	0.4 (2007) [77]	H-1211
H-1301	5.9 (1342) [86]	4.9 (1319) [84]	2.6 (1511) [84]	1.4 (2443) [54]	1.2 (3215) [71]	1.4 (2370) [77]	1.2 (2508) [84]	1.2 (2457) [75]	1.1 (2063) [65]	1.3 (2072) [78]	H-1301
H-2402	8.9 (1455) [86]	8.1 (1254) [84]	3.9 (1526) [84]	1.8 (2474) [54]	1.4 (3225) [71]	1.8 (2437) [77]	1.3 (2487) [84]	1.1 (2437) [74]	1.4 (2012) [68]	1.2 (2046) [78]	H-2402
CH3Cl	0.5 (1013) [86]	0.9 (944) [84]	0.8 (1417) [84]	0.2 (2416) [52]	0.2 (3286) [70]	0.2 (2257) [76]	0.3 (2379) [80]	0.2 (2426) [74]	0.2 (1886) [67]	0.2 (1956) [76]	CH3Cl
CH3Br	1.7 (1461) [86]	2.1 (1279) [84]	1.1 (1498) [84]	0.6 (2566) [54]	0.5 (3224) [70]	0.6 (2323) [77]	0.5 (2498) [75]	0.4 (2445) [74]	0.5 (1994) [68]	0.4 (2032) [77]	CH3Br
CH3I	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	1.3 (2508) [26]	1.2 (3232) [71]	1.3 (2351) [77]	1.3 (2474) [82]	1.1 (2445) [74]	0.9 (2044) [69]	0.9 (2044) [78]	CH3I
CH2Cl2	0.5 (1437) [86]	0.7 (1256) [84]	0.4 (1505) [84]	0.9 (2505) [54]	1.0 (3318) [69]	1.0 (2375) [77]	1.0 (2527) [84]	0.9 (2488) [73]	1.2 (2109) [69]	1.3 (2093) [78]	CH2Cl2
CHCl3	0.5 (1447) [86]	0.5 (1279) [84]	0.4 (1525) [84]	1.0 (2452) [52]	1.1 (3342) [68]	1.1 (2340) [77]	1.0 (2500) [84]	1.1 (2454) [74]	1.2 (2099) [69]	1.2 (2066) [78]	CHCl3
CCl4	0.9 (1420) [86]	0.6 (1292) [84]	0.4 (1423) [84]	1.0 (2278) [28]	0.9 (3395) [0]	0.9 (2412) [50]	0.8 (2496) [82]	0.9 (2457) [74]	0.8 (2093) [69]	1.0 (2063) [26]	CCl4
CH2Br2	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	1.8 (2444) [26]	1.5 (3257) [71]	1.5 (2349) [77]	1.5 (2502) [84]	1.7 (2490) [75]	1.6 (2103) [69]	1.7 (2064) [78]	CH2Br2
CHBr3	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	1.5 (2511) [22]	0.6 (3262) [68]	0.7 (2238) [76]	1.1 (2470) [83]	2.8 (2387) [74]	2.8 (1936) [68]	4.2 (1884) [75]	CHBr3
CH3CCl3	0.5 (1119) [86]	0.6 (1317) [84]	0.5 (1389) [84]	1.0 (2467) [50]	0.9 (3300) [59]	1.0 (2375) [48]	0.9 (2506) [84]	1.0 (2380) [74]	1.1 (2069) [69]	1.2 (2044) [77]	CH3CCl3
TCE	0.6 (1381) [86]	1.1 (1301) [84]	0.8 (1463) [84]	1.6 (2194) [28]	2.6 (3190) [1]	3.1 (2233) [76]	3.2 (2376) [81]	1.0 (2407) [72]	1.3 (2034) [67]	0.9 (2005) [76]	TCE
PCE	0.7 (1443) [86]	0.6 (1286) [84]	0.7 (1477) [84]	0.5 (2539) [28]	0.5 (3373) [49]	1.4 (2488) [77]	0.5 (2316) [82]	0.5 (2469) [74]	0.4 (1251) [46]	0.3 (1985) [77]	PCE
Ethyn	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	0.8 (1805) [11]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	0.0 (1) [0]	NaN (NaN) [0]	0.9 (2) [0]	Ethyn
Ethen	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	0.8 (2415) [25]	1.2 (2468) [0]	0.5 (2271) [77]	0.4 (2366) [82]	0.5 (1604) [44]	0.5 (1915) [67]	0.4 (2048) [74]	Ethen
Ethan	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	0.2 (2402) [26]	0.3 (3123) [69]	0.2 (2222) [76]	0.3 (2345) [82]	0.3 (2405) [69]	0.4 (1946) [67]	0.3 (1969) [77]	Ethan
Propan	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	0.7 (2468) [23]	0.8 (3426) [70]	1.0 (2318) [77]	0.8 (2525) [84]	0.8 (2450) [67]	0.8 (2023) [68]	0.8 (2073) [78]	Propan
c-Propan	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	1.3 (1442) [1]	15.6 (505) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	1.3 (1515) [51]	1.4 (2099) [67]	1.1 (2075) [78]	c-Propan
n-Butan	0.5 (1417) [86]	0.5 (1273) [84]	0.6 (1493) [84]	0.9 (2515) [53]	0.9 (2292) [43]	1.0 (356) [11]	0.9 (2502) [83]	1.0 (2509) [69]	1.0 (2090) [69]	1.0 (2043) [78]	n-Butan
i-Butan	0.8 (1412) [86]	0.9 (1267) [84]	1.1 (1510) [84]	0.8 (2417) [47]	0.9 (1677) [30]	2.5 (2127) [76]	0.9 (2479) [82]	0.8 (2482) [74]	0.9 (2069) [69]	0.9 (2078) [77]	i-Butan
n-Pentan	0.5 (1410) [86]	0.6 (1300) [84]	0.6 (1486) [84]	1.1 (2575) [50]	1.2 (3360) [69]	1.2 (2380) [77]	1.3 (2511) [83]	1.1 (2509) [75]	1.1 (2099) [68]	1.2 (2039) [77]	n-Pentan
i-Pentan	0.4 (1424) [86]	0.4 (1314) [84]	0.3 (1460) [84]	1.0 (2483) [28]	1.1 (3445) [57]	1.1 (2318) [75]	1.3 (2445) [45]	1.0 (2419) [0]	1.0 (1992) [0]	1.3 (1950) [0]	i-Pentan
Benzol	0.4 (1409) [86]	0.3 (1233) [84]	0.4 (1491) [84]	0.2 (2475) [49]	0.3 (3159) [68]	0.3 (2210) [76]	0.2 (2367) [83]	0.2 (2399) [74]	0.3 (1891) [67]	0.2 (1945) [76]	Benzol

