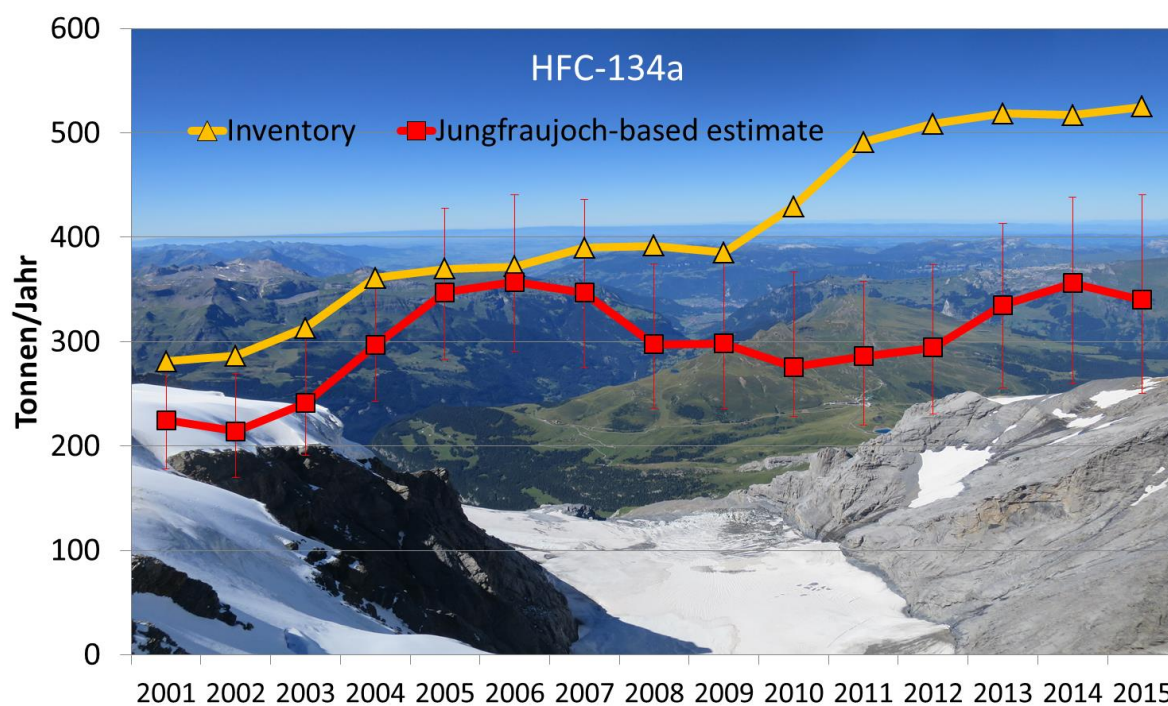


Empa Projekt-Nr: 201'203

Kontinuierliche Messung von Nicht-CO₂- Treibhausgasen auf dem Jungfraujoch (HALCLIM-2015-18)

2. Zwischenbericht

Juli 2017



Schweizer Emissionen von HFKW-134a abgeschätzt aus Messungen vom Jungfraujoch im Vergleich zu den Werten aus dem Treibhausgasinventar im Rahmen des Kyoto-Protokolls.

Abteilung Luftfremdstoffe/Umwelttechnik, Empa, 8600 Dübendorf

Stefan Reimann, Martin K. Vollmer, Dominik Brunner, Martin Steinbacher, Matthias Hill, Simon A. Wyss, Stephan Henne 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 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	1
1.1 Zusammenfassung	1
1.2 Résumé	3
1.3 Summary	5
2 Projektziele.....	7
3. Analyse der halogenierten Treibhausgase Jungfraujoch	9
3.1 Überblick: Europäische Messungen von halogenierten Treibhausgasen.....	9
3.1.1 Jungfraujoch	9
3.1.2 Stationen des AGAGE und angegliederte Netzwerke	9
3.2 Konzentrationen und Trends der auf dem Jungfraujoch gemessenen halogenierten Treibhausgase	10
3.3 Vergleich der Daten mit den übrigen europäischen Hintergrundstationen	15
3.3.1 Hydrofluorkohlenwasserstoffe (HFKWs).....	15
3.3.2 Perfluorierte Verbindungen	23
3.3.3 Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) und bromierte Halone.....	26
3.3.4 Hydrofluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKWs).....	27
3.3.5 Chlorierte Lösemittel	29
3.3.6 CH ₃ Br (Methylbromid) und SO ₂ F ₂ (Sulfurylfluorid).....	31
3.3.7 Neu gemessene Substanzen.....	32
3.3.8 Neue Messtechnik	34
4 Modellierung der anthropogenen Emissionen.....	36
4.1 Abschätzung der Schweizer Emissionen.....	36
4.1.1 Im Kyoto-Protokoll aufgeführte halogenierte Treibhausgase	38
4.1.2 Ozonerstörende, im Montreal-Protokoll reglementierte Verbindungen.....	42
4.1.3 Chlorierte Lösemittel	44
4.1.4 Zusammenfassende Klimawirksamkeit der Schweizer Emissionen.....	45
4.2 Abschätzung von europäischen Quellen	46
4.2.1 Methode zur Bestimmung der europäischen Quellgebiete	46
4.2.2 Abschätzung europäischer Quellgebiete	47
5 Zusätzliche Treibhausgas – Messungen	53
5.1 Kontinuierliche Messungen von Methan (CH ₄), Lachgas (N ₂ O) und Kohlendioxid (CO ₂)	53
5.2 Abschätzung der Schweizer Emissionen von CH ₄ und N ₂ O aus Messungen vom Jungfraujoch	57
5.3 Messung und inverse Modellierung von CH ₄	58
6 Publikationen in HALCLIM-4 bis HALCLIM-6 (2009-17)	60
7 Appendix	65
7.1 Analytische Details der Messungen.....	65
7.2 Kalibration, Messpräzisionen und Datenverfügbarkeit	66
7.3 Methode zur Abschätzung der Schweizer Emissionen (mit CO als Tracer)	70
7.4 Glossar	74

1 Zusammenfassungen

1.1 Zusammenfassung

Dieser Bericht behandelt die langjährigen Messungen von Nicht-CO₂-Treibhausgasen (halogenierte organische Substanzen, Methan und Lachgas) auf dem Jungfraujoch und deren Verwendung zur Abschätzung von Emissionen aus der Schweiz und umliegenden Ländern. Zusammen mit Kohlenstoffdioxid, welches das wichtigste vom Menschen direkt beeinflusste Treibhausgas ist, halten diese Substanzen die von der Erde ausgestrahlte Infrarot-Strahlung verstärkt in der Atmosphäre zurück und tragen so zur globalen Erwärmung bei. Zusätzlich verursachen chlorierte und bromierte organische Substanzen, wie FCKWs und Halone, zusammen mit Lachgas den als Ozonloch bezeichneten Abbau der Ozonschicht in der Stratosphäre.

Der durch den Menschen verursachte Anstieg der Treibhausgase hat bereits zu einer messbaren Erwärmung der Erdoberfläche beigetragen. Diese Erwärmung soll gemäss den Zielen des Übereinkommens von Paris (Dezember 2015) auf +1.5°C bis höchstens +2.0°C beschränkt werden. In diesem Übereinkommen schlagen die Länder Emissionsminderungen, sogenannte „Nationally Determined Contributions“ (NDCs) vor, welche dazu dienen, das vereinbarte Temperaturziel zu erreichen. Das Ziel der Schweiz ist es, die Emissionen der Treibhausgase bis 2030 um 50 % verglichen zum Niveau von 1990 zu reduzieren.

Die Treibhausgas-Emissionen werden üblicherweise von den Ländern aufgrund von Verbrauch und Emissionsfaktoren erhoben („bottom-up“ Methode), können aber auch unabhängig davon durch atmosphärische Messungen abgeschätzt werden („top-down“ Methode). Die Messstation auf dem Jungfraujoch (3580 m.ü.M.) ist für die top-down Abschätzung der Emissionen geeignet, da sie sich meist im Einfluss von sauberer Hintergrundluft befindet, aber auch regelmässig von Luftmassen beeinflusst wird, welche mit Emissionen aus dem Schweizerischen Mittelland und dem Europäischen Umland belastet sind.

Die Summe der vom Jungfraujoch abgeschätzten Schweizer Emissionen der wichtigsten HFKWs, welche im Kyoto-Protokoll aufgeführt werden (32, 125, 134a, 143a und 152a), betrug 2015 1.2 Mio. t CO₂-Äquivalente. Dies ist leicht tiefer als die 1.5 Mio. t CO₂-Äquivalente/Jahr, welche im Schweizer Treibhausgasinventar ausgewiesen werden. Der Beitrag der übrigen HFKWs, SF₆ und PFKWs beträgt 0.4 Mio. t CO₂-Äquivalente, was gut mit dem Inventar übereinstimmt. Für die neu in der 2. Verpflichtungsperiode des Kyoto-Protokolls rapportierten Schäumungsmittel HFKW-365mfc und HFKW-245fa sind beträchtliche Unterschiede vorhanden. Die Emissionen der im Montreal Protokoll verbotenen ozonabbauenden chlorierten und bromierten Substanzen, welche gemäss internationalen Richtlinien im Treibhausgasinventar der Schweiz nicht berücksichtigt werden, betrugen 2015 1.0 Mio. t CO₂-Äquivalente. Die Summe der top-down abgeschätzten Emissionen aller halogenierten Treibhausgase betrug 2015 2.6 Mio. t CO₂-Äquivalente, was ca. 5 % der gesamten Schweizer Treibhausgasemissionen gemäss Treibhausgasinventar entspricht.

Für CH₄ und N₂O besteht unter Berücksichtigung der Unsicherheiten eine gute Übereinstimmung zwischen den top-down abgeschätzten Emissionen und denjenigen des Inventars.

Für das Jahr 2013 wurden die Schweizer Emissionen von CH₄ auch mit Hilfe von Messungen an den Stationen Beromünster, Lägern-Hochwacht, Jungfrauoch und Schauinsland (D) abgeschätzt. Die dabei erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit jenen des Inventars überein. Diese Abschätzungen werden zukünftig regelmässig durchgeführt.

In den letzten Jahren wurden einige halogenierte Substanzen weltweit zum ersten Mal auf dem Jungfrauoch gemessen. Hervorzuheben sind HFKW-1234yf, HFKW-1234ze(E) und HFCKW-1233zd(E), welche in der Atmosphäre Lebensdauern von nur einigen Tagen haben. HFKW-1234yf wird in Autoklimaanlagen als Ersatzprodukt für das langlebige, sehr klimawirksame HFKW-134a vermehrt eingesetzt. Diese Bestrebungen sind im internationalen Kontext zu sehen (F-Gas Regulation, Kigali Agreement), wo die sehr klimaschädlichen langlebigen halogenierten organischen Substanzen langfristig durch kurzlebige Produkte ersetzt werden sollen. Die neuen Substanzen bauen sich zwar in der Atmosphäre sehr schnell ab, die Abbauprodukte sind jedoch teilweise sehr stabil (z.B. Trifluoressigsäure) und sollten deshalb längerfristig in der Umwelt beobachtet werden. Ebenfalls zum weltweit ersten Mal wurden einige fluoridierte Anästhetika beobachtet. Diese weisen zwar sehr geringe Konzentrationen auf, können aber wegen ihrer Langlebigkeit vom Operationssaal bis in die entlegensten Gebiete der Erde gelangen. Schliesslich wurde ebenfalls im Rahmen des HALCLIM-Projekts erstmals HFCKW-31 in der Atmosphäre beobachtet. Diese Substanz ist kein industrielles Endprodukt, sondern entsteht als Nebenprodukt bei der Produktion von HFKW-32.

Die Messungen auf dem Jungfrauoch und deren Auswertungen werden laufend optimiert. Ein wichtiger Schritt dabei ist der Einsatz eines neuen time-of-flight (TOF) Massenspektrometers. Die dadurch zu erwartende Steigerung der Genauigkeit dürfte zu verbesserten Emissionsabschätzung und der bisher nicht möglichen Beobachtung weiterer Substanzen in der Atmosphäre führen.

Dübendorf, Juli 2017

Der Projektleiter



Dr. S. Reimann

Der Abteilungsleiter



Dr. L. Emmenegger

1.2 Résumé

Ce rapport traite des mesures de longue durée des gaz à effet de serre hors- CO_2 (composés organiques halogénés, méthane et protoxyde d'azote) sur le Jungfraujoch et de leur utilisation pour l'estimation des émissions en provenance de Suisse et des pays voisins. Avec le dioxyde de carbone, qui est le plus important des gaz à effet de serre directement influencé par l'homme, ces substances retiennent de manière accrue dans l'atmosphère le rayonnement infrarouge émis par la terre et contribuent ainsi au réchauffement climatique. En plus de cela, les substances organiques chlorées et bromées, telles que les HCFC et les halons, contribuent avec le protoxyde d'azote à la destruction de la couche d'ozone stratosphérique aussi dénommée trou de la couche d'ozone.

L'augmentation des concentrations de gaz à effet de serre provoquée par l'homme a déjà conduit à un réchauffement mesurable de la surface terrestre. Selon les objectifs fixés par l'Accord de Paris sur le climat (décembre 2015), ce réchauffement doit être limité à une valeur de $+1.5$ à $+2.0^\circ\text{C}$ au maximum. Dans cet accord, les pays signataires proposent des réductions des émissions, dénommées „Nationally Determined Contributions” (NDCs) qui doivent servir à atteindre l'objectif de température convenu. La Suisse s'est fixée pour objectif de réduire de 50% d'ici à 2030 ses émissions de gaz à effet de serre par rapport au niveau de 1990.

En règle générale, les pays procèdent à un inventaire de leurs émissions de gaz à effet de serre sur la base de la consommation et de facteurs d'émission (méthode "bottom-up") mais ces émissions peuvent aussi s'estimer indépendamment de cela au moyen de mesures atmosphériques (méthode "top-down"). La station de mesure située sur le Jungfraujoch (à une altitude de 3580 m) se prête à l'estimation top-down des émissions car elle est le plus souvent sous l'influence de masses d'air de fond propre, mais aussi régulièrement influencée par des masses d'air pollué par les émissions en provenance du Plateau suisse ou des pays européens avoisinants.

La somme des émissions suisses estimées à partir des mesures sur le Jungfraujoch des HFC les plus importants mentionnés dans le Protocole de Kyoto (32, 125, 134a, 143a et 152a), atteignait en 2015 1.2 million de tonnes d'équivalent CO_2 /année. Cette valeur est légèrement inférieure aux 1.5 million de tonnes d'équivalent CO_2 /année mentionnés dans l'inventaire suisse des gaz à effet de serre. Les quantités des autres HFC, de SF_6 et des PFC atteignait 0.4 million de tonnes d'équivalent CO_2 /année, valeur qui concorde bien avec celle de l'inventaire. Pour les agents moussants nouvellement mentionnés dans la 2e période d'engagement du Protocole de Kyoto que sont les HFC-365mfc et HFC-245fa, on constate des différences importantes. Les émissions des substances chlorées et bromées destructrices de la couche d'ozone, interdites par le Protocole de Montréal, qui, conformément aux directives internationales, ne sont pas prises en considération dans l'inventaire suisse des gaz à effet de serre, atteignaient en 2015 1.0 million de tonnes d'équivalent CO_2 . La somme estimée par la méthode top-down des émissions de tous les gaz à effet de serre halogénés atteignait en 2015 2.6 millions de tonnes d'équivalent CO_2 , ce qui correspond à environ 5% de la totalité des émissions de gaz à effet de serre selon l'inventaire des gaz à effet de serre en Suisse.

Pour CH₄ et N₂O, en tenant compte des incertitudes, il existe une bonne concordance entre les émissions estimées par la méthode top-down et celles de l'inventaire. Pour l'année 2013, les émissions suisses de CH₄ ont aussi été estimées à partir de mesures effectuées sur les stations de Beromünster, Lägern-Hochwacht, Jungfraujoch et Schauinsland (D). Les valeurs obtenues concordaient très bien avec celles de l'inventaire. Ces estimations continueront à être effectuées régulièrement à l'avenir.

Ces dernières années, quelques substances halogénées ont été mesurées pour la première fois au monde sur le Jungfraujoch. Parmi ces substances, on relèvera le HFO-1234yf, le HFO-1234ze(E) et le HFO-1233zd(E), dont la durée de vie n'est que de quelques jours dans l'atmosphère. Le HFO-1234yf s'utilise de plus en plus dans les installations de climatisation des automobiles en remplacement du HFC-134a qui est un gaz à effet de serre très puissant. Ces efforts sont à considérer dans le contexte des accords internationaux (F-Gas Regulation, Kigali Agreement), en vertu desquels les substances organiques halogénées à longue durée de vie nocifs pour le climat doivent être remplacées à long terme par des produits à courte durée de vie. Ces nouvelles substances se décomposent certes très rapidement dans l'atmosphère mais leurs produits de dégradations sont pour certains très stables (p. ex. acide trifluoroacétique) et devraient ainsi faire l'objet d'une observation à long terme dans l'environnement. Pour la première fois au monde aussi, on a observé la présence de quelques anesthésiques fluorés. Bien que présents en très faibles concentrations, leur longévité élevée fait qu'ils peuvent parvenir depuis les salles d'opération jusque dans les régions les plus isolées du globe. Enfin, dans le cadre du projet HALCIM, on a encore observé pour la première fois la présence de HCFC-31 dans l'atmosphère. Cette substance n'est pas un produit industriel final mais un sous-produit de la fabrication du HFC-32.

Les mesures effectuées sur le Jungfraujoch et leur évaluation sont sans cesse optimisées. Un pas important dans ce sens a été franchi avec la mise en service d'un nouveau spectromètre de masse à temps de vol. L'amélioration de la précision des mesures attendue devrait permettre une meilleure estimation des émissions et l'observation jusqu'ici impossible d'autres substances dans l'atmosphère.

1.3 Summary

This report concerns the long-term measurements of non-CO₂ greenhouse gases (halogenated organic substances, methane and nitrous oxide) on the Jungfraujoch and their use to estimate emissions from Switzerland and its neighboring countries. Together with carbon dioxide, the most important greenhouse gas influenced directly by humans, these substances increasingly withhold the infrared radiation emitted by the Earth in the atmosphere and thus contribute towards global warming. Together with nitrous oxide, chlorinated and brominated organic substances such as CFCs and halons also cause the depletion of the ozone layer in the stratosphere (known as ozone hole).

The increase in greenhouse gases caused by humans has already triggered a quantifiable warming of the Earth's surface. In accordance with the targets of the Paris Agreement (December 2015), this warming is to be restricted to +1.5°C to a maximum of +2.0°C. In the agreement, the nations propose emission reductions, referred to as Nationally Determined Contributions (NDCs), which are designed to meet the agreed temperature target. Switzerland's goal is to reduce greenhouse gas emissions by 50% compared to the 1990 level by 2030.

Greenhouse gas emissions are usually recorded by the countries based on consumption and emission factors ("bottom-up" methods). Irrespective of this, however, they can also be estimated via atmospheric measurements ("top-down" methods). The measuring station on the Jungfraujoch (3,580 meters above sea level) is suitable for top-down emission estimates as it is mostly exposed to clean background air, but also to air masses that are polluted by emissions from Central Switzerland and the surrounding regions of Europe.

The Swiss emissions of the most important HFCs listed in the Kyoto Protocol (32, 125, 134a, 143a and 152a) estimated on the Jungfraujoch totaled at 1.2 million tons of CO₂ equivalents in 2015 – slightly lower than the 1.5 million tons of CO₂ equivalents per year indicated in the Swiss greenhouse gas inventory. The contribution of the remaining HFCs, SF₆ and PFCs amounts to 0.4 million tons of CO₂ equivalents, which tallies well with the inventory. There are considerable differences for the foaming agents HFC-365mfc and HFKW-245fa now reported in the second commitment period of the Kyoto Protocol. Emissions of the ozone-depleting chlorinated and brominated substances, forbidden in the Montreal Protocol – which in accordance with international guidelines – are not taken into consideration in Switzerland's greenhouse gas inventory, amounted to 1 million tons of CO₂ equivalents in 2015. The top-down-estimated emissions of all halogenated greenhouse gases totaled at 2.6 million tons of CO₂ equivalents in 2015, which corresponds to approximately 5% of Switzerland's overall greenhouse gas emissions according to the greenhouse gas inventory.

Taking the uncertainties into account, there is a good correlation between the emissions estimated top down and those of the inventory for CH₄ and N₂O. Switzerland's CH₄ emissions were also estimated with the aid of measurements taken at the Beromünster, Lägern-Hochwacht, Jungfraujoch and Schauinsland (Germany) stations. The readings obtained tally very well with those of the inventory. These estimates will be conducted regularly in future.

In recent years, certain halogenated substances have been measured for the first time in the world on the Jungfraujoch. These especially include HFO-1234yf, HFO-1234ze(E) and HCFO-1233zd(E), which have a lifespan of only a few days in the atmosphere. HFO-1234yf is increasingly used in car air-conditioning systems as a substitute product for the long-lived HFC-134a, which affects the climate. These efforts should be viewed in an international context (F-Gas Regulation, Kigali Agreement), where long-lived halogenated organic substances that are extremely harmful to the climate are eventually to be replaced with short-lived product. Although the new substances degrade very rapidly in the atmosphere, the break-down products are sometimes very stable (e.g. trifluoroacetic acid) and should therefore be observed for longer periods in the environment. Moreover, certain fluorinated anesthetics were also observed for the first time world-wide. While they display very low concentrations, they can reach the remotest regions on Earth from the operating theater on account of their durability. Finally, HCFC-31 was observed in the atmosphere for the first time within the scope of the HALCLIM project. Not an industrial end product, this substance is formed as a by-product in the production of HFC-32.

The measurements on the Jungfraujoch and their evaluation are constantly being optimized. A key step here is the use of a new time-of-flight (TOF) mass spectrometer. The expected boost in accuracy should facilitate more effective emission estimates and the observation of other substances in the atmosphere that has not been possible thus far.

2 Projektziele

Das Projekt HALCLIM (2015-18) basiert auf der Messtechnik und den Modellansätzen, welche in den vorhergehenden HALCLIM Projekten entwickelt wurden. Die langjährige Datenreihe der Nicht-CO₂ Treibhausgase auf dem Jungfraujoch und deren Auswertung bezüglich regionaler und europäischer Quellen wird 2015-2018 weitergeführt. Dabei werden folgende Ziele verfolgt:

1. Messung und statistische Analyse aller halogenierten Treibhausgase

Die seit dem Jahr 2000 auf dem Jungfraujoch durchgeführten Messungen der halogenierten Treibhausgase sollen auf dem bestehenden Niveau weitergeführt werden. Neue Substanzen werden laufend in das Messprogramm aufgenommen. Dabei ist die exzellente Zusammenarbeit der Empa mit internationalen Forschungsprojekten (AGAGE, InGOS, ICOS) und der Industrie von grösster Bedeutung. Die Messungen der halogenierten Treibhausgase tragen ausserdem zu globalen Emissionsabschätzungen bei, welche in Publikationen und internationalen Berichten verwendet werden.

Neben den halogenierten Treibhausgasen werden auch die seit 2010 mit einem laserbasierten Gerät durchgeführten Methanmessungen auf dem Jungfraujoch weitergeführt. Auch für die N₂O Messungen wird die bestehende gaschromatographische Messtechnik durch ein Laser-System ersetzt. Die Evaluierung der neuen Laser-basierten Messungen gegenüber den bestehenden Methoden ist Teil des HALCLIM 2015-18 Projektes.

2. Jährliche Abschätzung der Schweizerischen und Europäischen Emissionen

Die in den vorhergehenden HALCLIM Projekten entwickelten Analysemethoden werden in HALCLIM 2015-18 weiterhin zur Abschätzung der Schweizer Emissionen der halogenierten Treibhausgase verwendet.

Die Tracer-Ratio Technik mit CO-Emissionen als Referenz soll dabei erweitert und verfeinert werden. Als Ergänzung zu CO soll in HALCLIM 2015-18 auch die Eignung von HFKW-134a oder anderer HFKWs als Referenzsubstanz geprüft werden, deren Emissionen wesentlich genauer bekannt sind als diejenigen anderer Verbindungen. Die Methode wird ausserdem dadurch verfeinert, dass die Identifizierung geeigneter Situationen mit hoher Verweildauer der Luftmassen über der Schweiz mit Hilfe hochaufgelöster FLEXPART-COSMO Simulationen erfolgt. Diese ergänzenden und verfeinerten Methoden werden jeweils gegenüber der ursprünglichen CO-Tracer Methode evaluiert.

Für die Abschätzung europäischer Emissionen werden die Messungen am Jungfraujoch mit denjenigen in Mace Head (Irland) und Monte Cimone (Italien) kombiniert. Zur Berechnung der Sensitivität dieser Messstationen gegenüber europäischen Quellen wird weiterhin das Lagrange'schen Transportmodell FLEXPART eingesetzt. Die MeteoSchweiz plant für 2016 eine Umstellung auf eine neue Version des COSMO-Modells mit 1 km x 1 km Auflösung (heute 2 km x 2 km). Die Empa wird prüfen, in wie weit diese neuen, hoch aufgelösten Windfelder die Qualität der Transportsimulation zum Jungfraujoch verbessern und damit längerfristig für den routinemässigen Einsatz verwendet werden könnten.

3. Internationale Forschungsarbeiten: 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-Infrastrukturprojekt InGOS beteiligt (Integrated Non-CO₂ Greenhouse Gas Observing System). Dies wird zu einer europäischen Vernetzung der Messungen aller Nicht-CO₂ Treibhausgase führen. In HALCLIM 2015-18 soll die Zusammenarbeit innerhalb des globalen AGAGE Messnetzes und innerhalb der europäischen InGOS Infrastruktur weitergeführt 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 und 2014 beim Ozone Assessment der WMO/UNEP) soll weitergeführt werden. Zusätzlich werden die bestehenden Kontakte zur internationalen Forschungsgemeinschaft dazu genutzt, die Messungen auf dem Jungfraujoch in wissenschaftlich begutachteten Publikationen einzubringen.

Besonders erwähnt werden soll hier auch der Zusammenhang mit dem Projekt ICOS-CH. ICOS-CH ist der Schweizer Beitrag an das europäische Infrastruktur-Projekt ICOS-ERIC (Integrated Carbon Observation System Research Infrastructure – European Research Infrastructure Consortium). Die Ziele von ICOS sind die Quantifizierung und das Verständnis der Treibhausgas-Bilanz in Europa. Von Bedeutung für HALCLIM 2015-18 ist das Jungfraujoch als Standort der höchsten Qualitätsstufe (classe 1) zur Beobachtung der Atmosphäre.