Toluol	0.4 (1403) [86]	0.4 (1244) [84]	0.4 (1406) [84]	0.2 (2490) [51]	0.4 (3317) [63]	2.0 (2041) [75]	2.2 (2095) [71]	0.2 (2293) [71]	0.4 (1844) [67]	0.3 (1884) [67]	Toluol
Hexan	0.6 (1404) [86]	0.6 (1243) [84]	0.7 (1487) [84]	NaN (NaN) [28]	NaN (NaN) [0]	4.1 (1040) [34]	2.8 (2417) [82]	1.5 (2480) [74]	1.4 (2068) [67]	1.6 (2067) [76]	Hexan
COS	NaN (NaN) [86]	6.3 (1250) [84]	7.6 (1490) [84]	0.1 (2546) [54]	0.2 (3313) [70]	0.2 (2314) [74]	0.1 (2402) [81]	0.2 (2363) [74]	0.5 (1855) [67]	0.3 (1820) [76]	COS
HFKW-1234zeE	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	48.6 (21) [0]	4.6 (742) [28]	10.1 (2021) [62]	4.5 (2111) [69]	2.6 (2146) [78]	HFKW-1234zeE
HFKW-1234yf	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	8.0 (13) [0]	11.5 (2186) [78]	9.4 (1946) [59]	4.9 (2076) [69]	3.1 (2143) [78]	HFKW-1234yf
HFKW-1233zdE	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	3.1 (1884) [66]	1.6 (2121) [77]	HFKW-1233zdE

Tab. A1: Messpräzision und Datenverfügbarkeit der Jungfraujoch GC-MS Messungen während der letzten 10 Jahren. Die erste Zahl in jeder Kolonne ist die Messpräzision in %, die zweite Zahl (in geschwungener Klammer) ist die Anzahl Standardmessungen und die dritte Zahl (in eckigen Klammern) ist die Datenverfügbarkeit in %. Die Messpräzision wurde aus den Standardmessungen berechnet. In 2008 wurde das GC-MS-ADS nach einer Überlappungsphase durch die Medusa abgelöst. Der Datenschnitt wurde auf den 15 April 2008 festgelegt. Die Messpräzision für 2008 berücksichtigt nur die Medusa -Messungen, die Datenverfügbarkeit deckt das ganze Jahr ab. Die Medusa misst Luftproben mit doppelter Frequenz (jede 2te Stunde) verglichen mit dem ADS-GC-MS, deshalb sind ab 2008 allgemein auch eine grössere Anzahl Standardmessungen aufgeführt. Eine Datenverfügbarkeit von 0 % bedeutet, dass die Qualität der Messungen ungenügend war..

7.4 Methode zur Abschätzung der Schweizer Emissionen (mit CO als Tracer)

Zur Abschätzung der Schweizer Emissionen werden nur Perioden verwendet, bei welchen meteorologische Bedingungen vorherrschen, bei denen ein hauptsächlich Transport aus der Schweiz festgestellt wird. Eine grafische Darstellung des Vorgehens ist in Abb. A2 dargestellt. Zuerst werden durch eine visuelle Durchsicht der COSMO-Footprints der Meteo-Schweiz Perioden ausgewählt, während denen das Jungfraujoch von Luftmassen beeinflusst wird, welche sich während 2 Tage zuvor hauptsächlich in der Schweiz aufgehalten haben. Danach werden Konzentrationsverläufe von CO und der halogenierten Kohlenwasserstoffe während diesen ausgewählten Perioden verglichen. Die Perioden werden definitiv zur Bestimmung der Schweizer Emissionen verwendet, falls ein gemeinsamer Anstieg von CO und der halogenierten Kohlenwasserstoffe stattfindet, was auf eine gute Durchmischung der eigentlich unabhängigen Schadstoffen vor dem Transport hinweist. Im Jahr 2014 wurden diese restriktiven Kriterien an 11 Tagen erfüllt, welches leicht oberhalb der vorhergehenden Jahre liegt (Tab. A2).