3. Analyse der halogenierten Treibhausgase Jungfraujoch

3.1 Überblick: Europäische Messungen von halogenierten Treibhausgasen

3.1.1 Jungfraujoch

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

Die Forschungsstation Jungfraujoch beherbergt die Messeinrichtung des Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe (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 die Konzentrationen von halogenierten Spurengasen und flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen (C_2 - bis C_7 -VOCs) kontinuierlich 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.

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 dünne 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. Die Messungen laufen vollautomatisiert, und die Daten werden für die anschliessende aufwendige Datenbearbeitung und Qualitätskontrolle an die Empa transferiert. Mittlerweile werden mit diesem Gerät ca. 80 verschiedene Substanzen gemessen.

Die Kalibrationsskalen beziehen sich entweder auf Standards, welche im weltweiten AGAGE-Messnetz verwendet werden (SIO, 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-Ålesund

(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 aus Norditalien von grosser Bedeutung.

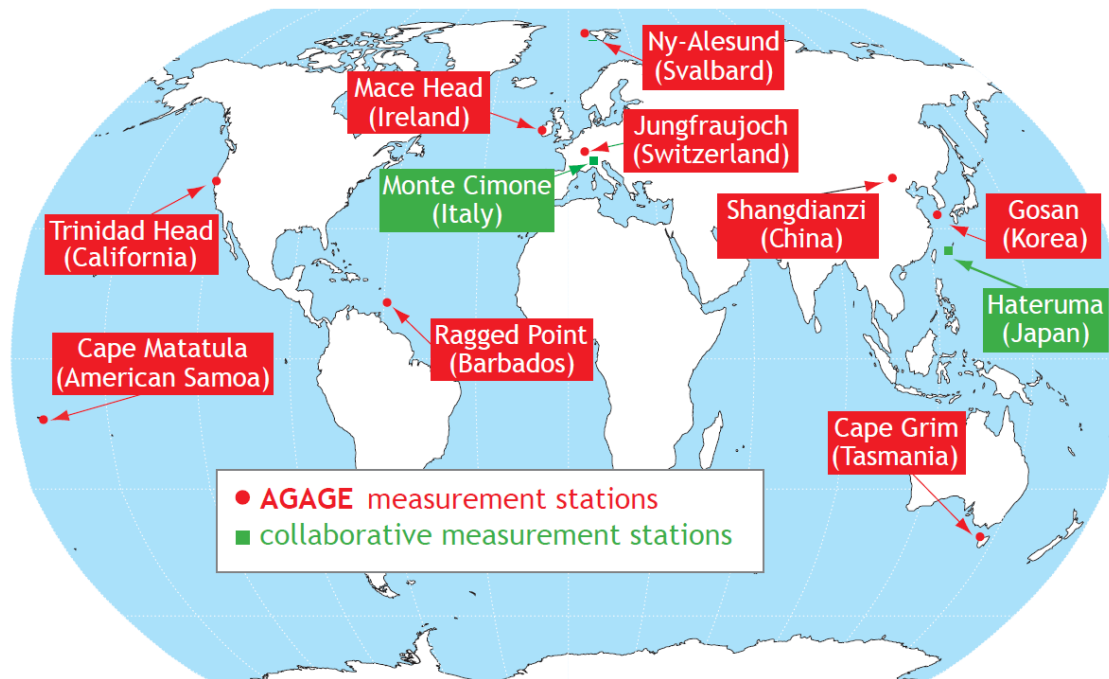


Abb. 1: Weltweite kontinuierliche Messungen zur Analyse der Nicht-CO₂ Treibhausgase. AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment).

Die chinesische Station Shangdianzi konnte nach einem durch administrative Probleme bedingten dreijährigen Unterbruch Anfang 2016 wieder in Betrieb genommen werden. Dagegen wurde die Station Gosan im Oktober 2016 vom Supertyphoon Chaba zerstört und muss nun neu aufgebaut werden. Halogenierte Spurengasmessungen an den anderen AGAGE Stationen (Trinidad Head, Cape Matatula, Ragged Point und Cape Grim) verliefen während der letzten Projektperiode relativ problemlos.

3.2 Konzentrationen und Trends der auf dem Jungfraujoch gemessenen halogenierten Treibhausgase

In der Tab. 1 sind die auf dem Jungfraujoch gemessenen halogenierten Treibhausgase, deren Hintergrundkonzentrationen und ihre Veränderungen in den letzten 4 Jahren (2013-2016) aufgeführt. Zusätzliche Informationen wie die atmosphärische Lebensdauer, das Treibhausgaspotential und deren Verwendung sind zur Einschätzung der Bedeutung der Substanzen angegeben.

Die grössten atmosphärischen Anstiegsraten sind weiterhin bei den HFKWs zu verzeichnen. Die Kältemittel HFKW-32 und HFKW-125 steigen mit durchschnittlich 16 %/Jahr, beziehungsweise mit 13 %/Jahr an, aber auch die Anstiege von HFKW-134a (7 %) und HFKW-143a (9 %) sind markant. Die beiden Schäumungsmittel HFKW-245fa (8 %/Jahr) und HFKW-365mfc (9 %/Jahr) steigen immer noch relativ stark an, obwohl schon weniger klimawirksame Ersatzprodukte auf dem Markt sind. Die Ausnahme unter den HFKWs ist das HFKW-152a, welches in den letzten zwei Jahren sogar einen leichten Rückgang aufweist. Das sehr langlebige HFKW-23 mit einem GWP (100 Jahre) von 12'400 wächst weiterhin mit einer mittlerweile relativ konstanten Rate von fast 4 %/Jahr und hat 30 ppt erreicht. Diese Substanz entsteht vor allem als unerwünschtes Nebenprodukt bei der Herstellung von HFKW-22. Globale Bemühungen zur Reduktion dieses Nebenprodukts sollten zu einem geringeren Wachstum führen. Die faktische Einstellung der CDM (Clean Development Mechanism) Instrumente im Kyoto Protokoll hat jedoch zu einem Wiederanstieg der globalen Emissionen geführt. Das ebenfalls langlebige HFKW-236fa, welches als Feuerlöschmittel und in Spezialkühlungen eingesetzt wird, verzeichnet seit 2011 ein kontinuierliches jährliches Wachstum von ca. 0.01 ppt (ca. 7 %). Regionale Verschmutzungsereignisse an den europäischen Stationen fehlen für diese Substanz, was darauf hinweist, dass ihre Verwendung in Europa gering ist.

Für die extrem langlebigen perfluorierten Verbindungen SF₆, PFKW-116, PFKW-218 und PFKW-318 ist bei den Hintergrundkonzentrationen ein relativer Anstieg von mehreren Prozent pro Jahr festzustellen. Den absolut gesehen grössten Anstieg weist jedoch mit 0.8 ppt/Jahr CF₄ auf. Die Konzentrationen der langlebigen C₄F₁₀ und C₆F₁₄, beides Produkte der Elektronikindustrie, sind relativ niedrig (0.2 ppt und 0.3 ppt). Die jährlichen Anstiegsraten dieser langlebigen Substanzen (atmosphärische Lebensdauern von 2600 und 3200 Jahren) sind jedoch ebenfalls im Prozentbereich. Für das vor allem in elektrischen Umschaltanlagen eingesetzte SF₆ zeigte sich in den letzten Jahren global ein konstantes Wachstum. Aufgrund der Langlebigkeit und des sehr hohen GWPs (23'500) sind Bestrebungen im Gange, SF₆ durch weniger klimawirksame Substanzen zu ersetzen.

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. Das sehr langlebige FCKW-115 (Lebensdauer 540 Jahre) weist jedoch über die letzten 10 Jahre einen kleinen aber kontinuierlichen Anstieg auf, welcher sich in den letzten Jahren sogar beschleunigt, was auf zunehmende Emissionen hindeutet. Auch beim FCKW-13 (Lebensdauer 630 Jahre) ist immer noch ein jährlicher Anstieg von 0.6 % 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 Unterschiede zwischen der Nord- und der Südhemisphäre (vor allem bei FCKW-11), 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 sind innerhalb der Messunsicherheit keine interhemisphärischen Gradienten mehr feststellbar.

Die ebenfalls im Montreal-Protokoll enthaltenen Substanzen 1,1,1-Trichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) und Methylbromid (CH_3Br) zeigen weiterhin sinkende Konzentrationen in der Atmosphäre. Die globalen Emissionen haben in den letzten Jahren stark abgenommen – vor allem auch wegen vorgezogenen Verbrauchsverböten in einigen wichtigen Entwicklungsländern (gemäss Artikel 5 des Montreal Protokolls). Das in gewissen Anwendungsbereichen von CH_3Br als Ersatz verwendete Sulfurylfluorid (SO_2F_2) steigt dagegen mit ca. 6 %/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 schon seit einigen Jahren leicht ab, bei H-1301 (ca. 65 Jahre Lebensdauer) ist nun in den letzten drei Jahren auch eine Stabilisierung eingetreten. Die globalen Emissionen aller drei Halone sind abnehmend.

Die HFCKWs-22, -141b, und -142b steigen in der Atmosphäre weiter an, letzteres allerdings nur noch sehr gering (1.8 %/Jahr, 1.3 %/Jahr und 0.1 %/Jahr). Für HFCKW-141b sind die Anstiegsraten nach einer Phase erhöhten Wachstums (2006 – 2013) jetzt wieder am Abnehmen. Das weniger wichtige HFCKW-124 ist global weiterhin abnehmend. Neu wird im AGAGE auch das HFCKW-133a gemessen, dessen Konzentrationen sich auf ca. 0.5 ppt belaufen (siehe Kapitel 3.3.7).

	Chemische Formel	Siede punkt [°C]	Hintergrund ^{e)} Ende 2016 [ppt]	Änderung Hintergrundkonz. 1/2013– 12/2016 ^{b)}		Atmosphärische Lebenszeit ^{a)} [Jahre]	Treibhausgas- potential GWP (100 Jahre) ^{f)}	Verwendung	Varia
				[ppt/Jahr]	[%/Jahr]				
PFKWs und SF ₆ :									
Tetrafluormethan	CF ₄	–128	83.60	0.75	0.9	50000	6630	z.T. geogen, Aluminiumindustrie	Kyoto Prot.
Perfluorethan, PFKW-116	CF ₃ CF ₃	–78	4.68	0.090	2.0	10000	11100	Leiterplattenindustrie	Kyoto Prot.
Octafluorpropan, PFKW-218	CF ₃ CF ₂ CF ₃	–37	0.65	0.016	2.6	2600	8900	Leiterplattenindustrie	Kyoto Prot.
Octafluorcyc.butan, PFKW-318	CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂	–6	1.62	0.060	4.0	3200	9540	Leiterplattenindustrie	Kyoto Prot.
C ₆ F ₁₄	CF ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	+56	0.31	0.005	1.5	3100	7910		
Schwefelhexafluorid	SF ₆	–64	9.25	0.34	3.9	3200	23500	Elektr. Isolator, Mg-Industrie	Kyoto Prot.
Stickstofftrifluorid	NF ₃	–129	1.64	0.18	12.0 ^{d)}	500	16100	Elektronikindustrie	Kyoto Prot.
HFKWs:									
HFKW-23	CHF ₃	–82	29.9	1.0	3.5	222 (228)	12400	Nebenprodukt HFCKW 22 Prod.	Kyoto Prot.
HFKW-32	CH ₂ F ₂	–52	16.2	1.9	16.0	5.2 (5.4)	677	Kältemittel	Kyoto Prot.
HFKW-125	CHF ₂ CF ₃	–49	23.6	2.5	13.3	28.2 (31)	3170	Kältemittel	Kyoto Prot.
HFKW-134a	CH ₂ FCF ₃	–26	98.1	5.8	6.7	13.4 (14)	1300	Kältemittel, Schäumung	Kyoto Prot.
HFKW-143a	CF ₃ CH ₃	–48	21.1	1.6	8.6	47.1 (51)	4800	Kältemittel	Kyoto Prot.
HFKW-152a	CH ₃ CHF ₂	–25	9.0	–0.28	–2.9	1.5 (1.6)	174	Schäumung	Kyoto Prot.
HFKW-365mfc	CH ₃ CF ₂ CH ₂ CF ₃	+40	1.14	0.09	8.8	8.7	804	Schäumung, Lösemittel	(Kyoto Prot.)
HFKW-227ea	CF ₃ CHFCF ₃	–16	1.36	0.09	7.1	38.9 (36)	3350	Feuerlöscher, Spray, Schäumung	Kyoto Prot.
HFKW-245fa	CHF ₂ CH ₂ CF ₃	+15	2.85	0.20	7.9	7.7 (7.9)	858	Schäumung	(Kyoto Prot.)
HFKW-236fa	CF ₃ CH ₂ CF ₃	–1	0.16	0.010	6.8	242	8060	Feuerlöscher, Kältemittel	Kyoto Prot.
HFKW-43-10mee	CF ₃ CHFCHFCF ₂ CF ₃	+50	0.30	0.015	5.7	16.1	1650	Reinigungsmittel in Elektroindustrie	Kyoto Prot.
FCKWs									
FCKW-11	CCl ₃ F	+24	230.90	–1.3	–0.6	45 (52)	4460	Schaumstoffe, Sprays	Mont. Prot.
FCKW-12	CCl ₂ F ₂	–30	514.50	–3.1	–0.6	100 (102)	10200	Kältemittel	Mont. Prot.
FCKW-13	CClF ₃	–82	3.05	0.023	0.75	640	13900	Kältemittel	Mont. Prot.
FCKW-113	CCl ₂ FCClF ₂	+48	71.4	–0.59	–0.81	85 (93)	5820	Lösemittel, Elektroind.	Mont. Prot.
FCKW-114	CClF ₂ CClF ₂	–4	16.3	–0.020	–0.1	190 (189)	8590	Kältemittel	Mont. Prot.
FCKW-115	CF ₃ CClF ₂	–39	8.55	0.038	0.44	1020 (540)	7670	Kältemittel	Mont. Prot.
Halone									
H-1301	CBrF ₃	–58	3.35	0.003	0.07	65 (72)	6290	Feuerlöschmittel	Mont. Prot.
H-1211	CBrClF ₂	–4	3.59	–0.11	–3.0	16	1750	Feuerlöschmittel	Mont. Prot.
H-2402	C ₂ Br ₂ F ₄	+47	0.41	–0.01	–2.3	20 (28)	1470	Feuerlöschmittel	Mont. Prot.
HFCKWs									
HFCKW-22	CHClF ₂	–41	250	4.30	1.8	11.9	1760	Kältemittel, Schäumung	Mont. Prot.
HFCKW-124	CF ₃ CHClF	–12	1.12	–0.07	–5.6	5.9	725	Kältemittel	Mont. Prot.
HFCKW-141b	CH ₃ CFCl ₂	+32	26. 0	0.34	1.3	9.2 (9.4)	782	Schäumung, Lösemittel	Mont. Prot.
HFCKW-142b	CH ₃ CF ₂ Cl	–9	23.3	0.03	0.11	17.2 (18)	1980	Schäumung	Mont. Prot.
HFCKW-133a	CF ₃ CH ₂ Cl	+6.5	0.470	–0.015	–3.0	4.5	380	Zwischenprodukt HFKW Herstellung	Mont. Prot.

	Chemische Formel	Siede punkt [°C]	Hintergrund. ^{f)} Ende 2016 [ppt]	Änderung Hintergrund- konz. 1/2013– 12/2016 ^{b)}		Atmosphärische Lebenszeit ^{a)} [Jahre]	Treibhausgas- potential GWP (100 Jahre) ^g	Verwendung	Varia
				[ppt/Jahr]	[%/Jahr]				
Halogenierte KW									
1,1,1-Trichlorethan	CH ₃ CCl ₃	+74	2.5	–0.63	–16.9	5.0	160	Lösemittel	Mont. Prot.
Tetrachlorkohlenstoff	CCl ₄	+77	80.0	–1.05	–1.3	26	1730	Lösemittel	Mont. Prot.
Methylbromid	CH ₃ Br	+4	7.0 ^{c)}	–0.09	–1.3	0.8	2	z.T. biogen, Begasungsmittel	Mont. Prot.
Methylchlorid	CH ₃ Cl	–24	555 ^{c)}	3	0.5	1.0	12	z.T. biogen	—
Methyliodid	CH ₃ I	+42	0.16	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	56.0 ^{c)}	1.0	1.9	0.4	9	Lösemittel	—
Trichlorethen, TCE	CCl ₂ CHCl	+87	0.2 ^{c)}	–0.1	–27	~0.05		Lösemittel	—
Tetrachlorethen, PER	CCl ₂ CCl ₂	+121	2.3 ^{c)}	–0.2	–6.8	0.4		Lösemittel	—
Dibrommethan	CH ₂ Br ₂	+97	1.1 ^{c)}	0	0	0.3	1	Biogen	
Bromoform	CHBr ₃	+149	1.6 ⁱ⁾	–	–			Biogen	
Narkosegase ^{g)}									
Halothan (H-2311)	CF ₃ CHClBr	+50.2	0.012	–0.001	–7 ^{d)}	1.0	50	Narkosegas	Mont. Prot.
Desfluran	CF ₃ CHFOCHF ₂	+23.5	0.34	0.01	3.1	14	2540	Narkosegas	Mont. Prot.
Sevofluran	(CF ₃) ₂ CHOCH ₂ F	+58.6	0.20	0.004	2.0 ^{d)}	1.1	130	Narkosegas	Mont. Prot.
Isoflurane	CF ₃ CHClOCHF ₂	+48.5	0.13	0.006	5.5 ^{d)}	3.2	510	Narkosegas	Mont. Prot.
Kurzlebige HFKWs/HFCKWs ^{h)}									
HFC-1234yf	CF ₃ CF=CH ₂	–30	<0.005	– ^{c)}	– ^{c)}	11–16 Tage	<4.5	Kältemittel	Mont. Prot.
HFC-1234ze(E)	t-CF ₃ CH=CHF	–19	<0.005	– ^{c)}	– ^{c)}	15–19 Tage	<7.5	Schäumung, Kältemittel	Mont. Prot.
HCFC-1233zd(E)	t-CF ₃ CH=CHCl	–18	0.035	– ^{c)}	– ^{c)}	26–46 Tage	<14	Lösemittel, Schäumung	
Sonstige									
Sulfurylfluorid	SO ₂ F ₂	-55	2.5	0.13	5.8	36	4090	Begasungsmittel, CH ₃ Br Ersatz	—

Tab. 1: Charakteristika der halogenierten Treibhausgase auf dem Jungfraujoch.

- a) Die Lebenszeit ist definiert als Gesamtreservoir einer Substanz im quasistationären Gleichgewicht in der Atmosphäre (Tonnen) über der mittleren globalen Senke (Tonnen/Jahr) (Myrre and Shindell, 2013). Werte in Klammern sind ein update aus SPARC (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).
- g) Narkosegase: Lebenszeiten und GWPs aus Referenzen in Vollmer et al., 2015a.
- h) Kurzlebige HFCKWs (HFOs): Lebenszeiten und GWPs aus Referenzen in Vollmer et al., 2015b.
- i) Bromoform (CHBr₃): Wert von 2015, danach aus messtechnischen Gründen keine Werte.

3.3 Vergleich der Daten mit den übrigen europäischen Hintergrundstationen

In diesem Kapitel werden die kontinuierlich gemessenen Konzentrationen der halogenierten organischen Verbindungen an den vier europäischen Hintergrunds-Messstationen diskutiert. Viele dieser Verbindungen werden mittlerweile seit über 15 Jahren kontinuierlich auf dem Jungfraujoch gemessen.

3.3.1 Hydrofluorkohlenwasserstoffe (HFKWs)

In Abb. 2 und Abb. 3 ist der Konzentrationsverlauf der beiden Kältemittel HFKW-125 und HFKW-134a an den vier europäischen Stationen dargestellt. Während HFKW-125 praktisch nur in Mischungen in stationären Klimaanlage eingesetzt wird (z.B. als R-404A), stammen die Emissionen von HFKW-134a zu einem beträchtlichen Teil aus dessen Verwendung als Kältemittel 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 allen drei kontinentalen Hintergrundstationen (Jungfraujoch, Mace Head, Monte Cimone) erfasst. In Ny-Alesund auf Spitzbergen sind hingegen praktisch keine regionalen Quellen sichtbar und der Verlauf entspricht der Hintergrundkonzentration in der Nordhemisphäre.

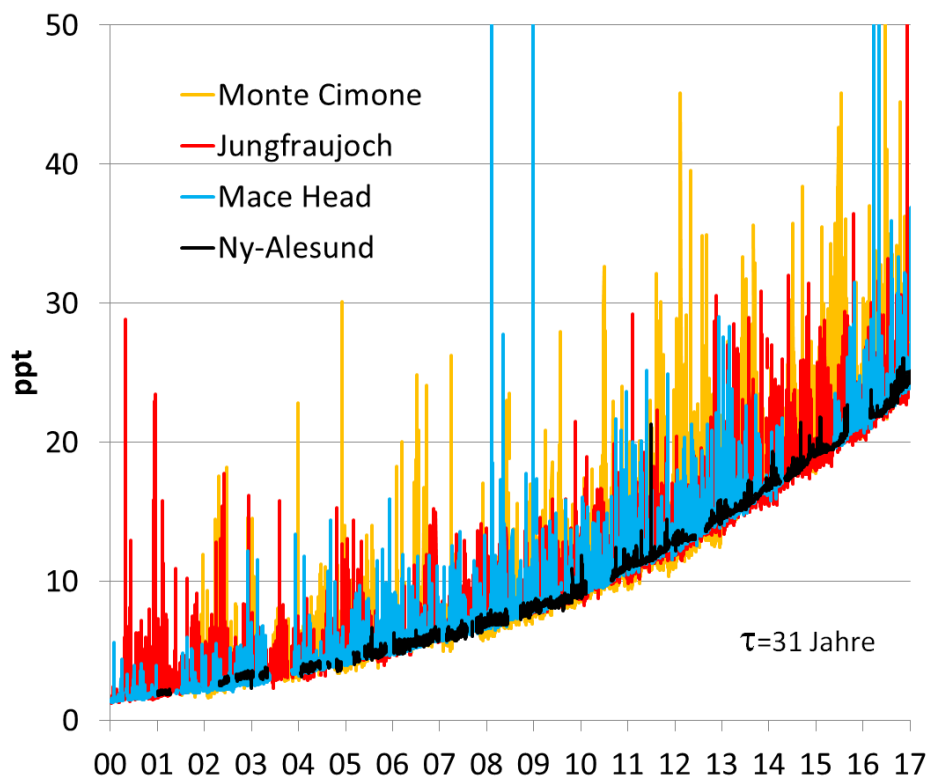


Abb. 2: Zeitreihen von HFKW-125 an vier europäischen Hintergrundstationen.

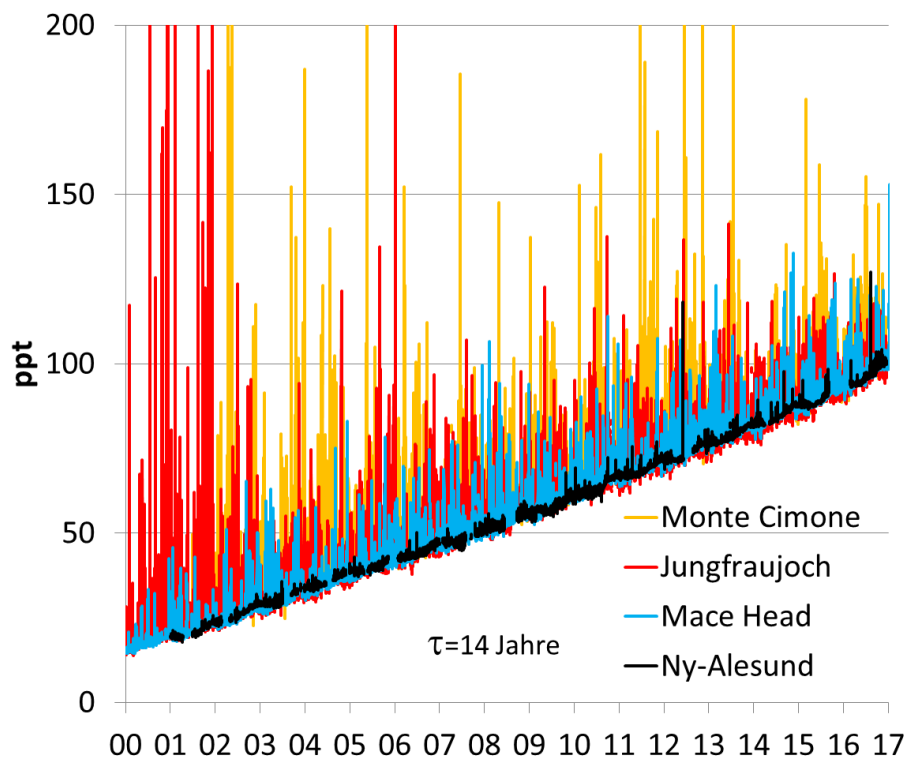


Abb. 3: Zeitreihen von HFKW-134a an vier europäischen Hintergrundstationen.

HFKW-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 Jungfraujoch sind ähnlich ausgeprägt, was auf eine relativ ausgeglichene Verteilung der europäischen Quellen hinweist (Abb. 4).

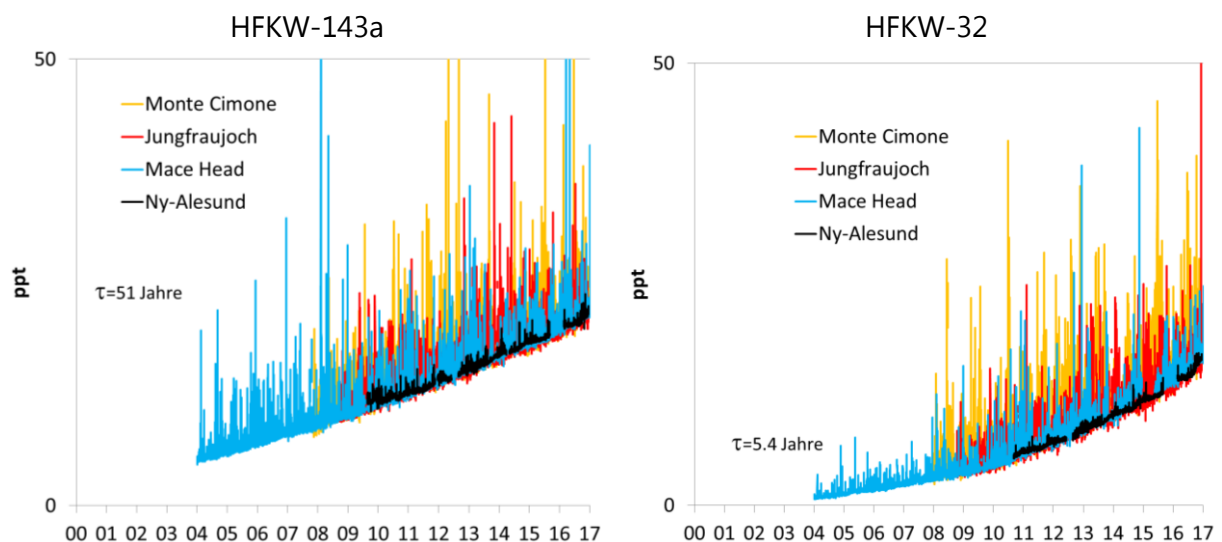


Abb. 4: Zeitreihen von HFKW-143a und HFKW-32 an vier europäischen Hintergrundstationen.