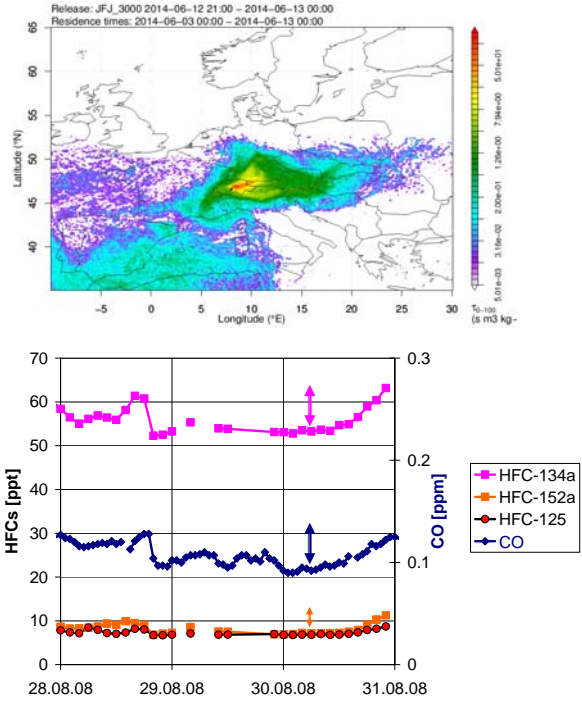
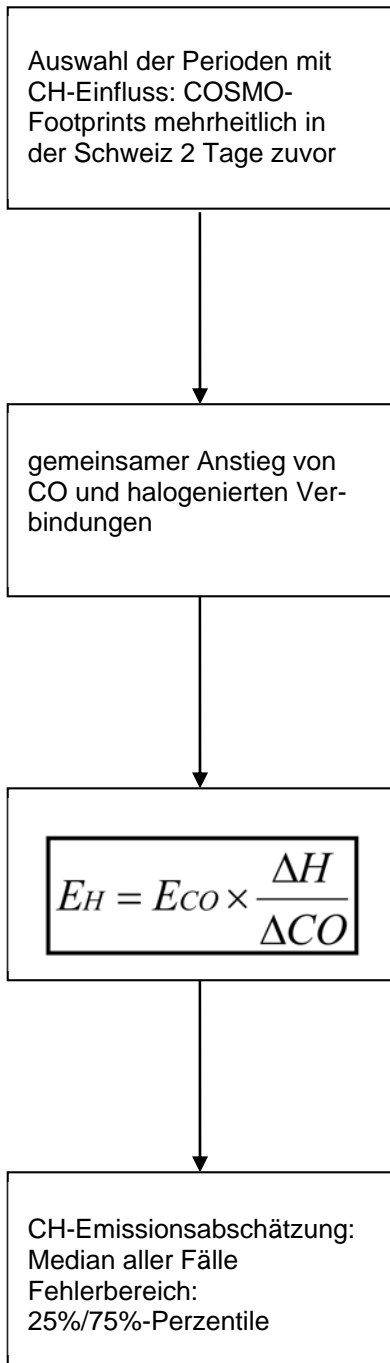
Jahr	Fälle	Daten
2003	7	07.07./08.07./11.07./12.07./13.07./14.07./05.08.
2004	11	18.02./24.02./06.03./07.03./08.04./16.07./25.07./29.07./02.08./04.08./16.09.
2005	10	10.06./18.06./20.06./21.06./06.07./06.08./07.08./30.08./02.09./03.09.
2006	9	07.06./08.06./30.06./01.07./02.07./05.07./10.07./12.07./20.07.
2007	10	20.05./23.05./31.05./01.06./09.06./10.06./14.07./26.07./27.07./12.08.
2008	8	21.05./24.06./29.06./25.08./26.08./27.08./28.08./30.08.
2009	12	26.06./30.06./07.08./15.08./18.08./11.09./12.09./14.09./17.09./23.09./25.09./26.09.
2010	9	24.05./05.06./24.06./25.06./20.07./14.08./21.08./03.09./04.09.
2011	14	17.04./19.04./20.04./08.05./10.05./18.05./24.05./29.05./08.06./12.06./15.06./26.7./29.8./23.09./
2012	18	26.05./28.05./30.05./24.06./04.07./23.07./26.07./27.07./03.08./09.08./10.08./11.08./12.08./14.08./21.08./07.09./08.09./10.09.
2013	12	09.07./13.07./14.07./15.07./16.07./22.07./12.08./15.08./16.08./18.08./26.08./30.08.
2014	11	17.06./20.06./21.06./24.06./26.06./01.07./16.07./17.07./18.07./31.07./25.08.

Tab. A2: Anzahl und Daten der Fälle an denen die Schweizer Emissionen in den Jahren 2003-2014 mit CO als Tracer abgeschätzt werden konnten.

Danach werden die Emissionen für jeden der Fälle unter Verwendung der in Abb. A2 dargestellten Formel einzeln berechnet. Die erhaltenen Daten werden nur verwendet falls sie weniger als die 3-fache Standardabweichung vom Mittelwert aufweisen (Grubbs-Test). Dies ist im Mittel für mehr als 90 % der Daten der Fall. Anschliessend wird die Emission als der Median der übrigen Werte angegeben und der Fehlerbereich mit den 25%/75% Perzentilen angegeben. In Abb. A3 sind die Abschätzungen für die HFKWs für die einzelnen Tage angegeben. Zusätzlich sind die Mediane gezeigt, welche als jährliche Abschätzungen verwendet werden und die 25%/75% Perzentile.

Die auf den Messungen auf dem Jungfraujoch basierten Emissionsabschätzungen weisen eine beträchtliche Unsicherheit auf, welche vor allem durch die limitierte Anzahl der Fälle mit

hauptsächlichem Schweizer Einfluss verursacht ist. Diese Fälle finden bedingt durch die Meteorologie meist bei sehr stabilen Wetterlagen unter Hochdruckeinfluss im Sommer statt, welche den vertikalen Austausch von Schadstoffen aus dem Schweizer Mittelland in die Alpen begünstigen. Eine weitere potentielle Fehlerquelle ist die Verwendung von CO als relativen Tracer zur Bestimmung der Emissionen. CO weist meist nicht die gleichen Quellen auf wie die halogenierten Kohlenwasserstoffe. Das gleichzeitige Auftreten auf dem Jungfraujoch ist bedingt durch die schon im Mittelland stattfindende Vermischung, welche aber ebenfalls nicht immer vollständig ist. Zudem ist das Emissionsinventar für das CO in der Berechnung nur jährlich aufgelöst und die Qualität des CO-Inventars mit einer beträchtlichen Unsicherheit verbunden.