HFKW-152a wurde vor allem zur Herstellung von Isolationsschäumen eingesetzt (Abb. 5). Seit 2011 findet in Europa bei abnehmenden Spitzenereignissen keine weitere Zunahme der Konzentrationen mehr statt. Gut sichtbar ist die saisonale Schwankung mit tieferen Werten im Sommer, welche in der erhöhten Konzentration des OH-Radikals im Sommer begründet ist. Die relativ schnelle Reaktion von HFKW-152a mit dem OH-Radikal resultiert in einer relativ kurzen atmosphärischen Lebensdauer von nur 1.5 Jahren. Europäische Emissionen von HFKW-152a stammen in den letzten Jahren mehrheitlich aus Italien, sind aber auch abnehmend (siehe Kapitel 4.2.2).

HFKW-365mfc wird als Schäumungsmittel eingesetzt. Es dient in Europa vor allem als Ersatz für HFCKW-141b. Die ersten Messungen weltweit wurden auf dem Jungfraujoch 2003 durchgeführt (Abb. 6). In den Jahren 2005-2006 wurden in Mace Head relativ hohe Spitzenwerte gemessen, welche anschliessend zurückgegangen sind. Die konstante Zunahme der Hintergrundkonzentration spricht für einen hohen Verbrauch dieser Substanz.

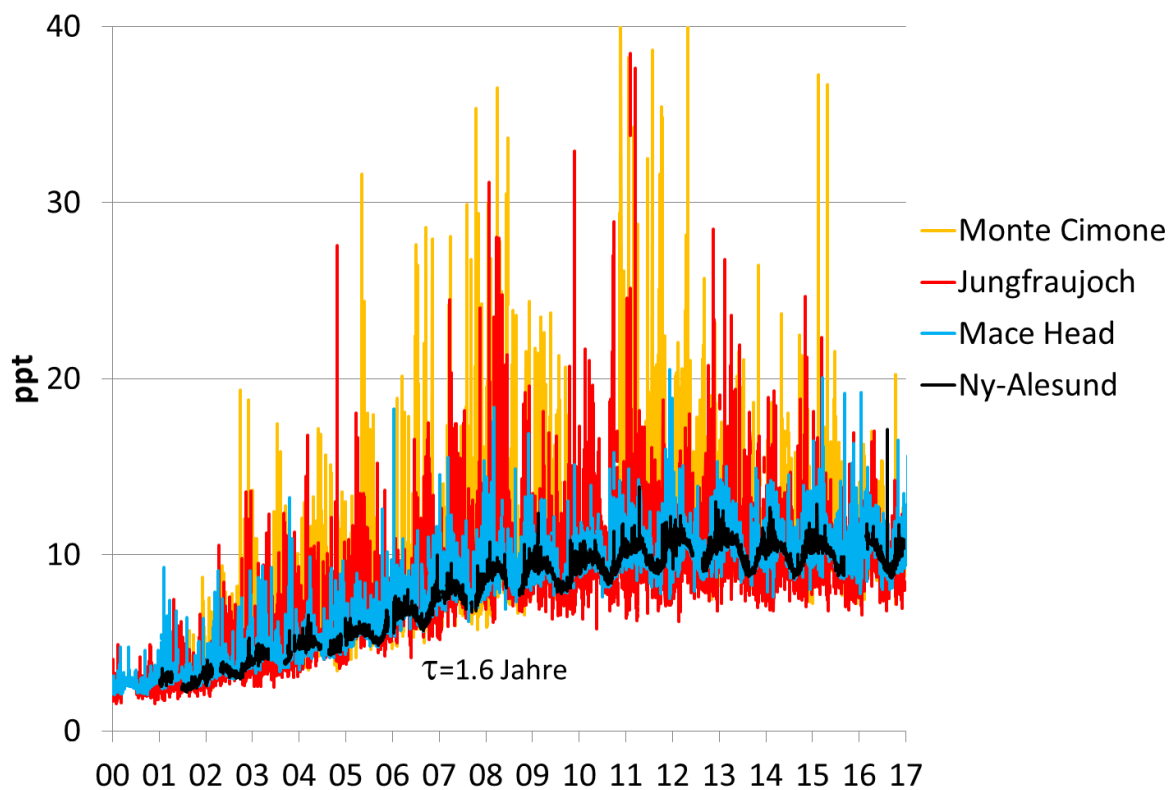


Abb. 5: Zeitreihen von HFKW-152a an vier europäischen Hintergrundstationen.

HFKW-245fa wird ebenfalls als Ersatz von HFCKW-141b in der Herstellung von Schaumstoff eingesetzt (Abb. 7). Es ist weniger feuergefährlich als HFKW-365mfc und deshalb laut Industrieangaben beliebter bei den Schaumstoffherstellern. Sein globaler Anstieg beträgt ca. 8 %/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 (7%/Jahr), siehe Abb. 8. Auf dem Jungfraujoch finden sich im Gegensatz zu Mace Head jedoch nur relativ wenige Spitzenereignisse.

Das langlebige HFKW-236fa (Abb. 8), welches nur in Nischenprodukten in Kühlungen und Feuerlöschern verwendet wird, ist in 10-mal geringeren Konzentrationen als die anderen HFKWs in der Atmosphäre vorhanden. Ab dem Jahr 2011 ist jedoch ein deutlicher Anstieg der Hintergrundkonzentration zu beobachten. Obwohl die Konzentration und der absolute Anstieg vergleichsweise klein sind, sind sie trotzdem nicht unerheblich, da diese Substanz eine atmosphärische Lebensdauer über 240 Jahren aufweist und damit ein starkes Akkumulationspotential besitzt. Einzelne Spitzenkonzentrationen in Mace Head und auf dem Jungfraujoch weisen auf eine nicht kontinuierliche Quelle hin.

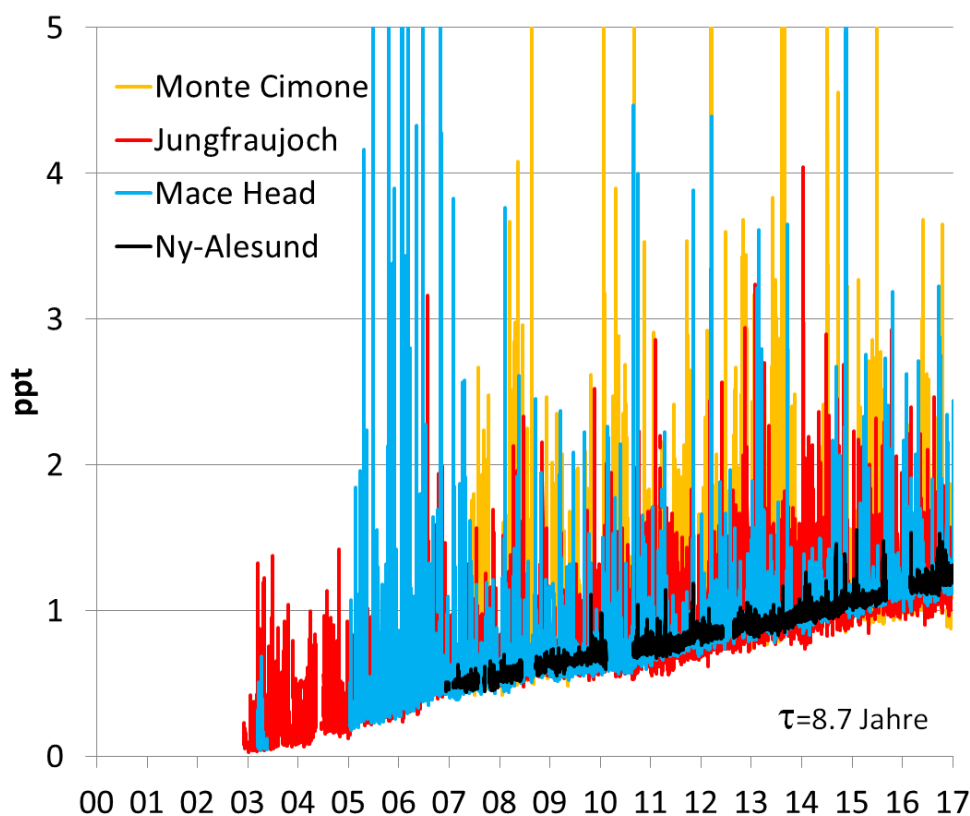


Abb. 6: Zeitreihen von HFKW-365mfc an vier europäischen Hintergrundstationen.

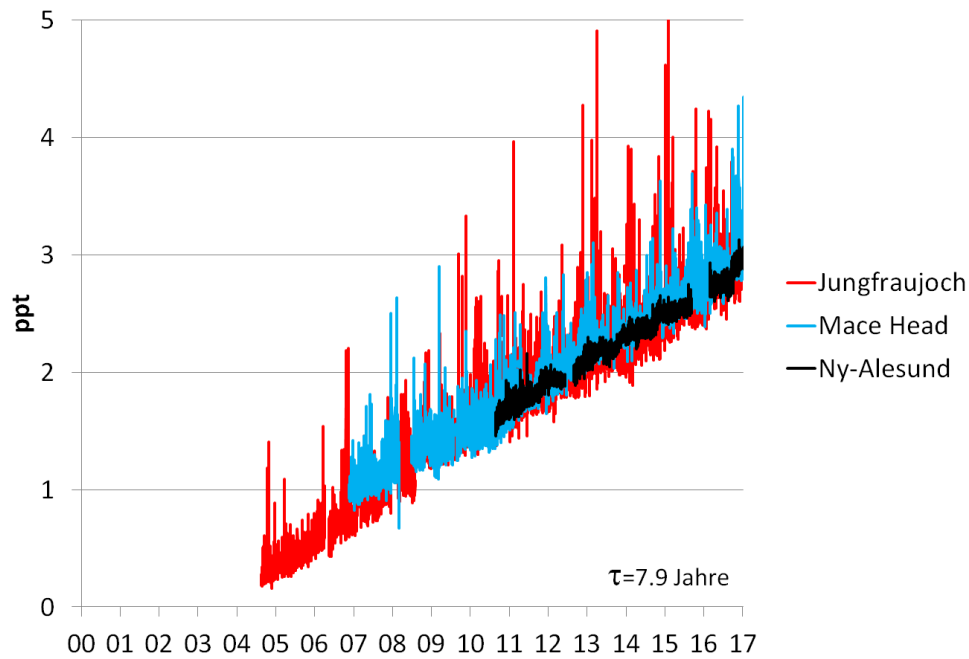


Abb. 7: Zeitreihen von HFKW-245fa an drei europäischen Hintergrundstationen.

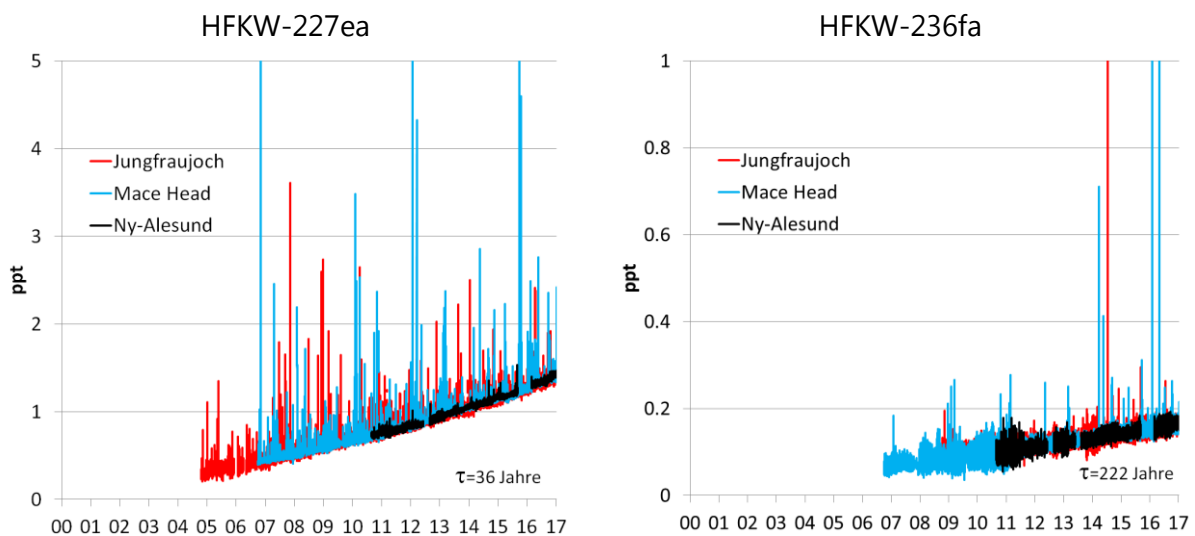


Abb. 8: Zeitreihen der HFKWs-227ea und -236fa an drei europäischen Hintergrundstationen.

Das Lösemittel HFKW-43-10mee wird an drei europäischen Stationen gemessen und es steigt global mit knapp 6 %/Jahr an (Abb. 9). Auf dem Jungfraujoch und in Ny-Alesund sind seit Beginn der Messungen Mitte 2010 praktisch keine Verschmutzungsereignisse gemessen worden, nur die Station Mace Head verzeichnet einige wenige kleine Ereignisse in der frühen Messperiode. Diese Messdaten deuten darauf hin, dass HFKW-43-10mee in Europa ein Nischenprodukt ist.

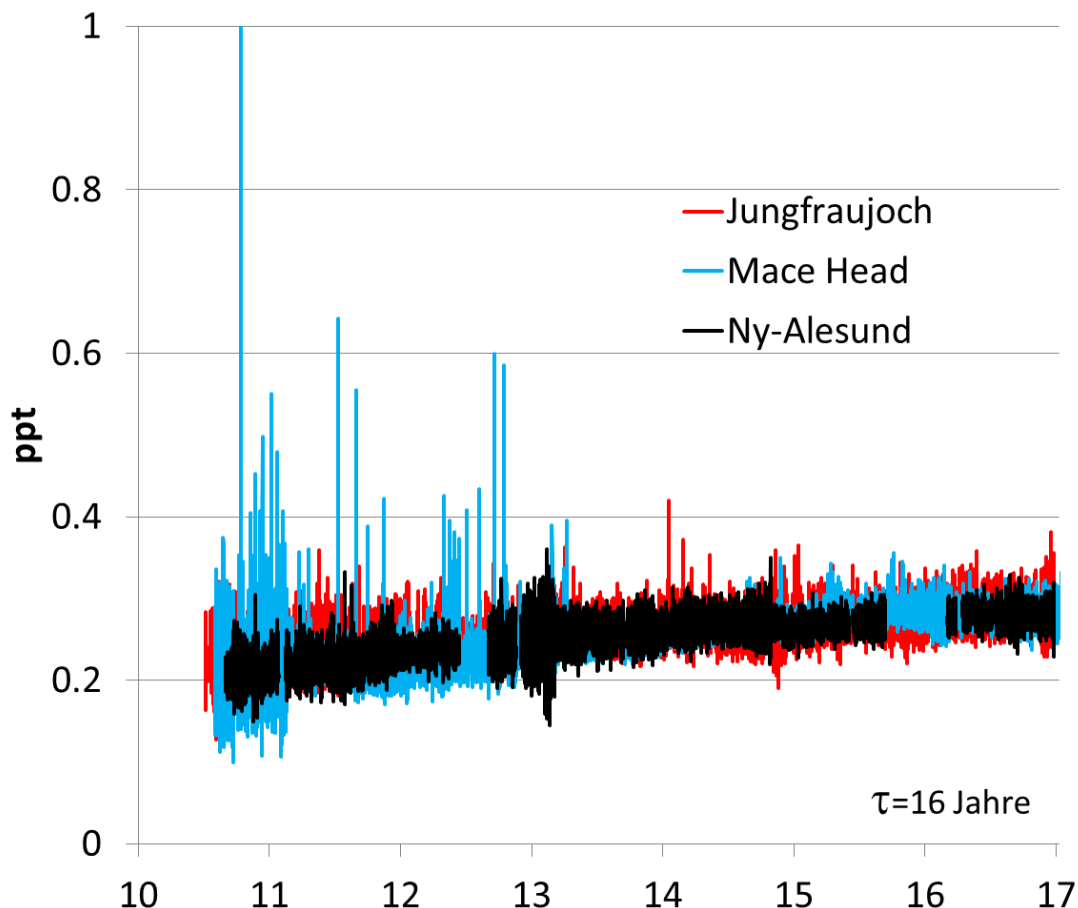


Abb. 9: Zeitreihen von HFKW-43-10mee auf dem Jungfraujoch, Ny-Alesund und in Mace Head.

HFKW-23 weist auf dem Jungfraujoch parallel zu Mace Head einen kontinuierlichen Anstieg der Hintergrundkonzentration auf (Abb. 10). Die auf dem Jungfraujoch auftretenden Spitzenereignisse sind in den letzten Jahren weniger häufig als zuvor, stammen aber immer noch aus Norditalien. 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 zerstören. Trotzdem gelangen kleinere Mengen in die Atmosphäre, welche wegen ihrem hohen Treibhausgaspotential ($\text{GWP}=12'400$) eine gewisse Wirkung auf das Klima haben. Trotz diesen Massnahmen zur Verhinderung von HFKW-23 Emissionen ist die Wachstumsrate dieser Substanz immer noch ansteigend.

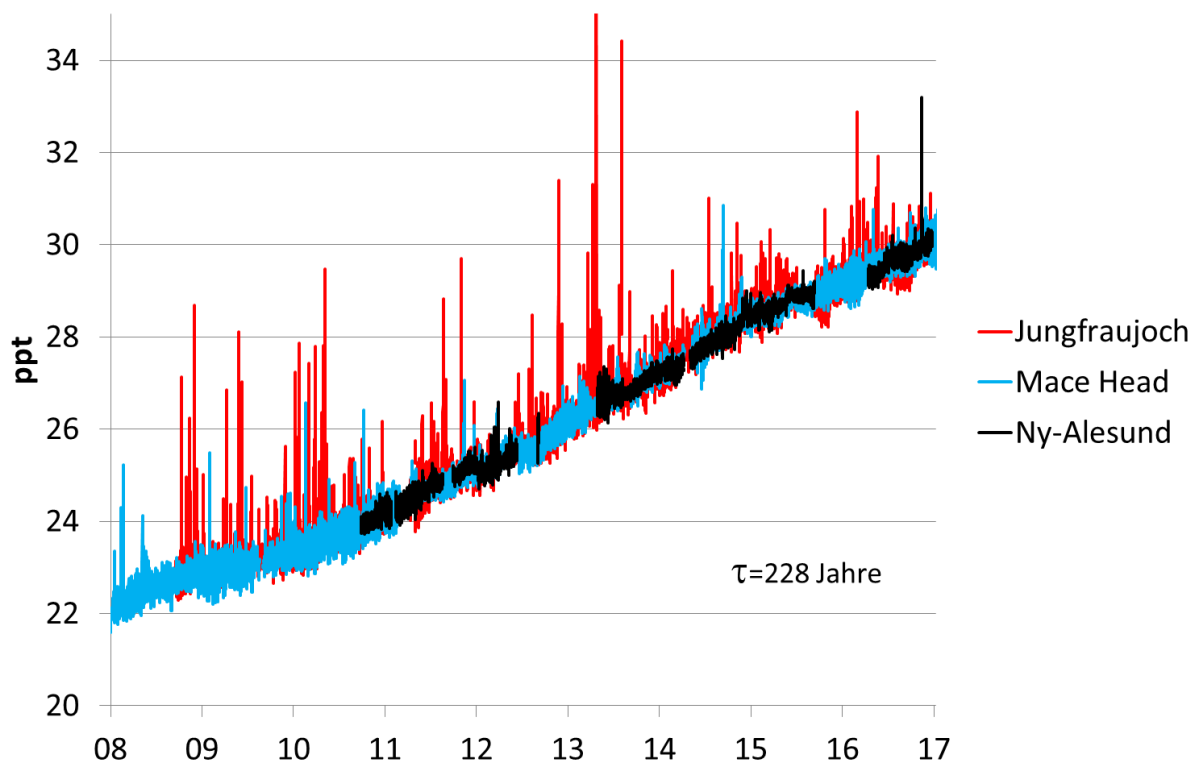


Abb. 10: Zeitreihen von HFKW-23 an drei europäischen Hintergrundstationen.

Kurzlebige ungesättigte HFKWs und HFCKWs (Hydrofluoroolefine, HFOs)

Da langlebige HFKWs ein hohes Treibhausgaspotential aufweisen (z.B. GWP (100 Jahre) von HFKW-134a: 1300), hat sich der umweltpolitische Druck in den letzten Jahren erhöht, diese Substanzen zu ersetzen. Als Ersatzprodukte werden seit einiger Zeit ungesättigte HFKWs (Hydrofluoroolefine, HFOs) vermarktet. In Abb. 11 sind die eingesetzten halogenierten Propene gezeigt, welche auf dem Jungfraujoch als weltweit einziger Station routinemässig seit 2011 gemessen werden. Resultate dieser Messungen konnten 2015 veröffentlicht werden (Vollmer et al., 2015b). Die Messungen dieser kurzlebigen Substanzen haben nun auch an anderen AGAGE Stationen begonnen, allerdings bis jetzt noch ohne Kalibration.

In Klimaanlage von neuen Autotypen sollten in Europa ab 2011 gemäss der F-Gas Regulierung Kältemittel eingesetzt werden, welche ein GWP von weniger als 150 haben. Die Industrie möchte für diese Anwendung als Ersatzprodukt HFKW-1234yf ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$) verwenden. 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. HFKW-1234yf war auf dem Jungfraujoch 2011/2012 nur während einzelner Verschmutzungsereignisse messbar. Aber seit 2013 haben die Ereignisse mit detektierbarem HFKW-1234yf in Häufigkeit und Grösse deutlich zugenommen. Die Messreihe ist daher ein gutes Beispiel der Früherkennung durch kontinuierliche Beobachtungen. Eine Abschätzung der europäischen HFKW-1234yf Emissionen ist zurzeit aufgrund der noch sporadischen Verschmutzungsereignisse und wegen der sehr kurzen Lebensdauer schwierig.

Zur Verwendung als Schäumungsmittel und in Aerosolen/Druckgaspackungen vermarktet die Industrie seit einigen Jahren auch das HFKW-1234ze(E) ($\text{trans-CF}_3\text{CH=CHF}$). Diese Substanz hat in mittleren Breitengraden eine Lebensdauer von 23 Tagen und ein GWP von <1. Bei ihrem Abbau entstehen nur sehr geringe Mengen an TFA. Diese Substanz ist auf dem Jungfraujoch oft in messbaren Konzentrationen vorhanden. Zudem treten kurzzeitig während ein paar Tagen extrem grosse Verschmutzungsereignisse auf, insbesondere 6 Ereignisse jeweils in den Spätwintern 2012 – 2017, welche Höchstkonzentrationen bis zu 14 ppt zeigen (Abb. 11).

Das HFCKW-1233zdE ($\text{trans-CHCl=CH-CF}_3$) wird als Schäumungs- und Lösemittel eingesetzt. Diese Substanz enthält neben Fluor auch Chlor und weist eine etwas längere Lebensdauer als die beiden anderen kurzlebigen HFKWs auf (37 Tage in mittleren Breitengraden). In den Jahren 2013 und 2014 war HFCKW-1233zdE auf dem Jungfraujoch in vielen Luftproben nicht nachweisbar, aber seit 2015 sind alle Messungen über der Detektionsgrenze, was auf ansteigende Emissionen hinweist (Abb. 11). Allerdings ist die Zahl der Verschmutzungsereignisse gering, was darauf hindeutet, dass die Mehrheit dieser Emissionen ausserhalb von Europa stattfindet. HFCKW-1233zdE weist auf Grund des stärkeren photochemischen Abbaus im Sommer einen deutlichen saisonalen Zyklus auf.

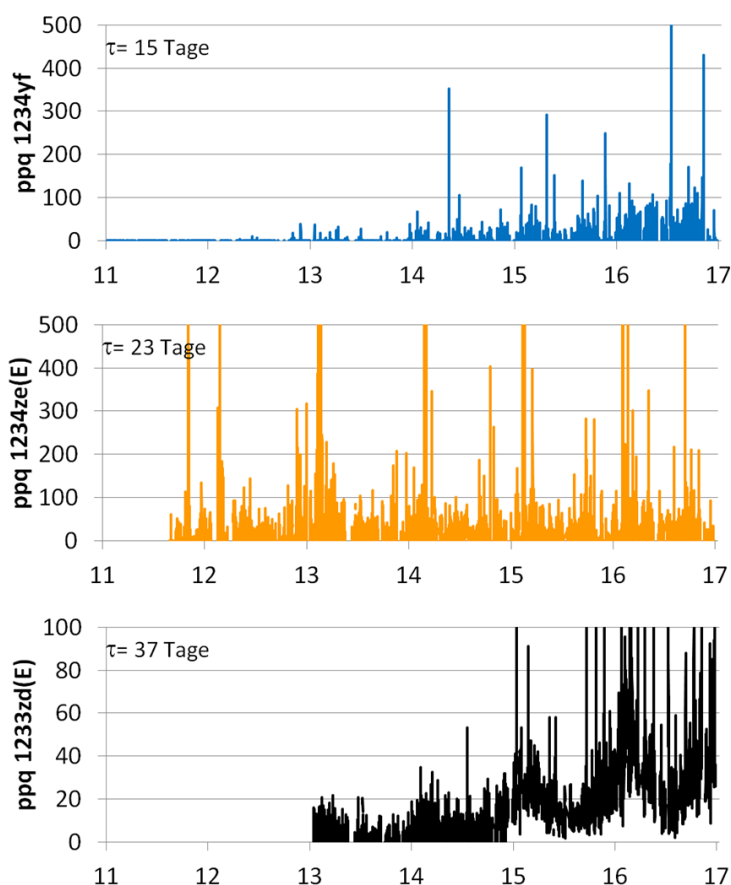


Abb. 11: Zeitreihen der kurzlebigen ungesättigten HFKWs 1234yf,-1234ze(E) und-1233zd(E) auf dem Jungfraujoch.

Inhalationsanästhetika (Flurane)

Seit 2013 werden langlebige fluorierte Inhalationsanästhetika auf dem Jungfraujoch gemessen (Abb. 12). Die drei Substanzen aus der Gruppe der Flurane (fluorierte Ether) sind sehr stabil, sowohl während der Applikation im Operationssaal (praktisch keine Metabolisierung) als auch in der Atmosphäre. In Europa werden Sevofluran (Lebensdauer 1.1 Jahr, GWP 130), Desfluran (Lebensdauer 14 Jahre, GWP 2540) und Isofluran (Lebensdauer 3.2 Jahre, GWP 510) verwendet. In der Schweiz werden Sevofluran und Desfluran hauptsächlich in der Humanmedizin angewandt, während Isofluran in der Tiermedizin genutzt wird.

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

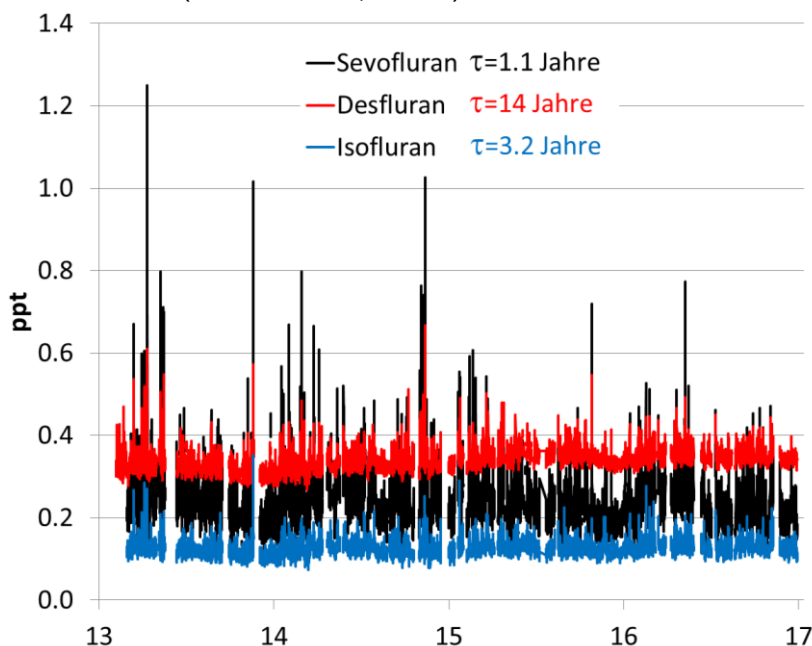


Abb. 12: Zeitreihen von Sevofluran, Desfluran und Isofluran auf dem Jungfraujoch.

3.3.2 Perfluorierte Verbindungen

Die Einführung des Medusa Systems hat die Anzahl und die Qualität der Messungen von perfluorierten Verbindungen auf dem Jungfraujoch 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 ungenügend. In Abb. 13 ist der deutliche Qualitätsgewinn für SF₆ 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 nicht-CO₂ Treibhausgase werden würde. Mit dem Medusa System

können Verschmutzungsereignisse viel besser vom Hintergrund unterschieden werden, was die Qualität der anthropogenen Emissionsabschätzung in den letzten Jahren deutlich erhöht hat.

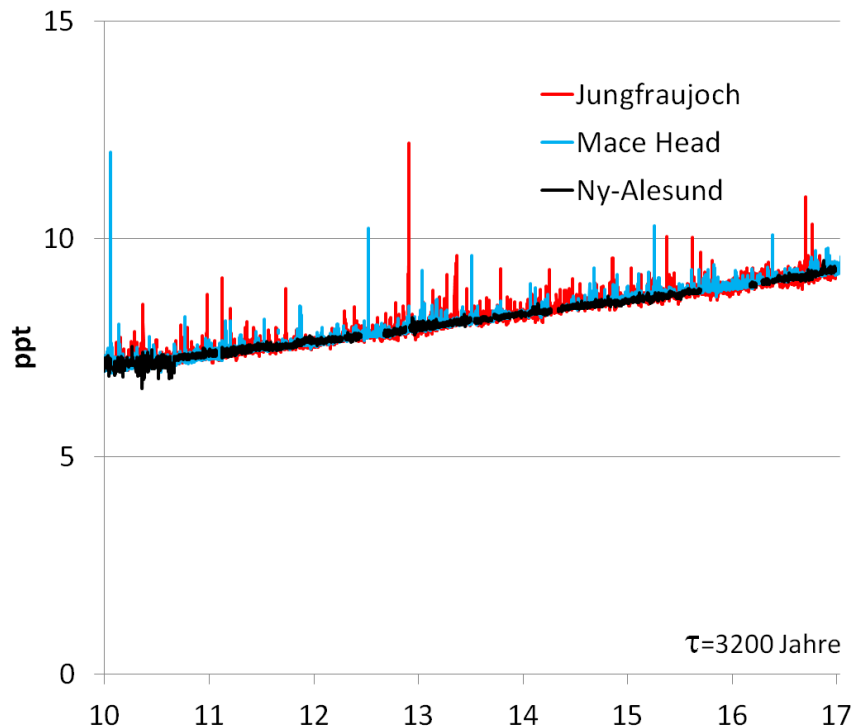


Abb. 13: Zeitreihen von SF_6 an drei europäischen Hintergrundstationen.

Eine ähnliche Verbesserung der Qualität konnte für PFKW-116 (C_2F_6) erreicht werden (Abb. 14). Emissionen von PFKW-116 finden bei der Produktion von Aluminium und bei der Herstellung von elektronischen Leiterplatten statt. Auf dem Jungfraujoch werden jedoch praktisch keine Verschmutzungsereignisse gemessen.

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

PFKW-318 weist nach CF_4 und PFKW-116 die dritthöchsten Konzentrationen innerhalb der PFKWs in der globalen Atmosphäre auf. Die globale Anstiegsrate dieser langlebigen Substanz (atmosphärische Lebensdauer 3200 Jahre) beträgt zurzeit etwa 0.06 ppt/Jahr (ca. 4 %/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 AGAGE Stationen starke und häufige Emissionsereignisse.

CF_4 weist mit mehr als 80 ppt die höchste Hintergrundkonzentration auf (Abb. 14, 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.

C_6F_{14} (PFC-51-14) wird auf dem Jungfraujoch seit 2011 gemessen (Abb. 14). Die Konzentrationen liegen zurzeit bei ca. 0.3 ppt. Die Zeitreihe zeigt einen leichten Aufwärtstrend, dessen Quantifizierung zurzeit jedoch 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. Mit dem Umbau der letzten drei Stationen im 2016 wurde diese Substanz in das reguläre Messprogramm von AGAGE aufgenommen. Seit Beginn der Messungen wurden auf dem Jungfraujoch keine Verschmutzungsereignisse beobachtet. Global steigt NF_3 aber mit etwa 12 %/Jahr an, wobei Emissionen vor allem im Einzugsgebiet der Gosan Station in Südkorea festgestellt werden.

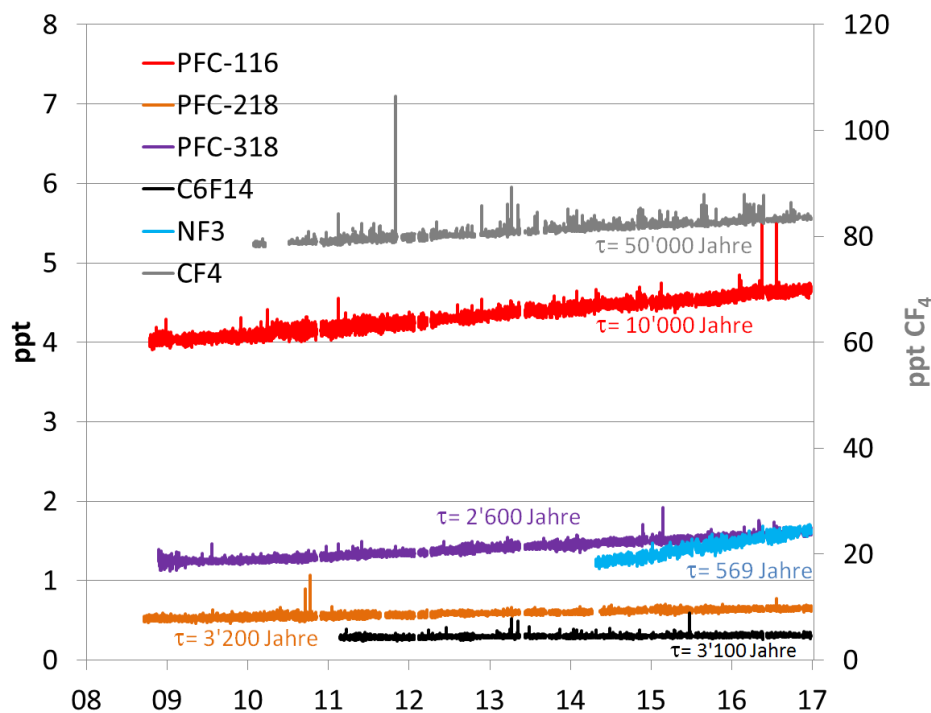


Abb. 14: Zeitreihen der perfluorierten Verbindungen auf dem Jungfraujoch. Rechte Achse: CF_4 ; Linke Achse: PFKW-116 (C_2F_6), PFKW-218 (C_3F_8), PFKW-318 (cyclo- C_4F_8), NF_3 und C_6F_{14} .

3.3.3 Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) und bromierte Halone

Die im Montreal-Protokoll reglementierten FCKW-11, -12 und -113 zeigen auf dem Jungfraujoch (wie auch an allen anderen globalen Stationen) eine kontinuierliche Abnahme (Abb. 15). Beim FCKW-12 ist die deutliche Verbesserung der Messgenauigkeit ab 2008 mit der Medusa-Technologie gut sichtbar. Obwohl diese Substanzen ab 2010 mit einem weltweiten Verbot belegt sind, werden auf dem Jungfraujoch immer noch sporadisch kleine 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 in Feuerlöschern eingesetzt und weisen Konzentrationen von ca. 3.5 ppt auf (Abb. 16). Sie wurden ebenfalls 2010 im Montreal Protokoll verboten, allerdings mit gewissen Ausnahmen (z.B. Einsatz in Flugzeugen und Militäranlagen). Halon-1301 ist bis vor ein paar Jahren in der Atmosphäre immer noch angestiegen, hat sich aber mittlerweile stabilisiert. Auf dem Jungfraujoch 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. Die Konzentration von Halon-2402 liegt bei ca. 0.4 ppt und ist am Sinken (keine Grafik). Auf dem Jungfraujoch werden keine Verschmutzungsereignisse von H-2402 gemessen.

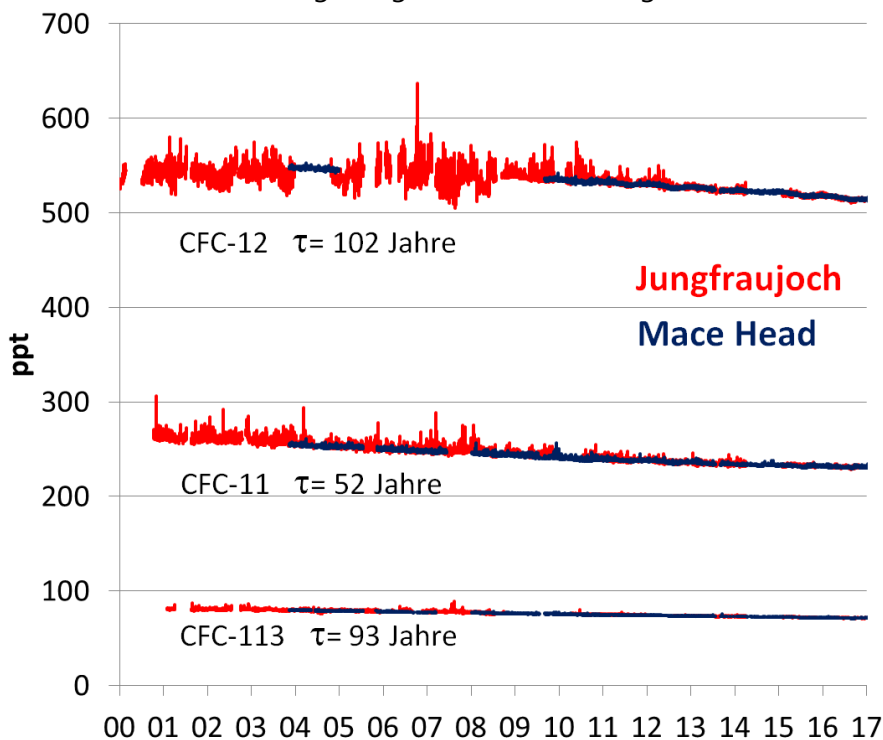


Abb. 15: Zeitreihen von FCKW-11, FCKW-12 und FCKW-113 an zwei europäischen Hintergrundstationen.

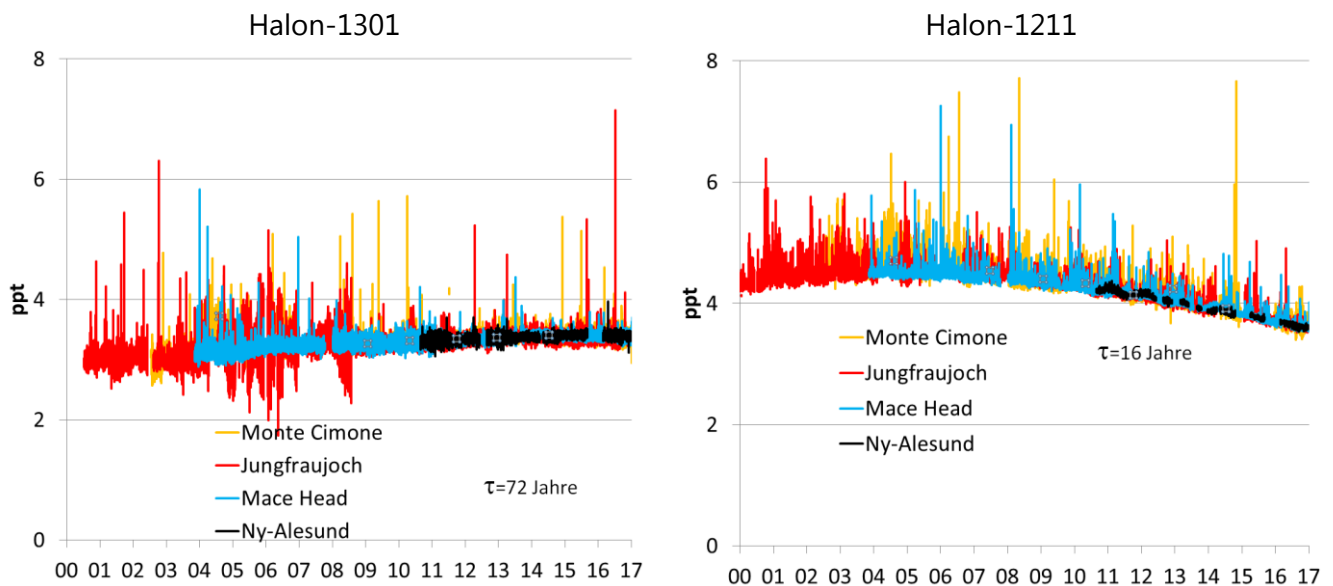


Abb. 16: Zeitreihen von Halon-1301 (CBrF_3) und Halon-1211 (CBrClF_2) an vier europäischen Hintergrundstationen.

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 Besucherterrasse) konnte das Problem definitiv behoben werden.

HFCKW-22 wurde in grossen Mengen als Kältemittel in Klimaanlage eingesetzt und eher selten als Treibmittel für Schäume. Sein Einsatz ist heute in Europa verboten und die meisten HFCKW-22 Anlagen wurden entfernt. Mit ca. 250 ppt hat HFCKW-22 die mit Abstand höchste Konzentration aller HFCKWs in der Atmosphäre (Abb. 17). Diese relativ langlebige Substanz (Lebensdauer 12 Jahre) wächst aufgrund ihres weitverbreiteten Gebrauchs in den Artikel-5 Ländern immer noch mit ca. 2 %/Jahr (ca. 4 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. 17) relativ klein sind. Global hat sich die HFCKW-142b Konzentration in den letzten zwei Jahren stabilisiert.

Das vor allem in der Schaumstoffherstellung verwendete HFCKW-141b zeigte nach dem Verbot seines Gebrauchs in den Industrieländern ab 2003 zuerst eine Stabilisierung der Konzentrationen (Abb. 18). Danach fand jedoch wegen dem erhöhten Gebrauch von HFCKW-141b (und der übrigen HFCKWs) in Entwicklungsländern wie China und Indien ein Wiederanstieg statt.

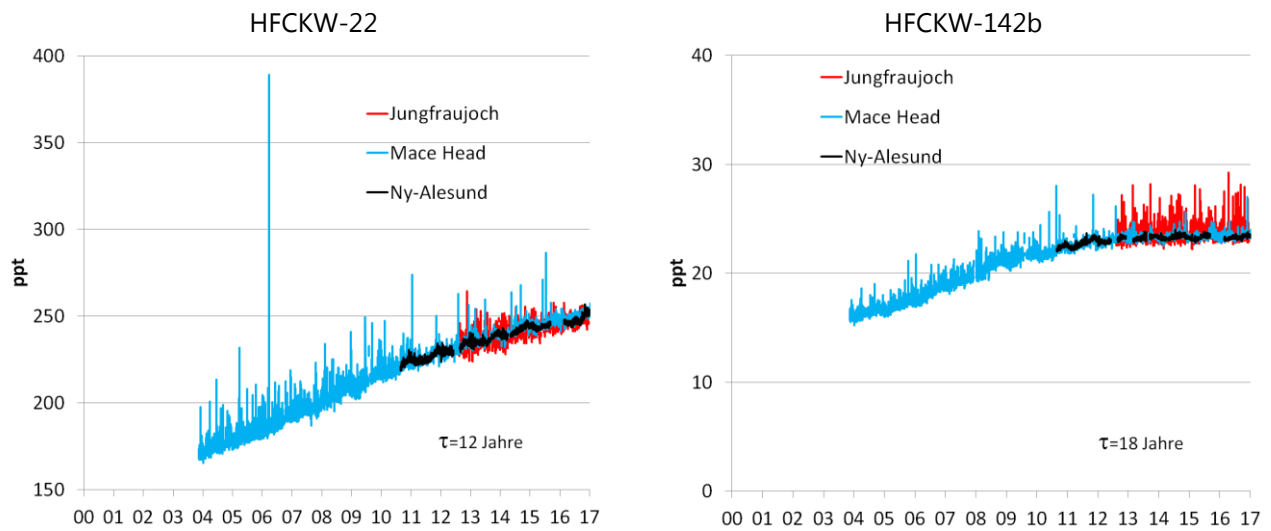


Abb. 17: Zeitreihe von HFCKW-22 und HFCKW-142b an drei europäischen Hintergrundstationen.

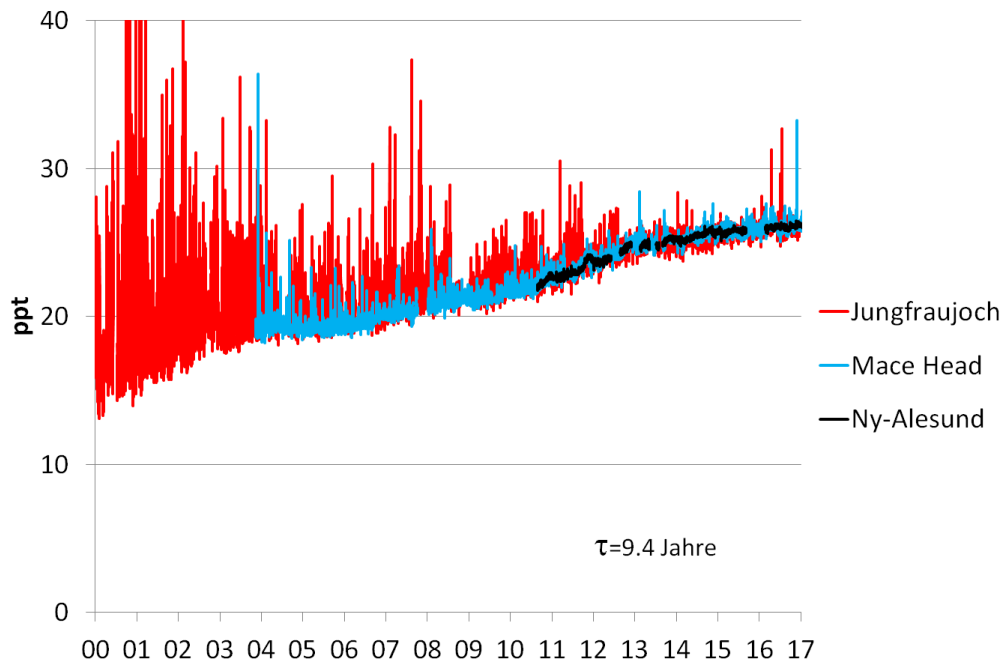


Abb. 18: Zeitreihe von HFCKW-141b an drei europäischen Hintergrundstationen.

3.3.5 Chlorierte Lösemittel

1,1,1-Trichlorethan (CH_3CCl_3) wurde weltweit in grossen Mengen zur Entfettung von Metallteilen und als Lösemittel 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. 19). Diese nahezu exponentielle Abnahme von 1,1,1-Trichlorethan weist darauf hin, dass die Substanz weltweit praktisch nicht mehr eingesetzt wird. Obwohl auch für das früher als Lösemittel verwendete Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) keine europäischen Quellen (als Spitzenereignisse) mehr sichtbar sind, ist dessen Abnahme, bedingt durch die längere Lebensdauer von 33 Jahren, bedeutend langsamer (Abb. 19). 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 weniger schnell, als auf Grund der Annahmen über die Quellen und der Lebensdauer erwartet würde. Es wird deshalb vermutet, dass entweder die Emissionen oder die Lebensdauer unterschätzt werden. Deshalb wurde 2015 von der Empa und der NASA, innerhalb des internationalen Projekts SPARC (Stratospheric Processes And their Role in Climate), ein Workshop organisiert um die Lebensdauer von CCl_4 mit neusten Modellen zu re-evaluieren und mögliche industrielle Quellen abzuschätzen. Aufgrund dieser Aktivitäten wurde die Lebensdauer von 26 auf 33 Jahre korrigiert. Zudem wird heute davon ausgegangen, dass es insbesondere im asiatischen Raum immer noch grössere Emissionsquellen gibt.

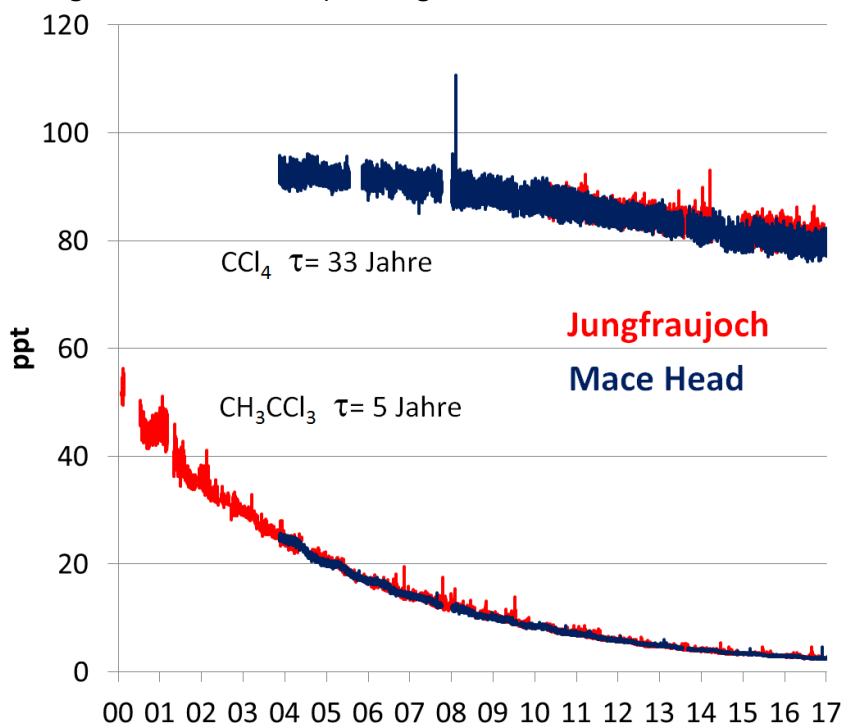


Abb. 19: Zeitreihen von 1,1,1-Trichlorethan (CH_3CCl_3) und Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) an zwei europäischen Hintergrundstationen.

Kurzlebige chlorierte Kohlenwasserstoffe, welche vor allem als Lösemittel eingesetzt werden, wurden im Montreal Protokoll 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. 20 das nichtlimitierte Lösemittel Methylenchlorid (CH_2Cl_2) gezeigt, mit sehr hohen Spitzenkonzentrationen an allen europäischen Stationen mit Ausnahme von Ny-Alesund (Spitzbergen). Der Grund für den für diese Substanz erkennbaren globalen Anstieg ist nicht klar, könnte aber in der vermehrten Herstellung einzelner fluorierter Substanzen, wie z.B. HFKW-32, begründet sein.