- E_H = Emission halogenierte Substanz
- E_{CO} = Emission von CO im Jahr 2014
= **202 kT**
- ΔH = Unterschied unbelastete-belastete Atmosphäre für halogenierte Verbindungen
- ΔCO = Unterschied unbelastete-belastete Atmosphäre für CO

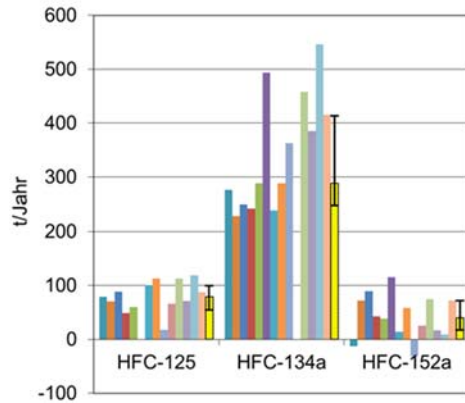


Abb. A2: Grafische Darstellung der Auswahlkriterien und des Vorgehens zur Bestimmung der halogenierten Emissionen aus der Schweiz (im Jahr 2014 mit 11 Fällen).

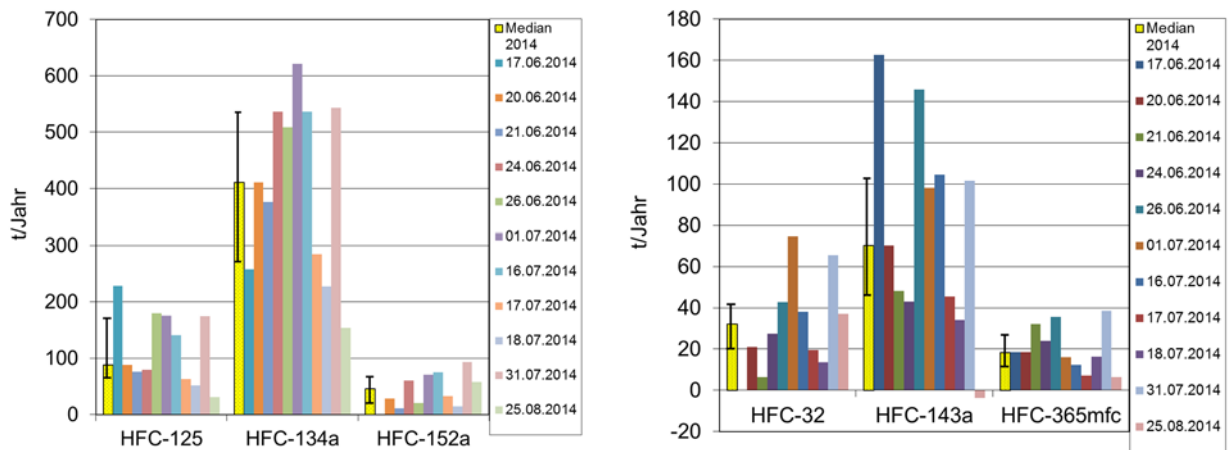


Abb. A3: Grafische Darstellung der auf dem Jungfraujoch abgeschätzten Schweizer Emissionen der HFKWs im Jahr 2014 an den 11 Tagen an welchen das Jungfraujoch vornehmlich unter Einfluss von Emissionen aus der Schweiz stand. Die jährliche Abschätzung entspricht dem Median.