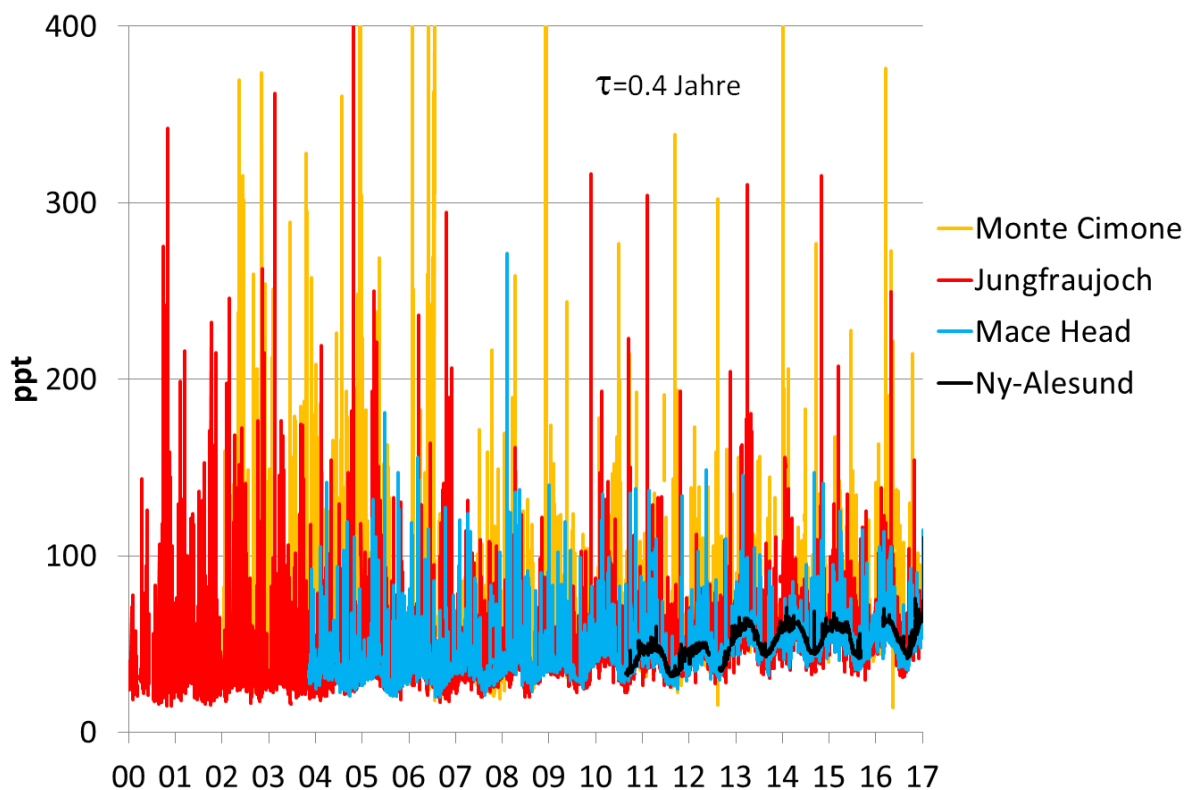


Abb. 20: Zeitreihen von CH_2Cl_2 (Methylenchlorid) an vier europäischen Hintergrundstationen.

3.3.6 CH₃Br (Methylbromid) und SO₂F₂ (Sulfurylfluorid)

Methylbromid wurde früher 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 seit 2007) keine Ausnahmen mehr genehmigt. In den Entwicklungsländern ist die Verwendung von CH₃Br in der Landwirtschaft ab 2015 ebenfalls verboten.

An den europäischen Stationen ist der Trend für CH₃Br einheitlich negativ. Auf dem Jungfraujoch und in Monte Cimone haben Spitzenereignisse als Folge des verminderten Gebrauchs deutlich abgenommen (Abb. 21).

Sulfurylfluorid (SO₂F₂) wird weltweit als Ersatzprodukt für CH₃Br in den QPS Anwendungen eingesetzt. Die Messungen auf dem Jungfraujoch und in Mace Head zeigen eine ansteigende Hintergrundkonzentration von 5.8 %/Jahr (Abb. 19). Die nur vereinzelt auftretenden Spitzenereignisse deuten darauf hin, dass SO₂F₂ in Europa noch nicht in grossem Umfang 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 Spitzenereignisse beobachtet und dies bei unterschiedlichen Anströmungsrichtungen (z.B. Ostanströmung).

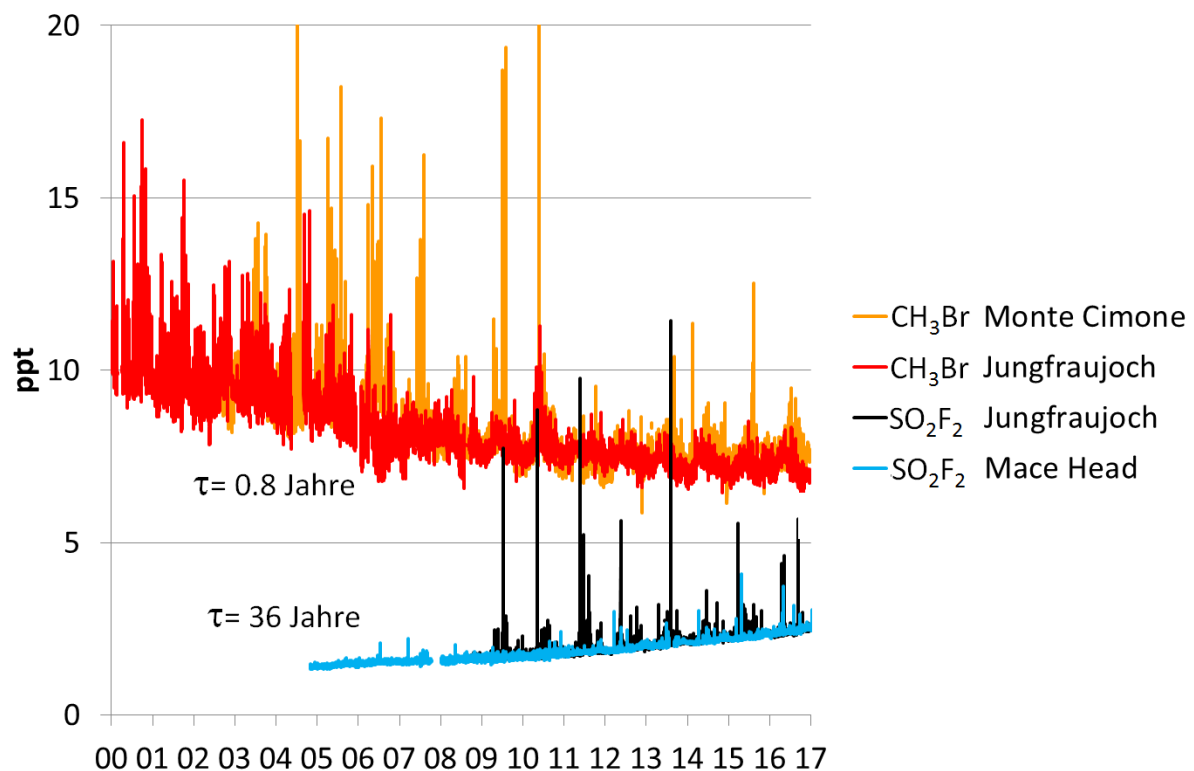


Abb. 21: Zeitreihen von Methylbromid (CH₃Br) und Sulfurylfluorid (SO₂F₂) an europäischen Hintergrundstationen.

3.3.7 Neu gemessene Substanzen

HFCKW-133a ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$) und HFCKW-31 (CH_2ClF_2) werden seit 2014 von der Empa gemessen. Für beide Substanzen kennt man keine signifikanten Endverbraucher und HFCKW-133a ist zudem toxisch. Beide Substanzen entstehen als Nebenprodukt bei der Herstellung von HFKWs – HFCKW-133a bei der Produktion von HFKW-134a, und HFKW-125 und HFCKW-31 bei der Produktion von HFKW-32.

HFCKW-133a wurde erstmal von Laube et al. (2014, Nature Geosciences) entdeckt und in Luftproben aus der Südhemisphäre nachgewiesen. Die Empa hat durch erweiterte Messungen in beiden Hemisphären unter Zuhilfenahme von archivierten Luftproben und insbesondere durch kontinuierliche Messungen auf dem Jungfraujoch den globalen Datensatz erweitert und entsprechende Emissionen berechnet (Abb. 22a). Diese beliefen sich im Jahr 2012 auf ca. 3 kt/Jahr. Anschliessend wurde ein markanter Abfall der atmosphärischen Konzentrationen und der Emissionen festgestellt, was darauf hindeutet, dass die Leckagen in den HFKW-134a Produktionsstätten vermindert wurden.

Dieser Abfall war aber nur von begrenzter Dauer; neuste Daten zeigen überraschenderweise eine erneute Umkehrung im Trend, das heisst, HFCKW-133a steigt wieder deutlich an. Dies wird mittlerweile durch andere Stationen bestätigt, welche auf Grund der Beobachtungen der Empa eigene Messreihen aufgenommen haben. Das fluktuierende Verhalten von HFCKW-133a zeigt unter anderem, dass diese Substanz nicht signifikant als Kontamination im HFKW-134a Endprodukt auftreten kann, weil das aufgrund der monoton ansteigenden HFKW-134a Emissionen zu einem ähnlichen kontinuierlichen Anstieg der HFCKW-133a Emissionen führen müsste. Das Fehlen von HFCKW-133a in reinem HFKW-134a wurde von der Empa auch analytisch bestätigt. All dies verstärkt die Annahme, dass HCFC-133a während der Herstellung von HFKW als Zwischenprodukt in die Atmosphäre emittiert wird.

HFCKW-31 wurde in der Atmosphäre weltweit erstmals von der Empa gemessen (Schoenenberger et al., 2015). Die Konzentrationen von HFCKW-31 betragen nur ca. 0.15 ppt. Erstaunlicherweise wurde für HFCKW-31 ein sehr ähnlicher Verlauf in der Atmosphäre gefunden wie für HFCKW-133a, mit ansteigenden Konzentrationen zwischen 2000 und 2012, welche im 2012 zu globalen Emissionen von 840 t/Jahr führten. Anschliessend fielen die Konzentrationen und Emissionen bis 2015 wieder stark ab. Weil HFCKW-133a und HFCKW-31 aus der Produktion von unterschiedlichen HFKWs stammen, wurden die Parallelen als Zufall oder ähnliche Verbesserungen in den grossen asiatischen Produktionsstätten z.B. durch Regulierungen der Regierungen interpretiert. Technische Gründe verhinderten kontinuierliche Messungen im letzten Jahr, da HFCKW-31 nur auf relativ frisch eingesetzten Chromatographiesäulen gemessen werden kann.

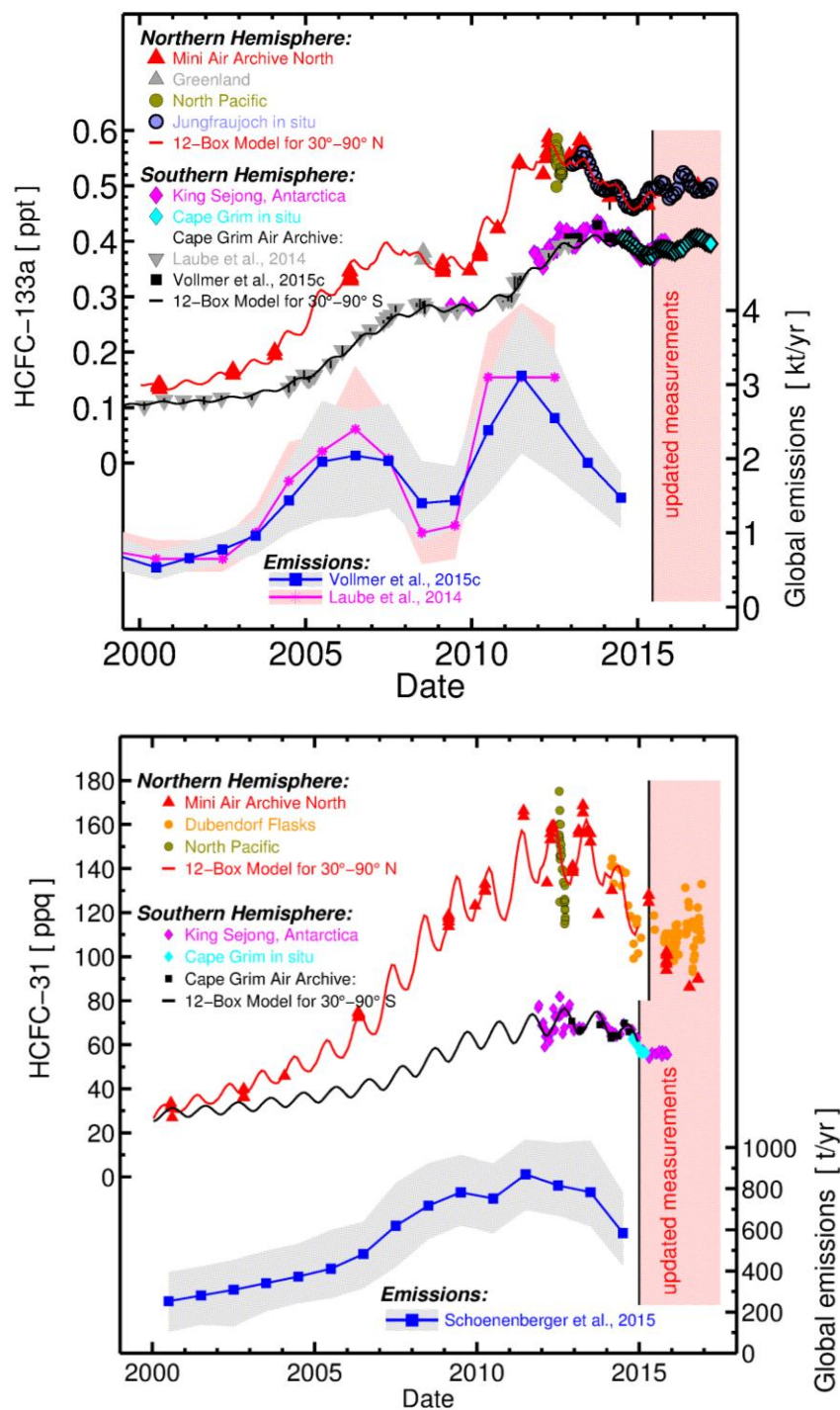


Abb. 22: Zeitreihen der Konzentration und der globalen Emissionen von HFCKW-133a (links, Vollmer et al., 2015c) und HFCKW-31 (rechts, Schoenenberger et al., 2015). Bei HFCKW-133a haben die atmosphärischen Konzentrationen in beiden Hemisphären generell zugenommen, die Anstiege wurden allerdings durch Reduktionen in den Emissionen unterbrochen. Die Graphik ist aus Vollmer et al., 2015c modifiziert übernommen und mit neuesten Messungen erweitert worden. Bei HCFC-31 wird für die letzten paar Jahre eine Stabilisierung in den Konzentrationen verzeichnet (Daten aus Schönenberger et al., 2015, erweitert).

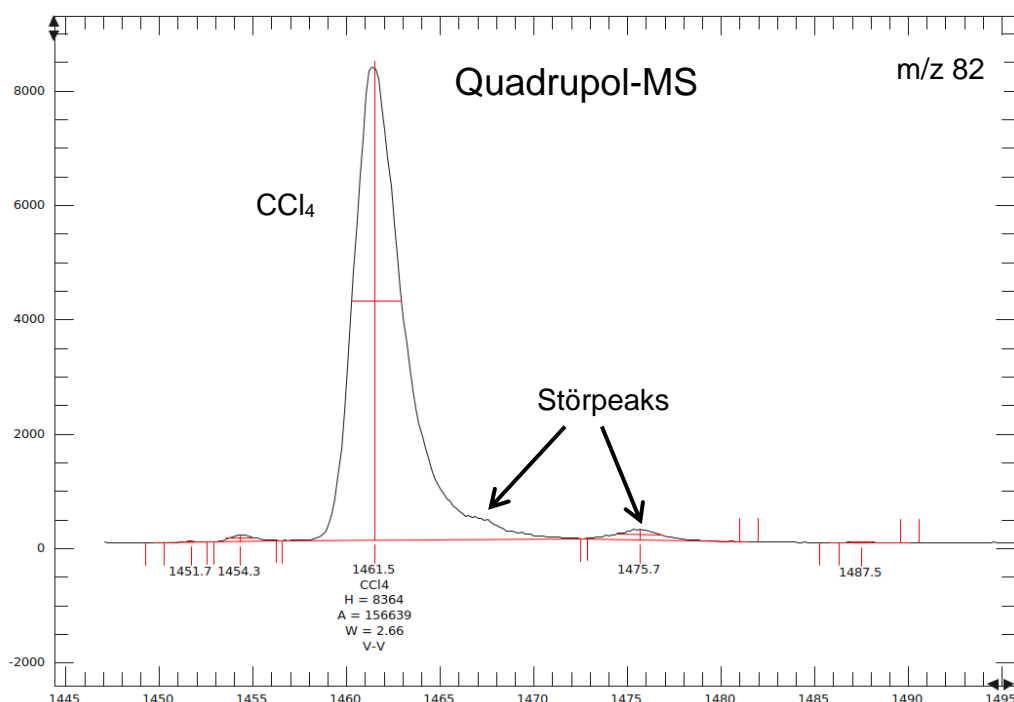
3.3.8 Neue Messtechnik

Die HALCLIM Messungen wurden bis anhin mit einer Medusa Aufkonzentriereinheit und einem Gaschromatograph (GC) – Quadrupol Massenspektrometer (MS) durchgeführt. Die Empa arbeitet mit finanzieller Unterstützung durch SNF und BAFU an einer Weiterentwicklung der Messtechnik, sowohl bei der Aufkonzentrierung (Advanced PRECONcentration system) als auch bei der Detektierung durch ein Time-of-Flight (TOF) MS. Die APRECON Aufkonzentrierung ist momentan im Aufbau und wird in einem späteren Bericht detailliert beschrieben. Für die Messungen mit dem TOF-MS sind erste Resultate erhältlich.

Das TOF-MS erlaubt gegenüber dem Quadrupol-MS eine viel höhere Massenauflösung. Während letzteres nur ganze Massen detektieren kann, wie z.B. das CF_3^+ Fragment als Masse/Ladung (m/z) 69, kann das TOF-MS das gleiche Fragment mit seiner exakten Masse 68.9947 detektieren und somit von ähnlichen Massen (zum Beispiel von Kohlenwasserstoffen) unterscheiden. Zudem kann das TOF-MS bei ähnlicher Empfindlichkeit einen ganzen Massenbereich gleichzeitig hochaufgelöst messen, während das Quadrupol-MS gleichzeitig nur etwa 10 Fragmente/Massen detektiert. Die Daten entsprechen einem Fingerabdruck der gemessenen Luft und können auch zu späteren Zeiten analysiert werden.

In einem ersten Test wurde ein Medusa System an der Empa verwendet, um Luftproben gleichzeitig mittels Quadrupol-MS und TOF-MS zu analysieren. Dazu wurde nach der GC-Trennung die Probe zur Hälfte auf die beiden MS verteilt. Die bessere Unterscheidung von Fragmenten ist anhand des CCl_4 in Figur 23 gezeigt.

Das TOF-MS wird nun mit einer neuen APRECON Aufkonzentriereinheit verbunden und soll in Zukunft verbesserte Luftmessungen der halogenierten Substanzen erlauben. Zurzeit wird auch an einer effizienten Prozessierung und Speicherung der sehr grossen Datenmengen gearbeitet, welche durch die TOF-MS Messung entstehen.



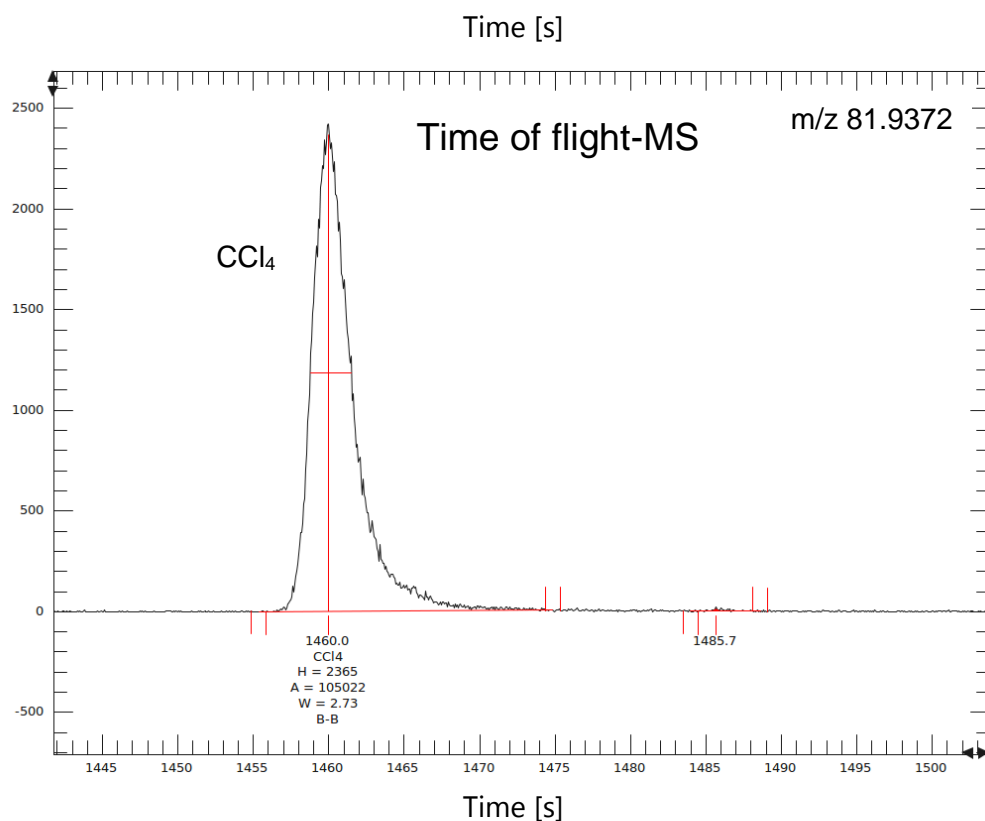


Abb. 23: Messung von CCl_4 mit Quadrupole-MS (oben) und mit TOF-MS (unten). Eine 2-L Luftprobe wurde mit einem Medusa System aufkonzentriert und nach dem Gaschromatographen geteilt auf die beiden MS geleitet. Das Quadrupol-MS hat eine Massenauflösung von 1 und misst das CCl_2^+ Fragment als m/z 82. Das TOF hat eine viel höhere Auflösung und misst das CCl_2^+ Fragment mit m/z 81.9372. Störpeaks, die im Chromatogramm des Quadrupol-MS als m/z 82 auftauchen sind keine CCl_2^+ Fragmente und somit im Chromatogramm des TOF-MS nicht vorhanden.

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 CLRTAP/EMEP 2016 = 180 kt yr⁻¹)

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

ΔCO = Konzentrationsunterschied zwischen unbelasteter und belasteter Atmosphäre für CO

Für die Schweizer CO Emissionen wird der territoriale Wert (Emissionen ohne "Tanktourismus und statistische Differenz") 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 dort rapportierten Wert korrigiert.

Für die Abschätzung der Schweizer Emissionen werden nur Messdaten verwendet, bei welchen ein Transport aus den belasteten Gebieten auf Grund von parallel ansteigenden Konzentrationen mehrerer Gase festgestellt werden, und bei welchen die 48-Stunden Rückwärts-trajektorien einen überwiegenden Einfluss aus der Alpennordseite der Schweiz zeigen. Im Jahr 2016 waren diese Bedingungen an 10 Tagen gegeben, welche fast ausschliesslich im Sommer und in der ersten Herbsthälfte während stabilen Hochdrucklagen auftraten. Diese beschränkte Anzahl von Ereignissen in der warmen Jahreszeit könnte einen Einfluss auf die Repräsentativität der Abschätzungen haben und setzt stabile Emissionen voraus, welche nur eine unbedeutende jahreszeitliche Schwankung aufweisen. Intuitiv könnte man annehmen, dass diese Hypothese bei Kältemitteln schlecht erfüllt wird. Es zeigte sich aber, dass zumindest für HFKW-134a die Emissionsraten aus Auto-Klimaanlagen 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 Jungfraujoch und den vom BAFU in den Swiss Greenhouse Gas Inventories 2004–2015 berechneten Werten sind in Tab. 2 aufgeführt. Für die Vergleiche der vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen mit denjenigen vom Inventar werden diese Jahreswerte zu 3-jährigen Mittelwerten zusammengefasst (Kapitel 4.1.1).

	CH-Emissionen (Inventar)												CH-Emissionen (Jungfraujoch)															
[t/Jahr]	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16			
CH-Fälle													11	10	9	10	8	12	9	14	18	12	11	11	10	(25%/75%)		
PFKW _s , SF ₆ , NF ₃																												
CF ₄	3.0	3.3	2.6	2.3	3.4	4.4	4.6	5.6	5.4	4.0	3.5	4.7							3.5	5	6.7	5.7	6.7	7	10.3	(4/14)		
C ₂ F ₆ (F-116)	0.2	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	1.9	0.8	3.0	2.8	2.4	-0.3	0.4	0.5	0.8	0.6	0.7	1.5	2.1	(1/3)		
C ₃ F ₈ (F-218)	0.8	1.0	2.4	2.5	2.4	2.3	2.2	1.6	2.3	1.4	0.8	1.3						0.4	0.4	0.8	0.4	0.5	0.1	0.0	-0.5	(-1/2)		
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	0.6	0.1	-0.5	(-1/2)		
SF ₆	8.2	8.9	8.1	7.5	9.7	7.9	6.5	7.0	9.2	11.1	11.4	11.2	8.1	5.2	6.0	6.9	6.2	5.1	4.1	5.9	6.2	7.6	7.7	9.1	10.6	(7/16)		
NF ₃					0.0	0.3	0.5	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0											0.4	0.3	0.2	(-2/1)		
HFKW _s :																												
F-125	64	70	77	84	90	94	98	99	108	112	116	117	55	58	53	57	67	68	69	68	72	76	96	104	90	(72/116)		
F-134a	361	370	372	390	392	385	429	491	509	519	517	525	297	347	357	347	297	298	276	286	294	335	365	349	269	(224/340)		
F-152a	11	18	14	25	17	1.3	1.1	1.0	1.1	1.0	0.8	0.7	57	58	63	59	54	44	41	38	36	38	38	37	29	(26/32)		
F-23	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.5	0.7	0.6	0.6	0.6						4.3	3.9	4.5	5.2	4.9	6.8	6.6	1.7	(1/4)		
F-32	12	14	17	19	21	23	24	27	30	34	37	40						18	17	18	18	21	26	30	31	(29/47)		
F-143a	57	60	64	69	74	76	76	73	76	76	75	73						56	56	55	61	62	74	75	60	(37/78)		
F-365mfc	2.8	2.3	2.9	2.7	3.5	2.7	2.7	3.1	4.0	5.1	6.0	6.6	6.4	7.1	9.5	10.6	8.2	7.1	8.7	11.7	11.8	13.0	12.8	13.1	9.7	(7/14)		
F-245fa										0.0	0.0	0.0				7.2	6.1	3.2	2.3	4.3	4.9	5.0	6.3	7.8	10.3	10.4	(8/17)	
F-227ea	1.1	1.4	1.3	0.9	1.5	1.3	0.9	1.2	0.7	0.8	1.0	1.1		2.0	2.1	2.5	2.4	2.2	2.0	2.5	3.2	3.6	3.8	3.4	2.5	(2/3)		
F-236fa								0.0	0.6	0.5	0.5	0.5				0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.2	0.2	0.3	0.2	0.1	(0/0)		
F-43-10mee						0.3	0.7	0.5	0.4	0.4	0.4	0.6										0.7	0.9	1.0	0.4	(0/3)		
FCKW _s																												
F-11													131	125	125	125	136	136	121	84	85	78	66	61	56	(22/60)		
F-12													104	151	201	153	165	150	151	82	53	21	28	40	54	(30/60)		
F-113																				4	12	11	9	6	2	(-3/6)		
F-114																		-0.2	-0.3	-0.3	0.2	1.8	1.1	0.8	0.5	(-1/1)		
F-115																		1.4	1.7	1.6	1.0	0.7	0.9	1.3	1.5	(0/3)		
Br-haltige/Ers.																												
Halon-1301													3.9	-1.1	-1.8	-2.9	0.0	-0.8	-0.5	0.0	-0.4	-0.5	0.5	1.1	1.4	(-2/2)		
Halon-1211													6.0	5.3	3.9	4.1	4.1	4.3	4.4	3.8	3.5	3.9	3.9	4.3	4.0	(2/6)		
Methylbromid													11.4	9.0	8.0	5.2	2.9	3.8	3.2	5.1	4.8	5.5	1.6	0.5	2.5	(-1/8)		
SO ₂ F ₂																			0.4	-0.1	0.7	1.0	1.3	0.5	0.3	(0/0)		
HFCKW _s																												
F-22																						79	88	20	86	(52/95)		
F-124													6.3	4.4	2.6	2.5	3.5	2.7	2.4	1.7	1.4	1.4	2.3	-0.9	0.9	(0/3)		
F-141b													65	64	57	36	34	29	28	17	12	13	18	10	21	(13/24)		
F-142b																						26	31	24	27	(21/31)		
Lösemittel																												
Trichlorethan													26	24	25	21	15	13	10	10	8.4	6.2	4.6	5.6	8.2	(6/11)		
Chloroform													60	61	89	102	94	81	71	80	72	77	73	84	88	(72/107)		
Methylenchlorid													581	638	675	690	532	352	326	338	285	255	285	349	317	(220/576)		
Trichlorethen													145	173	199	161	66	35	53	60	46	34	32	32	9	(5/20)		
Tetrachlorethen													192	208	403	418	361	157	186	186	161	111	124	163	185	(52/236)		

Tab. 2: Zusammenstellung der Emissionsabschätzungen [t/Jahr] des Inventars (Swiss Greenhouse Gas Inventories 2004 bis 2015) und aus Daten vom Jungfraujoch (2004-2016). Die tabellierte Werte sind 3-Jahresmittel. CH-Fälle: Anzahl der Tage an denen Schweizer Emissionen mit Hilfe der Jungfraujoch-Messungen abgeschätzt werden konnten. Als Streubereich sind die 25 %- resp. 75 % Perzentile für das Jahr 2016 angegeben.

4.1.1 Im Kyoto-Protokoll aufgeführte halogenierte Treibhausgase

In den Abb. 24 bis 29 sind die aus den Messungen auf dem Jungfraujoch 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 2015 verglichen (Submission April 2017: <http://unfccc.int>) – in den Abb. 24-26 und Abb. 28-29 als absolute Werte und in Abb. 27 als CO₂-Äquivalente. Die im Folgenden diskutierten vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen sind jeweils über drei Jahre gemittelt.

HFKWs-125, -32 und -143a finden vor allem als Mischungen in Kühlanlagen und stationären Klimaanlage Verwendung. Während für HFKW-125 die Schweizer Emissionen bereits seit 2000 auf dem Jungfraujoch 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 75 t/Jahr für HFKW-143a und 30 t/Jahr für HFKW-32 zeigen eine verhältnismässig gute Übereinstimmung mit den Werten des Inventars (Abb. 24-27). Die aus Messungen abgeschätzten Emissionen von HFKW-125 sind auf über 100 t/Jahr gestiegen. Nachdem dieser Wert in den vorhergehenden Jahren konstant etwa 30 % kleiner als die Werte des Inventars war, findet in den letzten Jahren eine kontinuierliche Annäherung der beiden unabhängigen Abschätzungen statt. Die vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen von HFKW-134a haben sich ähnlich wie die Werte des Inventars in den letzten Jahren stabilisiert, sind jedoch ca. 30 % kleiner.

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

Die Summe der vom Jungfraujoch aus abgeschätzten Emissionen der fünf HFKWs mit der höchsten Konzentration hat sich in den letzten Jahren parallel zu den Abschätzungen im Inventar stabilisiert (Abb. 26). Die Differenz beträgt ca. 20 % oder 250 Kilotonnen CO₂-Äquivalente (Abb. 27) 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 unter 1 %.

In Abb. 28 sind HFKWs aufgeführt, bei denen die Schweizer Emissionen im Inventar unter 10 t/Jahr liegen. Für das in der Schweiz fast nicht verwendete HFKW-227ea liegen die vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen bei knapp 4 t pro Jahr, während die im Inventar abgeschätzten Emissionen stabil bei ca. 1 t/Jahr liegen. Beim HFKW-23 ist ebenfalls eine Differenz von einigen Tonnen vorhanden; die Unsicherheit (in Abb. 28 als 25 %/75 % Perzentile dargestellt) ist aber zu gross für einen signifikanten Unterschied. Für die Schäumungsmittel HFKW-245fa und HFKW-365mfc sind die vom Jungfraujoch abgeschätzten jährlichen Emissionen im Bereich von ca. 10 t/Jahr. Während die Werte des Inventars für HFKW-365mfc mit 6.6 t/Jahr vergleichbar sind, sind die Emissionen von 0.01 t/Jahr für HFKW-

245fa im Inventar deutlich kleiner. Diese Differenz könnte durch Emissionen aus eingeführtem Schaumstoff stammen.

Die Schweizer Emissionen der perfluorierten Verbindungen (PFKWs und SF₆) sind in Abb. 29 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. 10 t wurden 2015 für das vor allem in elektrischen Umschaltanlagen eingesetzte SF₆ gefunden. Für die PFKWs, welche vor allem in der Elektronikindustrie eingesetzt werden, stimmen die vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen von einigen Tonnen/Jahr sehr gut mit den Inventarwerten überein.

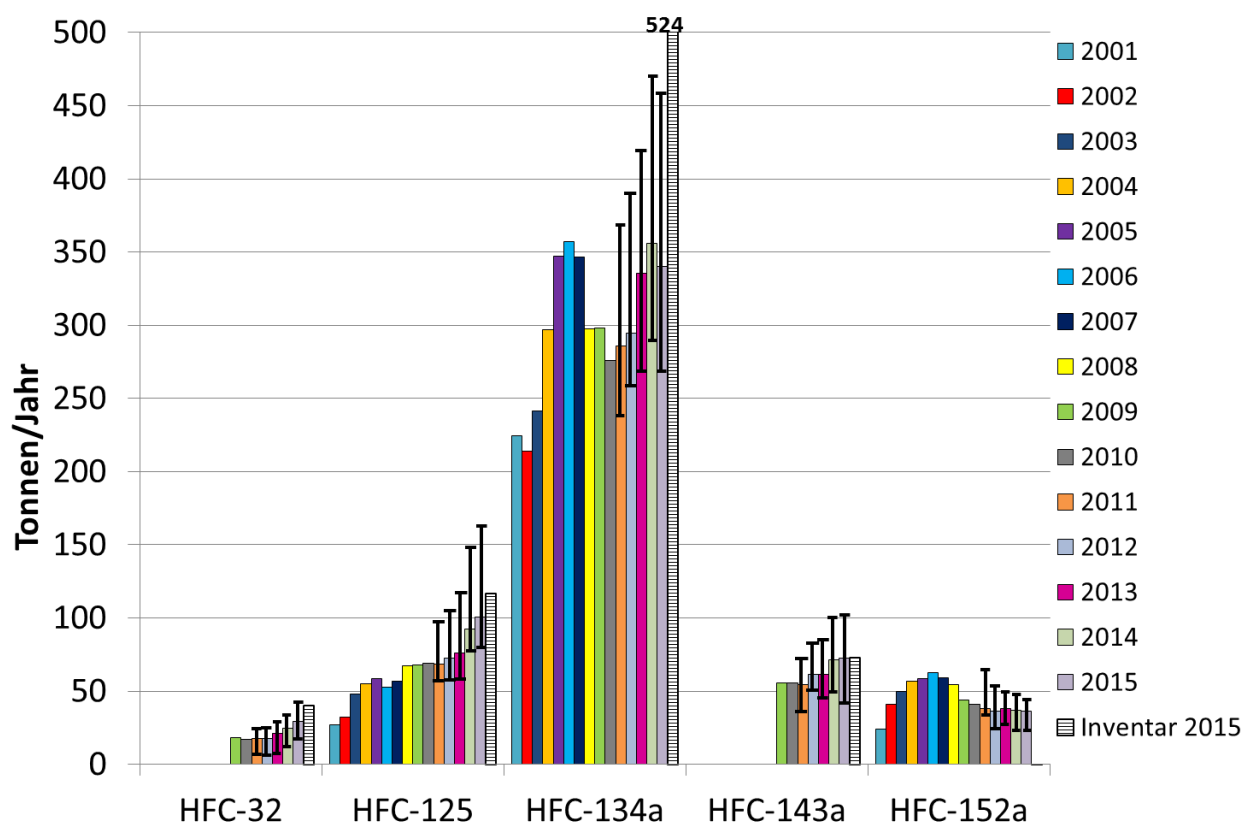


Abb. 24: Mit Messungen auf dem Jungfraujoch abgeschätzte Schweizer Emissionen von verschiedenen HFKWs (als arithmetisches Mittel über 3 Jahre). Zusätzlich sind ab 2011 die 25%/75%-Quartile angegeben und die im Inventar 2015 abgeschätzten Emissionen gezeigt.

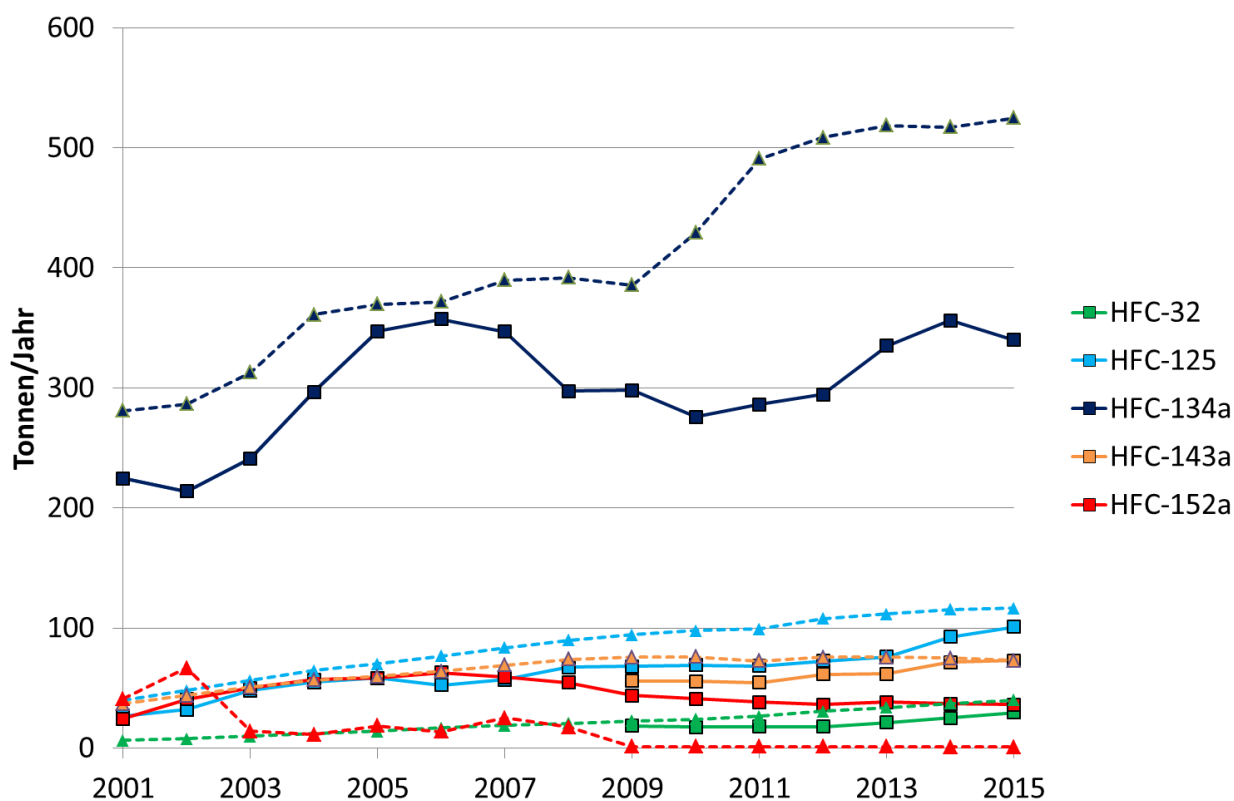
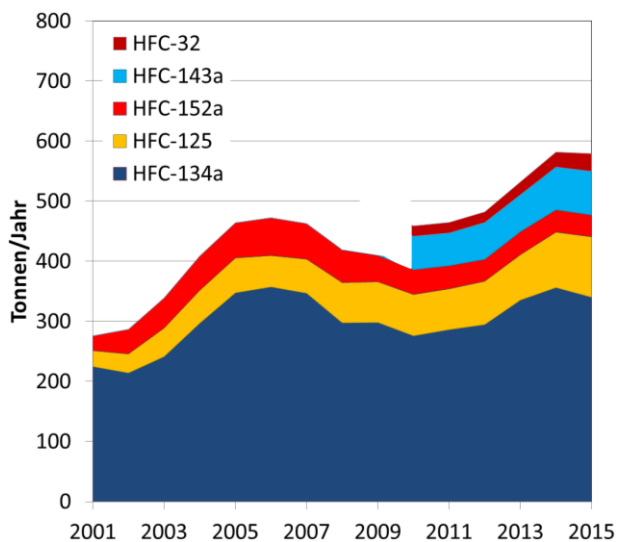
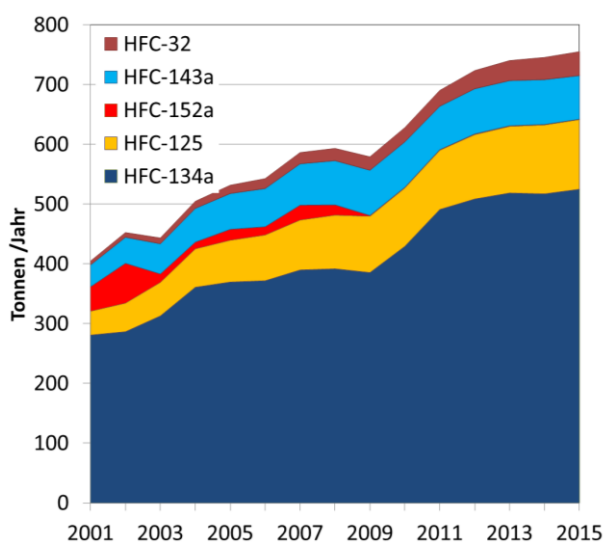


Abb. 25: Vergleich der mit Messungen am Jungfraujoch abgeschätzten schweizerischen HFKW-Emissionen (durchgezogene Linie, quadratische Markierung; arithmetisches Mittel über 3 Jahre) mit dem Inventar (unterbrochene Linie, dreieckige Markierung)



A) Abschätzungen Jungfraujoch [t/Jahr]



B) Abschätzungen Inventar [t/Jahr]

Abb. 26: Vergleich der mit Messungen am Jungfraujoch abgeschätzten schweizerischen HFKW-Emissionen (A) (arithmetisches Mittel über 3 Jahre) mit den Zahlen des Inventars (B)

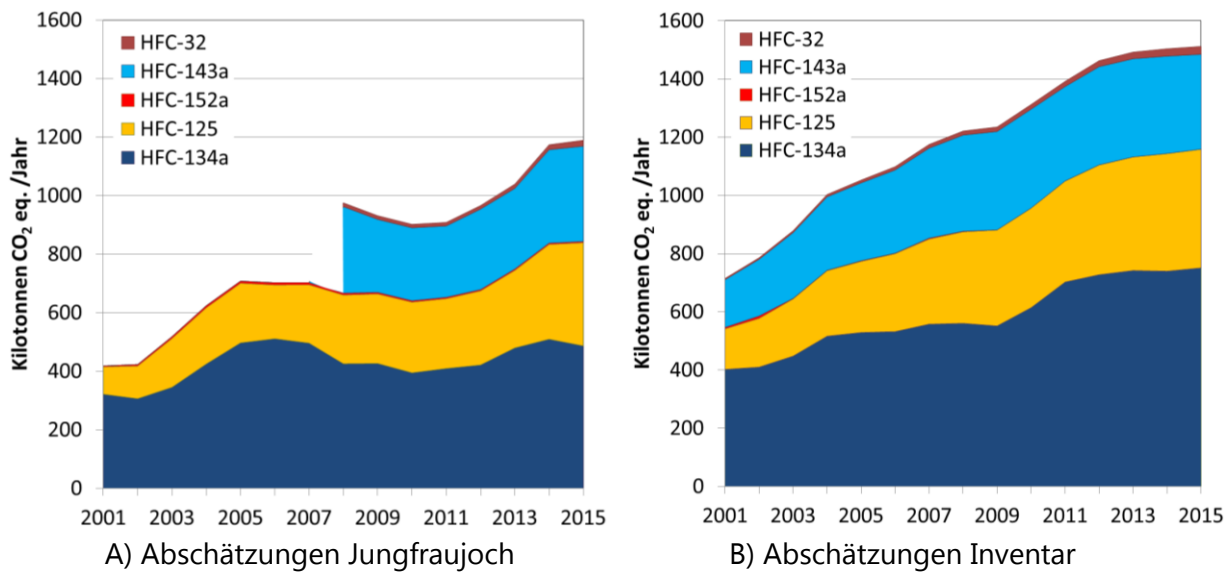


Abb. 27: Vergleich der mit Messungen am Jungfrauoch abgeschätzten schweizerischen HFKW-Emissionen (auf CO₂-Äquivalente bezogen, Referenz: 100 Jahre, GWPs aus IPCC 2014), arithmetisches Mittel über 3 Jahre A) mit den Zahlen des Inventars (B).

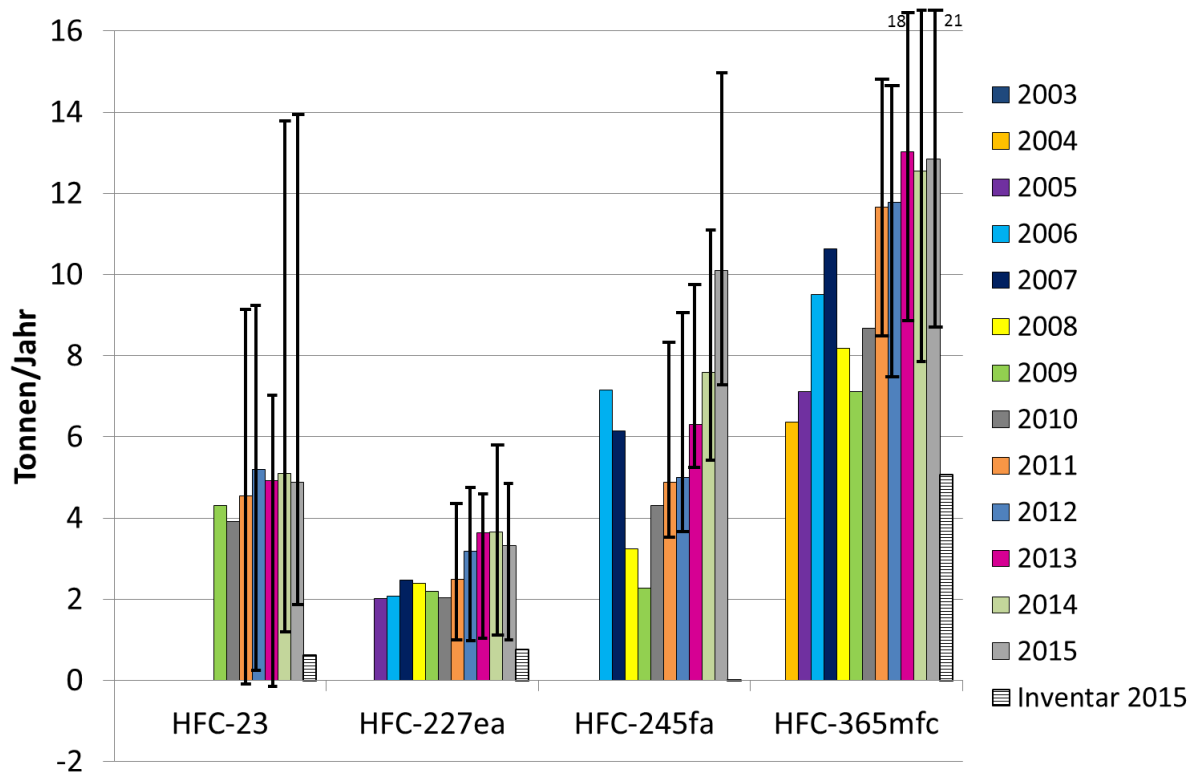


Abb. 28: Mit Messungen auf dem Jungfrauoch abgeschätzte Schweizer Emissionen von verschiedenen HFKWs (als arithmetisches Mittel über 3 Jahre). Zusätzlich sind ab 2011 die 25%/75%-Quartile angegeben und die im Inventar 2015 abgeschätzten Emissionen gezeigt.

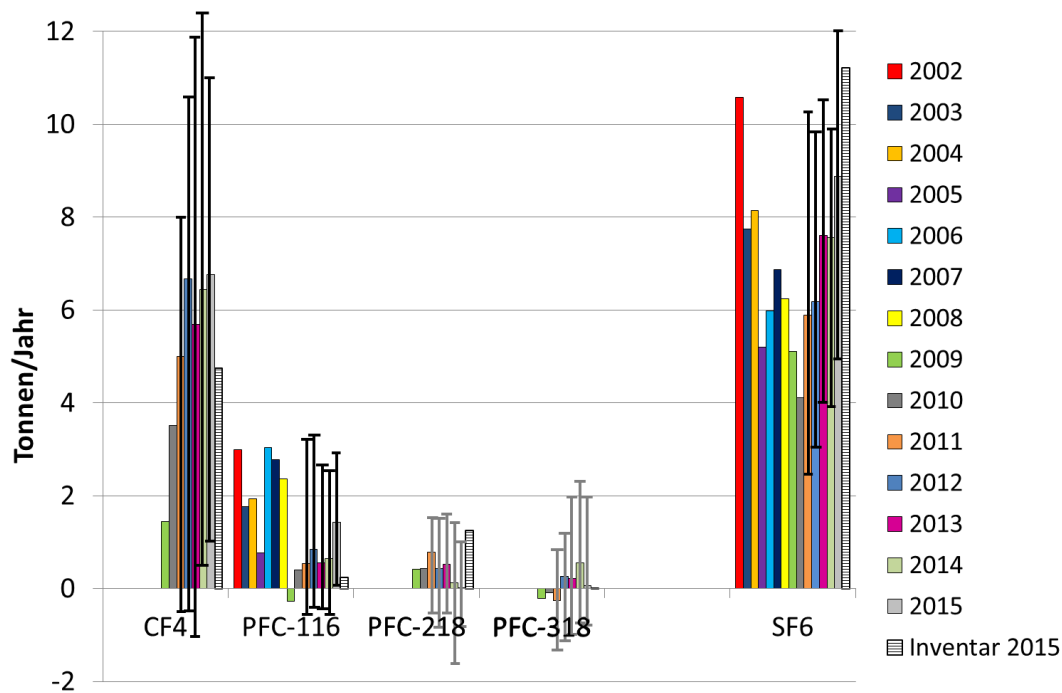


Abb. 29: Mit Messungen auf dem Jungfraujoch abgeschätzte Schweizer Emissionen von verschiedenen perfluorierten Verbindungen (als arithmetisches Mittel über 3 Jahre). Zusätzlich sind ab 2011 die 25%/75%-Quartile angegeben und die im Inventar 2015 abgeschätzten Emissionen gezeigt.

4.1.2 Ozonzerstörende, im Montreal-Protokoll reglementierte Verbindungen

Bis zum Verbot ihres Verbrauchs im Montreal Protokolls waren FCKW-11 und FCKW-12 die am meisten eingesetzten FCKWs. Die Abschätzung der Schweizer Emissionen vom Jungfraujoch für diese beiden Substanzen ist schwierig, da bestehende Quellen bei den Messungen auf dem Jungfraujoch nur eine minimale Erhöhung über der grossen globalen Hintergrundkonzentration bewirken. Deshalb weisen die jährlichen Emissionsabschätzungen für diese beiden Substanzen eine hohe Variabilität auf (Abb. 30). In den letzten Jahren findet jedoch eine ziemlich konstante Abnahme der geschätzten Emissionen statt. Bei HFCKW-141b sind die Schweizer Emissionen nach dessen vollständigem Verbot im Jahr 2003 konstant rückläufig. Dies trifft auch für das als Lösemittel eingesetzte 1,1,1-Trichlorethan zu, dessen Schweizer Emission fast null sind.

In Abb. 31 sind die Schweizer Emissionen der bromierten ozonabbauenden Substanzen dargestellt. Während für H-1211 noch kleine aber konstante Schweizer Emissionen von einigen Tonnen/Jahr abgeschätzt werden, sind für das H-1301 keine signifikant messbaren Quellen mehr vorhanden. Die Schweizer Methylbromid (CH_3Br) Emissionen sanken anfangs der 2000er Jahre deutlich und betrugen in den letzten Jahren noch ungefähr 5 t oder weniger.