7.5 Glossar

ADS	A dsorption- D esorption S ystem. Eine Luftprobenaufbereitungseinheit gekoppelt mit GC-MS
AGAGE	A dvanced G lobal A tmospheric G ases E xperiment: Ein Beobachtungsnetzwerk, welches seit über 30 Jahren kontinuierliche Messungen von Spurengasen durchführt
AGU	A merican G eophysical U nion
COSMO	C onsortium for S mall scale M odelling: Das Wettervorhersagemodell der Meteo Schweiz
CRDS	Cavity Ring-Down Spectroscopy
ECMWF	E uropean C entre for M edium-Range W eather F orecasts
EMEP	E uropean M onitoring and E valuation P rogramme
FLEXTRA	Trajektorienmodell; verwendet Windfelder des ECMWF Modells IFS
FLEXPART	Lagrang'sches Partikelausbreitungsmodell; verwendet ECMWF Modelldaten
FCKW	F luor cl orkohlen w asserstoffe (engl. CFC)
GAW	G lobal A tmosphere W atch
GC-MS	G aschromatographie – M assenspektrometrie zur Messung von Spurengasen.
GWP	G lobal W arming P otential
HFCKW	H ydro fl uor cl orkohlen w asserstoffe (engl. HCFC)
HFKW	H ydro fl uor k ohlen w asserstoffe (engl. HFC)
HFO	Hydrofluorolefin (ungesättigtes HFKW)
Halone	bromierte halogenierte Kohlenwasserstoffe
IPCC	I nternational P anel for C limate C hange
Kontamination	Lokale (unerwünschte) Verunreinigung an der Mess-Station oder im Messgerät. Siehe auch Verschmutzung

LPDM	L angrangian P article D ispersion M odel. Bezeichnet eine Klasse von Modellen, die neben advektivem auch turbulenten und (meist) konvektiven Transport simulieren.
Medusa	(plural: Medusae): Eine Luftprobenaufbereitungseinheit gekoppelt mit GC-MS, welche mehrheitlich die älteren GC-MS-ADS Messgeräte abgelöst hat.
NIES	N ational I nstitute of E nvironmental S ciences (Japan)
NILU	N orsk I nstitut for L Uftforskning (Norwegian Institute for Air Research)
NOAA	N ational O ceanic and A tmospheric A dministration. Diese US-amerikanische Institution betreibt ein weltweites Messnetz ähnlich zu AGAGE, das auf kontinuierlichen aber vor allem auch Flaschenproben basiert.
NPL	N ational P hysical L aboratory (Englische Institution, welche Referenzgase bereitstellt).
ODS	Ozone depleting substance
PFKW	P erfluorierte K ohlenwasserstoffe (engl. PFC)
ppb	p arts p er b illion. Anzahl Moleküle in 10^9 Molekülen. Die atmosphärische Konzentration der Spurengase wird oft als trockene molare Anteile (dry air mole fraction) angegeben. Oft werden synonym zu Trockenmolfraktion die Begriffe Konzentration oder Mischungsverhältnis (mixing ratio) verwendet.
ppt	p arts p er t rillion. Sinngemäss zu ppb, aber 3 Grössenordnungen weniger (Anteil in 10^{-12}).
ppq	p arts p er q uadrillion. Sinngemäss zu ppb, aber 6 Grössenordnungen weniger (Anteil in 10^{-15}).
QPS	Q uarantine and P re S hipment. Eine Sonderregelung des Montreal Protokolls für den ausnahmsweisen Einsatz von reglementierten Verbindungen
SIO	S cripps I nstitution of O ceanography. Ein Institut an der Universität von Kalifornien, in welchem die meisten instrumentellen Entwicklungen von AGAGE durchgeführt werden.
SNU	S eoul N ational U niversity
SOGE	S ystem for O bservations of G reenhouse G ases in E urope. Ein loses Netzwerk von 4 europäischen Station
SOGE-A	Erweiterung von SOGE auf Asien, insbesondere auf die chinesische Beobachtungsstation Shangdianzi
SPARC	S tratospheric P rocesses A nd their R ole in C limate. Eine internationale Initiative zur Erforschung der Stratosphäre
TFA	T rifluoroacetic a cid (Trifluoressigsäure)
UNEP	U nited N ations E nvironment P rogramme
UNFCCC	U nited N ations F ramework C onvention on C limate C hange
Verschmutzung	oder Verschmutzungsereignis: Darunter wird hier die Heranführung von Luft an die Stationen verstanden, welche erhöhte Konzentrationen von Luftfremdstoffen mit sich bringt.
WMO	W orld M eteorological O rganization