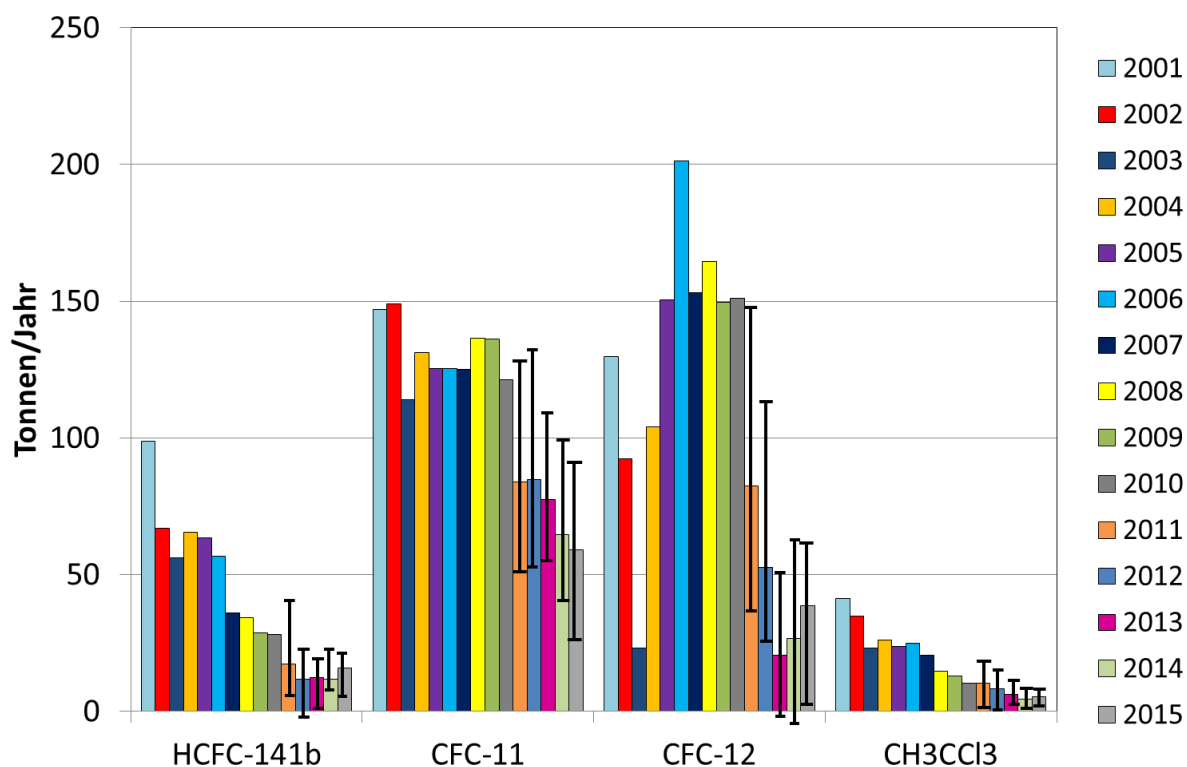


Abb. 30: Mit Messungen auf dem Jungfraujoch abgeschätzte Schweizer Emissionen von ozonzerstörenden chlorierten Substanzen, welche durch das Montreal-Protokoll reguliert sind (als arithmetisches Mittel über 3 Jahre). Zusätzlich sind ab 2011 die 25%/75%-Quartile angegeben.

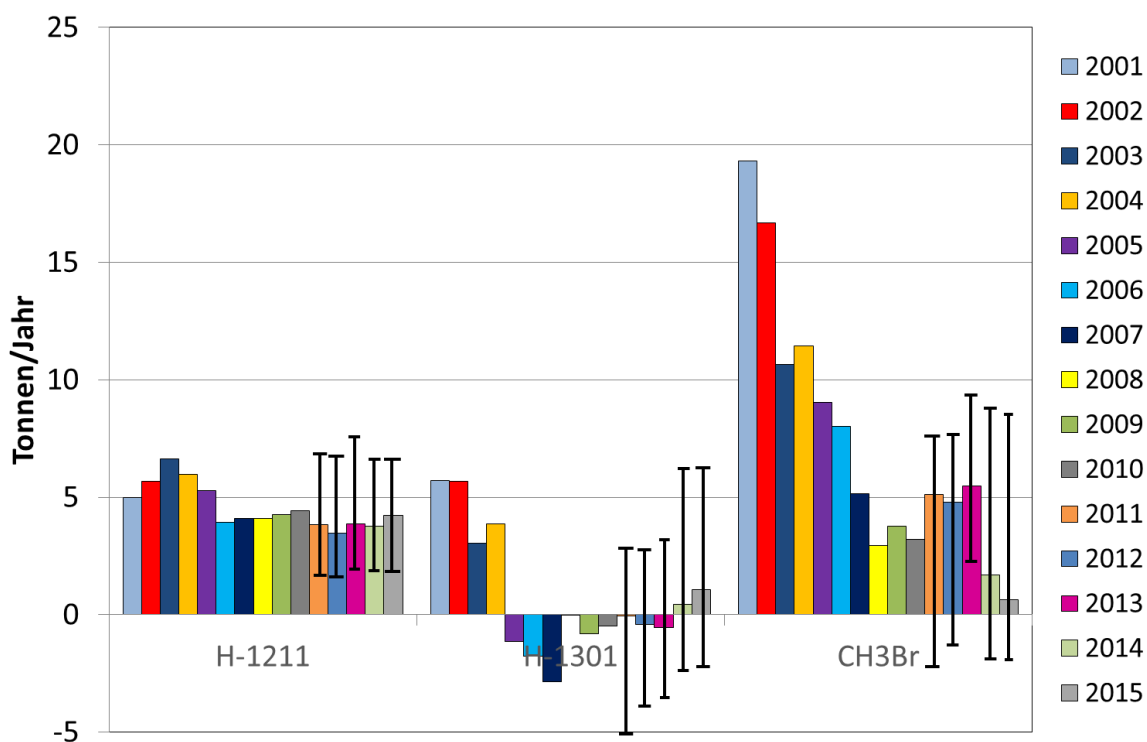


Abb. 31: Mit Messungen auf dem Jungfraujoch abgeschätzte Schweizer Emissionen von ozonzerstörenden bromierten Substanzen, welche durch das Montreal-Protokoll reguliert sind (als arithmetisches Mittel über 3 Jahre). Zusätzlich sind ab 2011 die 25%/75%-Quartile angegeben.

4.1.3 Chlorierte Lösemittel

Bei den chlorierten Lösemitteln sind die abgeschätzten Schweizer Emissionen generell am Sinken (Abb. 32), wobei in den letzten Jahren eine Stabilisierung auf tieferem Niveau stattgefunden hat. Methylenchlorid (CH_2Cl_2) weist die höchsten Emissionen auf, gefolgt von Perchloroethen (C_2Cl_4), Chloroform (CHCl_3) und Trichlorethen (CHClCCl_2). Diese Substanzen haben relativ kurze atmosphärische Lebensdauern von Wochen bis Monaten und sind deshalb im Montreal Protokoll nicht verboten.

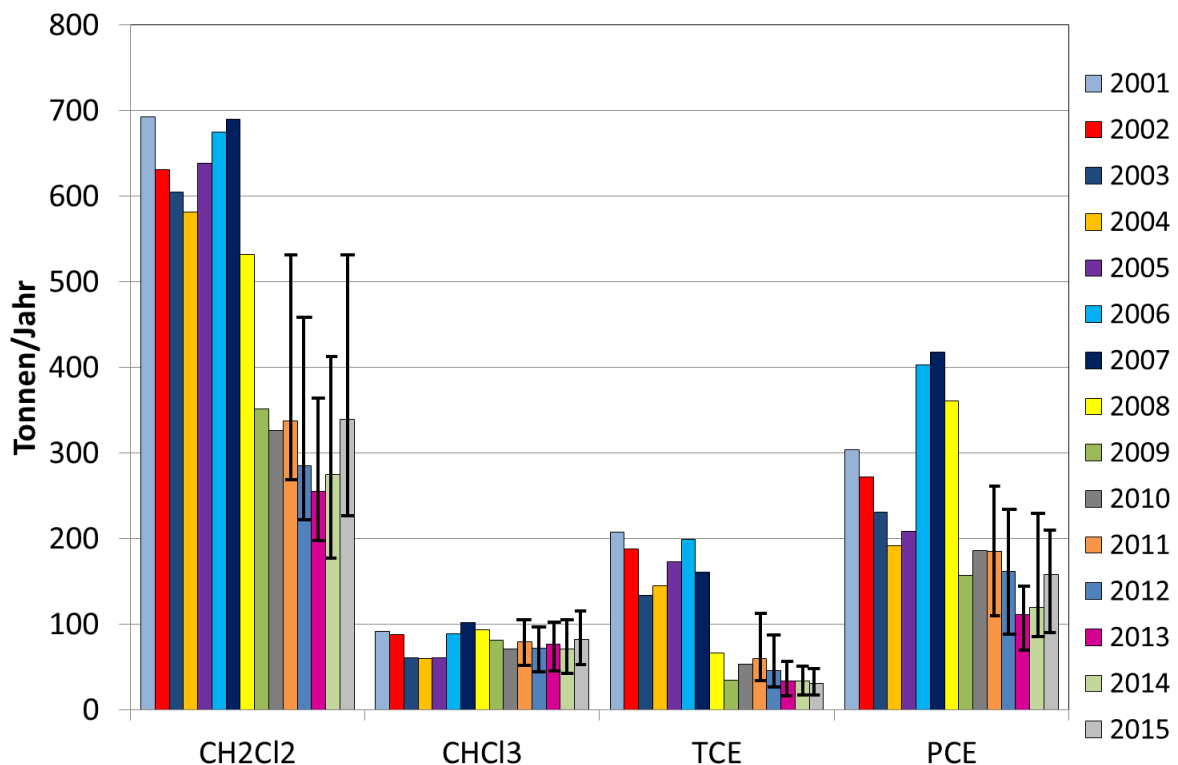


Abb. 32: Mit Messungen auf dem Jungfraujoch abgeschätzte Schweizer Emissionen von chlorierten Lösemitteln (als arithmetisches Mittel über 3 Jahre). Zusätzlich sind ab 2011 die 25%/75%-Quartile angegeben.

4.1.4 Zusammenfassende Klimawirksamkeit der Schweizer Emissionen

In Abb. 33 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 Fourth Assessment Report verrechnet. Während die im Kyoto Protokoll aufgeführten fluorierten Gase 2015 einen relativen Anteil von 62 % erreichen, sind die bereits im Montreal Protokoll verbotenen chlorierten und bromierten Substanzen immer noch für ca. 38 % zuständig. Der grösste Anteil bei den HFKWs wird dabei durch das vor allem aus mobilen Kühlanlagen entweichende HFKW-134a verursacht. Bei den ozonabbauenden Stoffen zeigen FCKW-12 aus alten Kühlanlagen und FCKW-11 aus verbauten Schaumstoffen die grössten Emissionen. Der Anteil der im Kyoto-Protokoll aufgeführten Substanzen zu den im Montreal Protokoll reglementierten ozonabbauenden Substanzen (ODSs) ist in den letzten Jahren innerhalb der Unsicherheiten stabil geblieben.

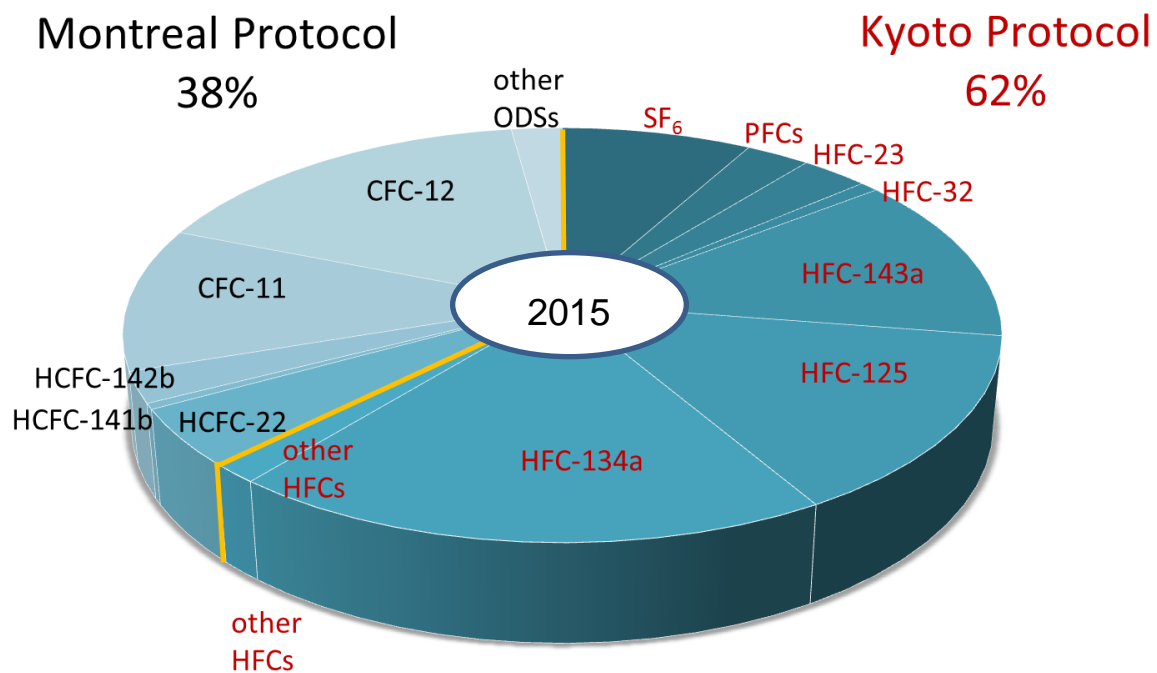


Abb. 33: Summe der klimarelevanten Schweizer Emissionen in 2015 (als CO₂-Äquivalente) von halogenierten Verbindungen, welche entweder im Montreal Protokoll oder im Kyoto Protokoll aufgeführt werden.

4.2 Abschätzung von europäischen Quellen

4.2.1 Methode zur Bestimmung der europäischen Quellgebiete

In HALCLIM-5 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 mit den gemessenen Konzentrationen verknüpft werden können, um daraus Karten der Herkunft der Spurengase zu erstellen. Die Karten werden zwar in Einheiten von Emissionen erstellt [$\text{kg km}^{-2} \text{ Jahr}^{-1}$], sollten aber nur qualitativ interpretiert werden, da z.B. weiter entfernte Quellen von näher liegenden Emissionen aus der gleichen Richtung verdeckt werden können.

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 ij 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 von 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. Weitere Details zur Methode und zur Definition der Footprints finden sich in Brunner et al. (2013).

4.2.2 Abschätzung europäischer Quellgebiete

Die abgeschätzten Quellregionen sind für die seit 2000 gemessenen Substanzen in den Abb. 34 und 35 als Mehrjahresmittel dargestellt (2001-04, 2005-08, 2009-11 und 2012-16). Abb. 36 und 37 zeigen die entsprechenden Resultate für die erst seit der Einführung der Medusa in 2008 gemessenen Substanzen.

Für sämtliche Karten wurden sowohl Messungen vom Jungfraujoch als auch von Mace Head verwendet. Einzige Ausnahme ist die Substanz CH_3Br , bei der natürliche Quellen aus dem Meer die Verwendung der Station Mace Head beeinträchtigen. Wie bereits in den letzten Berichten 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. Ein ähnliches Phänomen ist über der iberischen Halbinsel sichtbar, da Luftmassen aus dieser Region auf ihrem Transport zum Jungfraujoch meist die Po-Ebene überqueren, sodass diese Quellen nur schwer von denjenigen in Norditalien zu trennen sind. Obwohl die Karten nur qualitativen Charakter besitzen, liefern sie Einsichten in die grossflächige Verteilung der Quellen innerhalb Europas sowie ihrer Langzeit-Entwicklung. Bei HFKW-134a zeigt sich über die 15 Jahre eine 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 über die Jahre aber stark zugenommen. Emissionen des Schaumungsmittels HFKW-152a sind nördlich der Alpen weitgehend verschwunden und konzentrieren sich auf Norditalien, wo aber die Emissionen in den letzten 4 Jahren ebenfalls stark zurückgegangen sind. Die als Ersatz für das verbotene HFCKW-141b zur Schaumstoffherstellung eingesetzten HFKWs-365mfc und HFKW-245fa zeigen eine unterschiedliche räumliche Verteilung der Emissionen. Während HFKW-245fa über den ganzen Zeitraum vor allem in Norditalien emittiert wird, finden sich für HFKW-365mfc auch grosse Quellen in 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 werden Emissionen aus dieser Fabrik jedoch zunehmend durch Emissionen aus einer unscharf definierten Region überlagert, die sich von Westdeutschland bis Frankreich und Grossbritannien erstreckt und in den letzten 4 Jahren zugenommen haben.

Für das in Europa seit 2003 verbotene HFCKW-141b finden sich in den letzten Jahren praktisch keine Quellen mehr, was auf eine relativ gute Einhaltung des Montreal-Protokolls in Europa hinweist.

Ebenfalls massiv abgenommen haben in Europa die Quellen des im Montreal-Protokoll in den Industrieländern verbotenen CH_3Br , welches vor allem als Begasungsmittel in der Landwirtschaft eingesetzt wurde. Bis Mitte der 2000er Jahre fanden sich Quellen vor allem in den

südlichen Ländern Italien und Spanien. Seit 2007 werden am Jungfrauojoch aber praktisch keine Verschmutzungsereignisse mehr registriert. Natürliche Emissionen aus dem Mittelmeer sind gegenüber den früheren Emissionen aus der Landwirtschaft völlig vernachlässigbar.

Bei den nicht verbotenen aber auch potentiell ozonabbauenden chlorierten Lösungsmitteln CH_2Cl_2 und C_2Cl_4 zeigt sich über die Jahre ein deutlicher Rückgang der gesamteuropäischen Emissionen. Bei CH_2Cl_2 stammen die verbleibenden Emissionen hauptsächlich aus Norditalien und Grossbritannien, während bei C_2Cl_4 ein starker Rückgang in den Ländern nördlich der Alpen und in Spanien mit stabilen italienischen Emissionen kontrastiert, wobei auch in Italien in den letzten Jahren eine Abnahme verzeichnet wird.

In den Abb. 36 und 37 sind für die Jahre 2009-2011 und 2012-2016 die Verteilungen der europäischen Quellen von Substanzen abgeschätzt, welche erst seit 2008 mit der Medusa gemessen werden. Die praktisch ausschliesslich in Kältemittelmischungen eingesetzten HFKW-32 und HFKW-143a zeigen eine ähnliche Verteilung wie die Substanzen HFKW-125 und HFKW-134a. HFKW-23 entweicht vor allem als Nebenprodukt bei der Produktion von HFCKW-22. Die dominante Quelle in Norditalien ist eine Fabrik zur Herstellung von HFCKW-22. Die Grösse dieser Quelle scheint in den letzten Jahren abgenommen zu haben. Im 2016 Emissionsinventar Italiens sind die Gesamtemissionen zwar gegenüber früheren Berichten deutlich angehoben worden, aber der Produktion von HCFC-22 werden weiterhin nur vernachlässigbare Emissionen zugewiesen.

Für das sehr langlebige SF_6 , mit Emissionen aus elektrischen Hochspannungsschaltanlagen und der Metallherstellung, zeigen sich die grössten Quellen in Deutschland – in den letzten Jahren aber vermehrt auch in Norditalien. Potentielle Quellen für das sehr langlebige CF_4 sind die Aluminiumherstellung, die Elektroindustrie und möglicherweise die Produktion von HFCKW-22. Für Europa scheint die Herstellung von HFCKW-22 dominant zu sein, da CF_4 der gleichen Quellregion wie HFKW-23 zugewiesen wird und die meisten Verschmutzungsereignisse eine parallele Erhöhung für beide Substanzen zeigen.

Die Quellen der verbotenen FCKW-11 und -12 waren 2009-2011 noch einigermaßen gleichmässig über Europa verteilt, was auf diffuse Emissionen von langlebigen Produkten wie Schaumstoffen und bestehenden Kühlanlagen hinweist. In den letzten Jahren sind die Emissionen von FCKW-12 fast vollständig verschwunden, während bei FCKW-11 nur in südlichen Ländern ein Rückgang gesehen wurde. Halon-1211, welches nur noch in Ausnahmefällen zugelassen ist (z.B. als Löschmittel in Flugzeugen), scheint überwiegend in Italien und vor allem Grossbritannien emittiert zu werden.

Bei SO_2F_2 , welches in gewissen Anwendungsbereichen als Ersatz von CH_3Br eingesetzt wird, sind die Emissionen auf zeitlich stark begrenzte Ereignisse konzentriert, die bisher vor allem in Deutschland, Italien und Spanien auftraten. Die Ereignisse und die damit zugewiesenen Quellen weisen in den letzten Jahren eine abnehmende Tendenz auf.

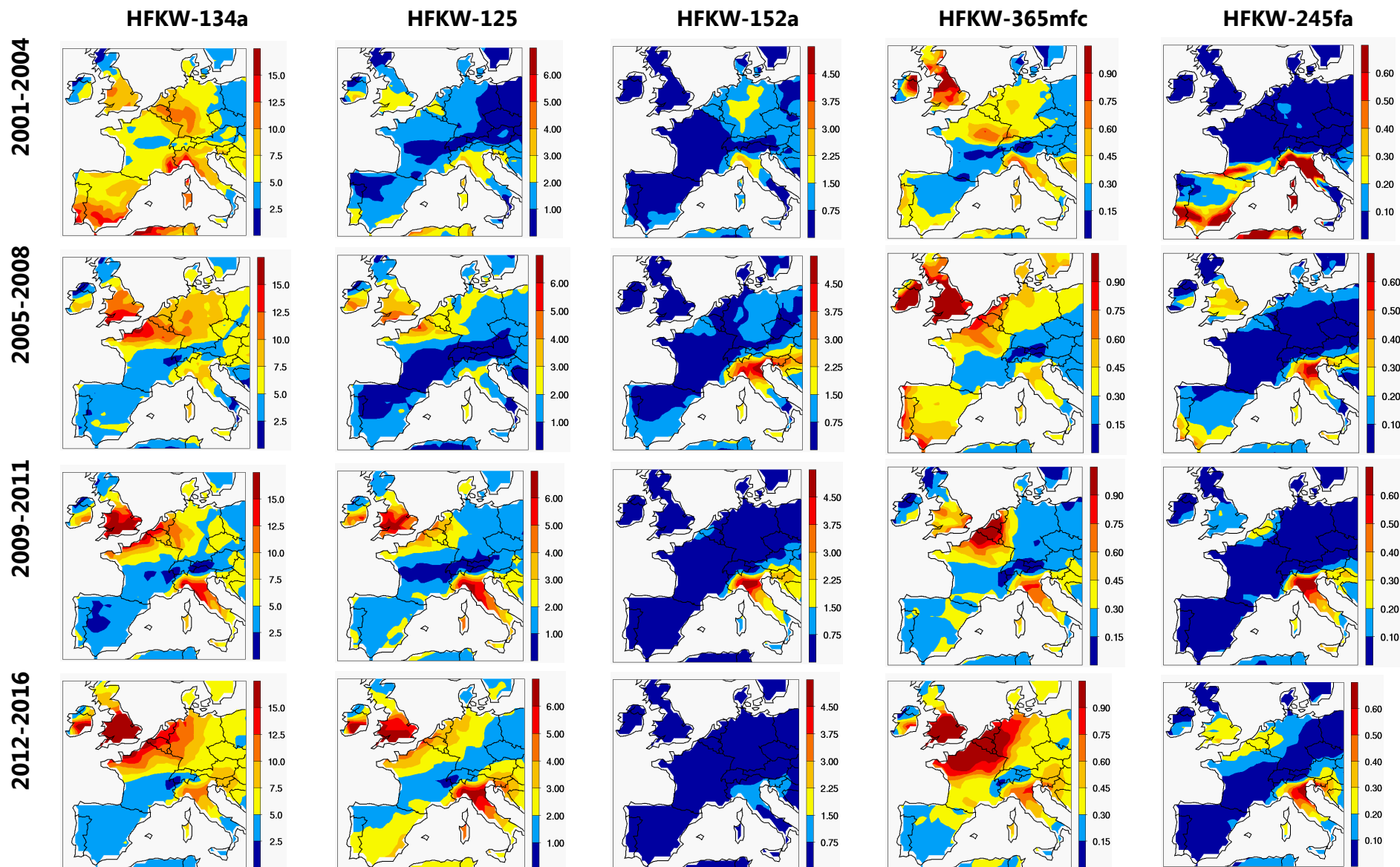


Abb. 34: Potentielle europäische Quellregionen von HFKWs-134a, -125, -152a, -365mfc und -245fa. Die Werte bezeichnen Emissionsraten in Einheiten von $\text{kg km}^{-2} \text{Jahr}^{-1}$. Die Bilder dienen nur zur qualitativen Darstellung potentieller Quellregionen. Die Unsicherheiten dieser Schätzungen nehmen mit zunehmender Distanz von den Stationen Jungfraujoch und Mace Head zu. Entsprechend vorsichtig sollten z.B. Resultate für Spanien interpretiert werden.

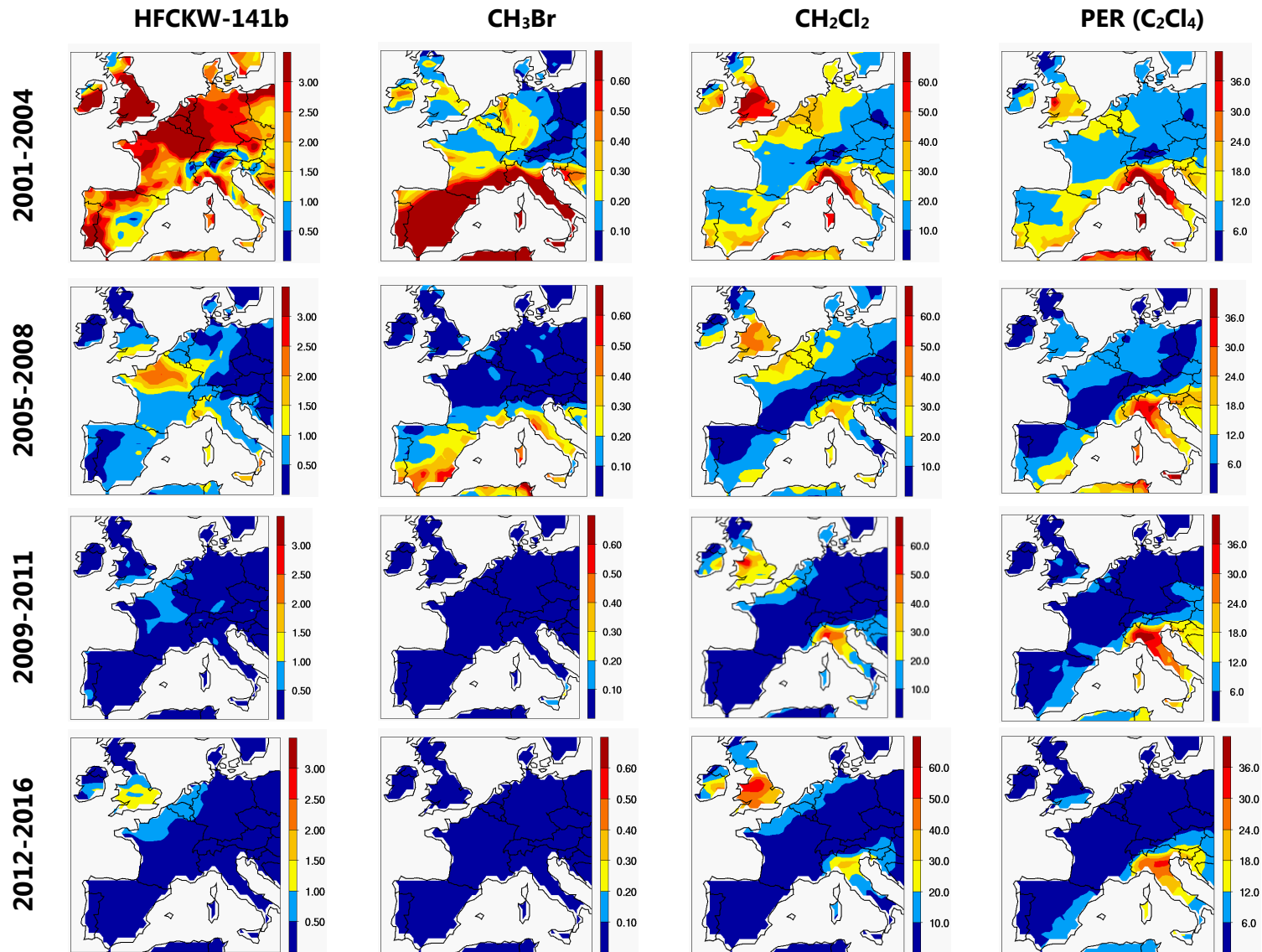


Abb. 35: Potentielle europäische Quellregionen von HFCKW-141b, CH_3Br (nur Jungfrauoch), und der Lösemittel CH_2Cl_2 und C_2Cl_4 . Die Werte bezeichnen Emissionsraten in Einheiten von $\text{kg km}^{-2} \text{Jahr}^{-1}$. Die Bilder dienen nur zur qualitativen Darstellung potentieller Quellregionen. Die Unsicherheiten dieser Schätzungen nehmen mit zunehmender Distanz von den Messstationen Jungfrauoch und Mace Head zu. Für CH_3Br wurden wegen der lokalen Kontamination in Mace Head nur Messungen am Jungfrauoch verwendet.

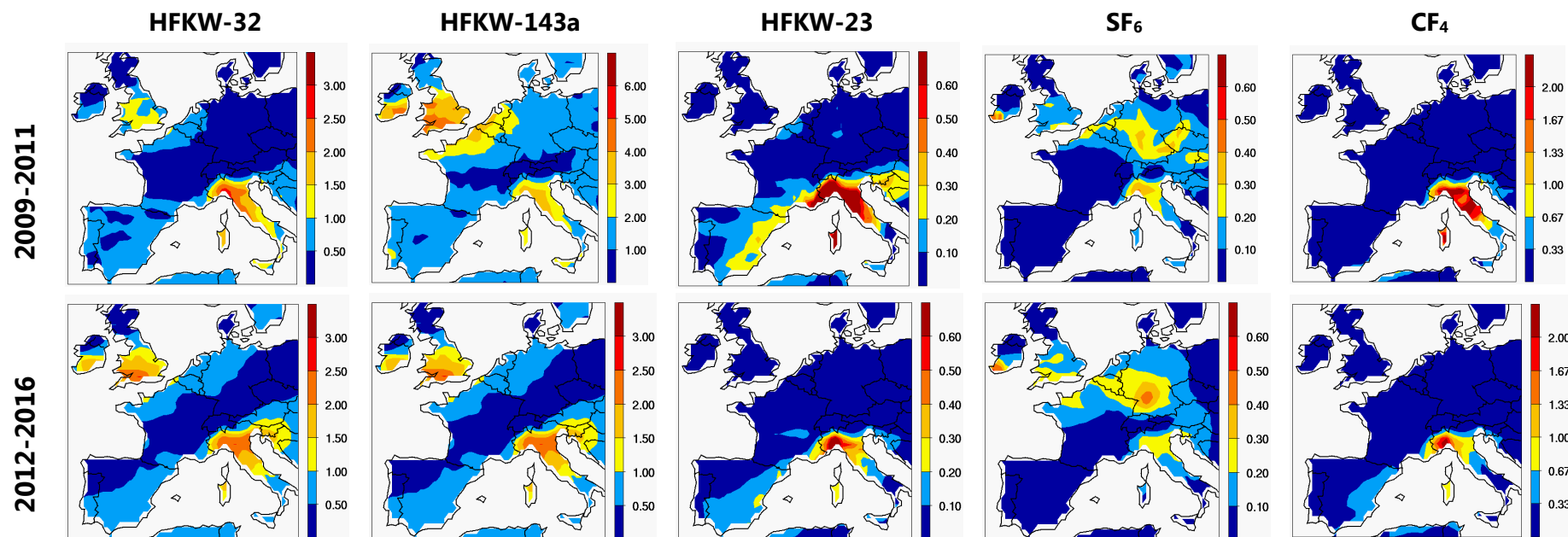


Abb. 36: Potentielle europäische Quellregionen (Mittelwerte 2009-2011 und 2012-2016) von wichtigen ab 2008 entweder neu gemessenen Substanzen oder Substanzen, bei welchen die Messgenauigkeit ab 2008 verbessert werden konnte. Die Werte bezeichnen Emissionsraten in Einheiten von $\text{kg km}^{-2} \text{Jahr}^{-1}$. 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.

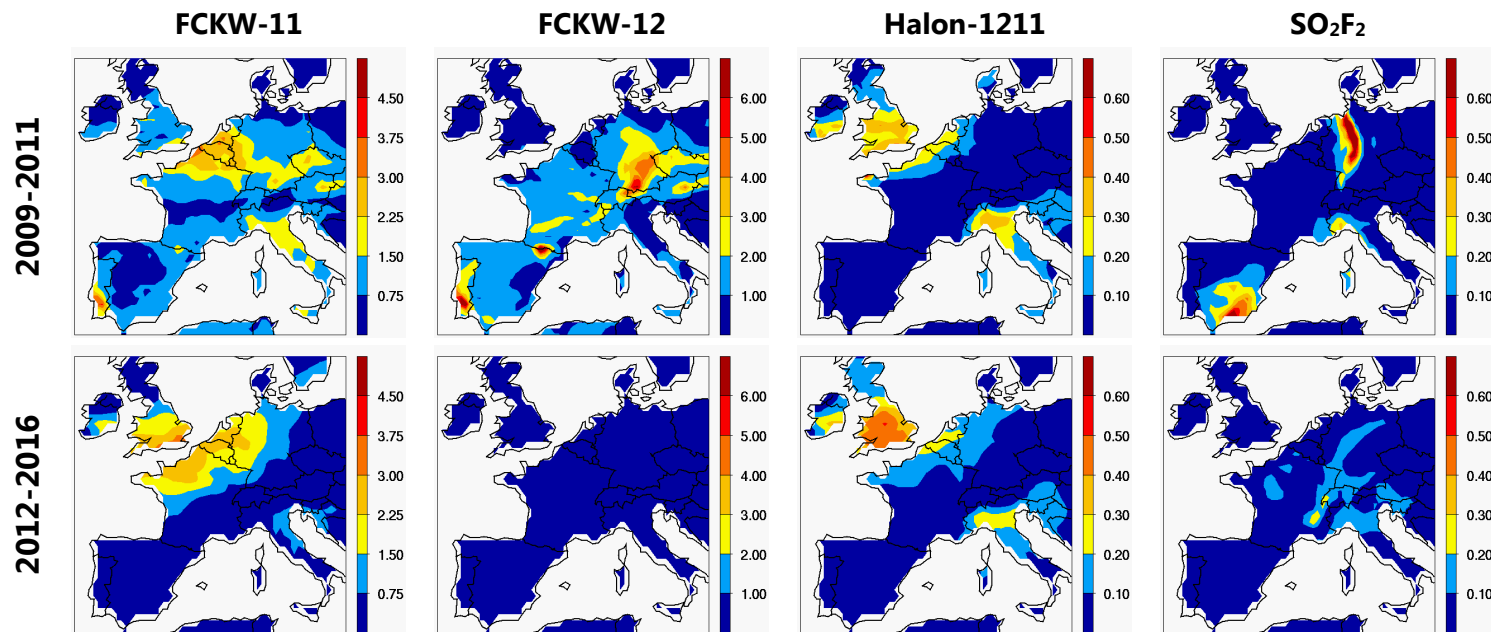


Abb. 37: Potentielle europäische Quellregionen (Mittelwerte 2009-2011 und 2012-2016) von wichtigen ab 2008 entweder neu gemessenen Substanzen oder Substanzen, bei welchen die Messgenauigkeit ab 2008 verbessert werden konnte. Die Werte bezeichnen Emissionsraten in Einheiten von $\text{kg km}^{-2} \text{ Jahr}^{-1}$. 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 auch Methan (CH₄) Lachgas (N₂O) und Kohlendioxid (CO₂) gemessen (Abb. 38). Für CH₄ und N₂O wurden die Messungen ab 2005 quasi-kontinuierlich mit einem Gas-Chromatographen (GC-FID/ECD) und einer Zeitauflösung von 30 min durchgeführt. Im Dezember 2009 wurde für CH₄ zusätzlich ein Infrarotspektrometer („Cavity Ringdown Spectrometer“; CRDS) installiert, welches Messungen im 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 CH₄-Messungen mittels Gas-Chromatographie wurden bis zum Sommer 2016 parallel zu den CRDS-Messungen weiterbetrieben, um einen mehrjährigen Vergleich der beiden Zeitreihen zu ermöglichen und eine allfällige Inhomogenität der Zeitreihe durch den Instrumentenwechsel zu vermeiden. Zudem stellten die Parallelmessungen eine weitere Qualitätskontrolle dar und erlaubten eine effiziente und schnelle Detektion von Messartefakten.

Ende 2014 wurde auch für N₂O ein Laserspektrometer („Off-Axis Integrated Cavity Output Spectrometer“; OA-ICOS) auf dem Jungfraujoch installiert, mit dem langfristigen Ziel, auch für Lachgas die semi-kontinuierliche Messung mit GC-ECD abzulösen. Die Langzeitstabilität und Eignung für den kontinuierlichen mehrjährigen Einsatz wurde von Ende 2014 bis Mitte 2016 mit Parallelmessungen evaluiert. Dabei zeigte sich, dass die Laserspektrometrische Messung sowohl bei der Messpräzision als auch in Bezug auf die Zeitauflösung dem GC-ECD überlegen ist. Deshalb wird seit 2015 die N₂O Messung mit dem Laserspektrometer als primäre N₂O-Datenreihe verwendet und Messungen mit dem GC-ECD wurden im Sommer 2016 eingestellt.

Kontinuierliche Kohlendioxid (CO₂)-Messungen auf dem Jungfraujoch werden seit Dezember 2004 vom Institut für Klima- und Umweltphysik (KUP) der Universität Bern mit einem nichtdispersiven Infrarotsensor (NDIR) 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 im Jahr 2015 publiziert (Schibig et al., 2015). Die gute Konformität der CO₂-Zeitreihen der Uni Bern und der Empa hat auch hier erlaubt, die CO₂-Messungen mit dem schnellen und präzisen CRDS Instrument in der Zukunft fortzusetzen, ohne die Homogenität der langjährigen Zeitreihe zu gefährden.

Von Dezember 2014 bis Juni 2016 wurden zusätzliche CO₂ und CH₄-Messungen an der ehemaligen Swisscom-Station am Jungfrau-Ostgrat durchgeführt. Die Ostgrat-Station liegt auf einer Höhe von 3705 m über Meer (125 m höher als die Sphinx) und circa 1 km südwestlich des Sphinx-Labors. Ziel dieser Beobachtungen war eine Beurteilung des Einflusses der

(touristischen) Aktivitäten in den Räumlichkeiten des Jungfraujochs auf die kontinuierlichen Treibhausgasmessungen. Zudem konnten Informationen zur Repräsentativität der Messungen in der Sphinx gewonnen werden. Generell wurden sehr gute Übereinstimmungen der CO₂- und CH₄-Messreihen beobachtet. Einzelne Episoden mit Unterschieden oder Versätze in den Zeitreihen liessen sich meist mit Advektion und Präsenz verschiedenen Luftmassen an den beiden Stationen erklären. Im Unterschied zu den Parallelmessungen von Stickoxiden, die zum Teil deutliche lokale Signaturen in den Sphinx-Messungen sichtbar machten, liess sich kein systematischer Einfluss der Aktivitäten auf dem Jungfraujoch auf die Messreihen von CO₂ und CH₄ identifizieren.

Eine Qualitätskontrolle der Datenaufbereitung (z.B. Korrektur von Querempfindlichkeiten der Messungen auf den Wasserdampfgehalt der Luft und die Einberechnung der Kalibrationen) erfolgt seit Oktober 2014. Seit diesem Zeitpunkt werden die CO₂- und CH₄-Rohdaten täglich zum Atmospheric Thematic Centre (ATC) des Integrated Carbon Observation Systems (ICOS) in Gif-sur-Yvette (Frankreich) geschickt, wo die Daten von mehr als 30 europäischen Messstationen gesammelt und nach einheitlichen Kriterien prozessiert werden. Ein regelmässiger Vergleich der ATC- und Empa-prozessierten Datensätze stellt eine korrekte Aufbereitung der Daten und eine gute Übereinstimmung der Datenreihen sicher.

Die in Abb. 38 dargestellten CH₄- und CO₂-Daten beziehen sich auf die GAW-Kalibrationsskalen (WMO X2004A für CH₄ bzw. 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 (WMO X2006A). Der Wechsel der Referenzgase hat keine Auswirkungen auf die Homogenität der Zeitreihe, da die beiden Skalen sehr gut übereinstimmen.

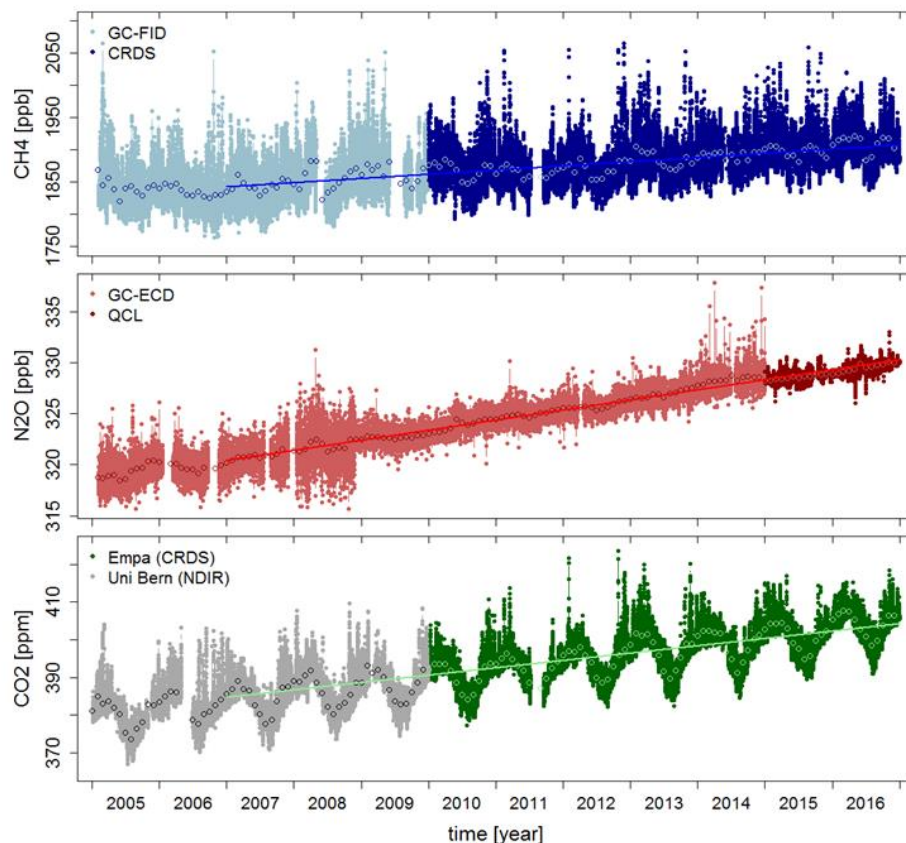


Abb. 38: Zeitreihe der Stundenmittelwerte von CH_4 , N_2O und CO_2 auf dem Jungfraujoch. Offene Symbole stellen die Monatsmittel dar. Die Trendlinien illustrieren die mittleren Trends zwischen 2007 und 2016. Für CH_4 wurde ein Wechsel der Messtechnik im Januar 2010 vorgenommen, für N_2O im Januar 2015. Für CO_2 wurden die Messungen der Universität Bern ebenfalls im Januar 2010 durch Messungen der Empa ergänzt. Die ursprünglichen CH_4 - und N_2O -Messungen wurden zur Qualitätskontrolle bis Sommer 2016 weitergeführt. Die CO_2 -Messungen der Universität Bern sind weiterhin operationell.

Die CH_4 -Konzentrationen in 2016 bestätigen den anhaltenden positiven Trend der auch weltweit nach einer globalen Stagnation der CH_4 -Konzentrationen zu Beginn der 21. Jahrhunderts (circa 2000 bis 2006) in den letzten Jahren beobachtet wird. Die Stagnation kann in der CH_4 -Zeitreihe auf dem Jungfraujoch aufgrund des Beginns der Messungen in 2005 nur teilweise beobachtet werden. Seit 2007 sind globale Wachstumsraten von 4 bis 11 ppb/Jahr zu verzeichnen (WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2016), die ihn ähnlichem Masse und ähnlicher Variabilität auch auf dem Jungfraujoch gemessen werden. Die Messungen auf dem Jungfraujoch weisen zwischen 2007 und 2016 einen mittleren positiven Trend von 6.5 ppb/Jahr auf. Der globale Trend über die letzten 10 Jahre wird mit 6.0 ppb/Jahr angegeben (WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2016).

Die Resultate für N_2O reihen sich gut in die Messungen der Vorjahre ein. Die Implementierung der neuen Messtechnik im Jahr 2015 ist in der Messreihe gut sichtbar. Die bessere Präzision des Messgeräts erlaubt nun auch kleinere atmosphärische Variationen zu detektieren, die zuvor aufgrund des grösseren Rauschens des Signals nicht erkennbar waren. So sind im Jahr 2016 zwei kürzere Episoden mit auffallend tiefen N_2O -Konzentrationen zu sehen, die auf Einfluss von stratosphärischen Luftmassen zurückzuführen sind. Der Trend ist weiterhin posi-

tiv und beträgt im Mittel über die letzten 10 Jahre 0.99 ppb/Jahr. Die Zunahme am Jungfraujoch ist damit weiterhin etwas höher als der mittlere globale Trend über die letzten 10 Jahre (0.89 ppb/Jahr), jedoch nahezu identisch mit dem globalen Trend zwischen 2014 und 2015 (1.0 ppb/Jahr) (WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2016).

Die CO₂-Zeitreihe zeigt zwei wesentliche Eigenheiten. 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 Zeitreihe zwischen 2007 und 2016 beträgt 2.08 ppm/Jahr und ist damit identisch mit dem global gemittelten Trend der letzten 10 Jahre (2.08 ppm/Jahr; WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2016). Auf globaler Skala ist seit 2015 eine stärkere Zunahme der CO₂-Konzentrationen zu beobachten, was auf einen Einfluss des Klimaphänomens El Nino zurückzuführen ist. Änderungen in der Ozeanzirkulation im äquatorialen Pazifik führen zu verstärkter Trockenheit in tropischen Regionen und folglich einer geringeren CO₂-Aufnahme und intensiveren CO₂-Emissionen aufgrund von Bränden in diesen Regionen. Auf dem Jungfraujoch kann keine Zunahme der Wachstumsrate in den letzten beiden Jahren beobachtet werden, was auf einen derzeit geringen Einfluss von El Nino auf die Messungen am Jungfraujoch schliessen lässt.

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. 7.3) abgeschätzt (Abb. 39). Für CO₂ ist dieser Ansatz aufgrund der starken Wechselwirkung mit der Vegetation (Quellen und Senken) nicht möglich.

Für Methan (CH₄) wurden 2015 Emissionen von knapp unter 200 kt/Jahr berechnet und für Lachgas (N₂O) ca. 10 kt/Jahr. Diese Abschätzungen werden in Zukunft durch die Abschätzung der Quellen von der sich im Mittelland befindlichen NABEL Station Beromünster ergänzt (siehe Kapitel 5.3).

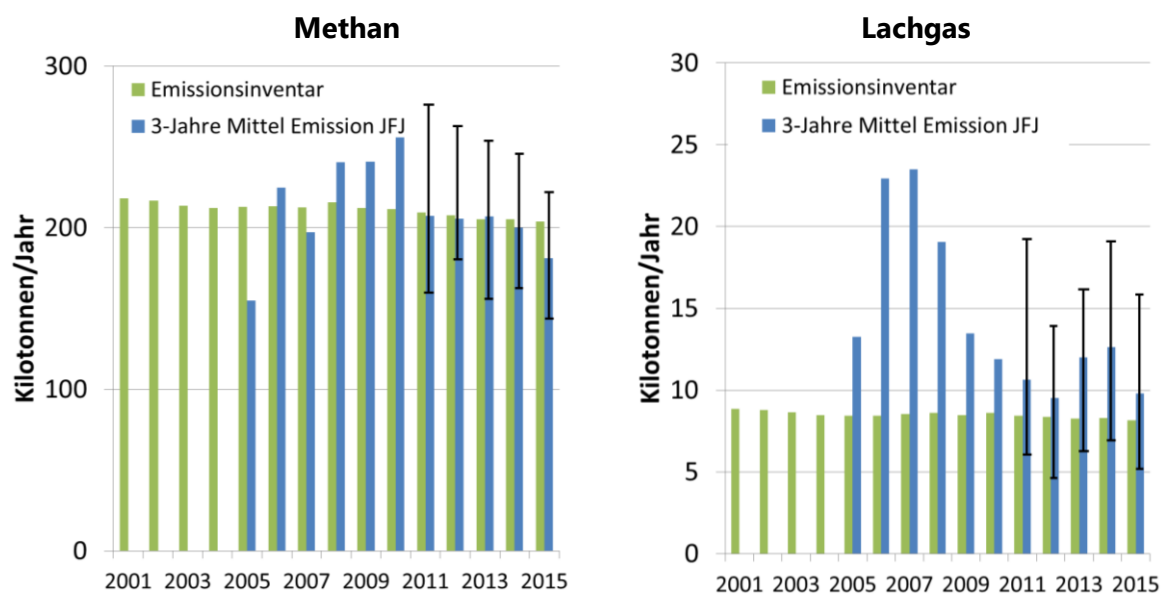


Abb. 39: Vergleich der Abschätzungen der schweizerischen Emissionen von Methan (CH₄) und Lachgas (N₂O). Emissionsinventar bezieht sich auf die im Rahmen des Swiss Greenhouse Gas Inventories für das IPCC gemachten Abschätzungen. JFJ zeigt die aus den Messdaten vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen. Zusätzlich sind ab 2011 die 25%/75%-Quartile angegeben

5.3 Messung und inverse Modellierung von CH₄

Für eine genauere Bilanzierung der Emissionen und natürlichen Flüsse von Methan und Kohlendioxid in der Schweiz wurde im SNF Sinergia Projekt ein Messnetz von 4 Stationen aufgebaut. Eine Übersicht über das CarboCount CH Messnetz und weitere Messungen von Treibhausgasen in der Schweiz ist in Abb. 40 dargestellt. Die Messungen in Frübüel wurden per Projektende 2015 eingestellt, diejenigen in Beromünster, Gimmiz und Lägern jedoch bis heute fortgeführt.

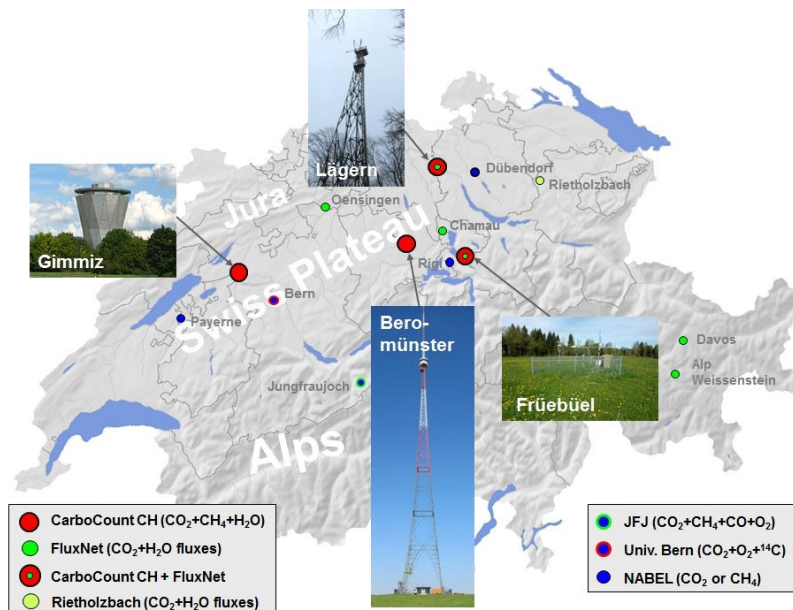


Abb. 40: Übersicht über das Messnetz von CarboCount CH mit den 4 Standorten Lägern-Hochwacht (seit Aug. 2012), Beromünster (Nov. 2012), Frübüel (Nov. 2012-Dez. 2015) und Gimmiz (Feb. 2013).

Für die Interpretation der Messdaten und für die Bestimmung der Quellen durch inverse Methoden wurden zwei unabhängige Modellsysteme entwickelt, die beide auf dem numerischen Wettervorhersagemodell COSMO der MeteoSchweiz aufbauen, den atmosphärischen Transport jedoch entweder in einem Eulerschen oder in einem Lagrange'schen Rahmen behandeln. Die Empa setzt für die inverse Modellierung vorwiegend 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 qualitativ hochwertige Abschätzung der Schweizer Methanemissionen mittels inverser Modellierung und damit eine unabhängige Überprüfung des nationalen Emissionsinventars. Als Ausgangspunkt für die inverse Modellierung dient das detaillierte MAIOLICA-Inventar für 2011 (Hiller et al. 2014), das jeweils auf die im Schweizer Treibhausgasinventar publizierten totalen Emissionen skaliert wird.

Eine erste Studie von Henne et al. (2016) für den Messzeitraum Februar 2013 bis März 2014 zeigte eine generell gute Übereinstimmung zwischen den in 2015 rapportierten CH₄ Emissionen des Schweizer Treibhausgasinventars ($206 \pm 33 \text{ Gg yr}^{-1}$, 1 σ Konfidenzintervall) und

denen aus der inversen Modellierung gewonnenen ($196 \pm 18 \text{ Gg yr}^{-1}$). Die Fehlerabschätzung der inversen Modellierung resultiert dabei aus der Standardabweichung über ein Ensemble von 30 verschiedenen Sensitivitätsinversionen und ist deutlich höher als die aus einer einzelnen Inversion ermittelte analytische Unsicherheit. Die inverse Modellierung erlaubt auch eine räumliche Bestimmung der Emissionsstärke und deren jahreszeitlichen Verlauf. Zusammen lassen sich daraus Rückschlüsse auf einzelne Emissionsprozesse ziehen. Grundsätzlich wurden für die Wintermonate (Dezember, Januar, Februar) geringere CH_4 Emissionen festgestellt als für die übrigen Jahreszeiten. Ausserdem konnten leicht geringere Emissionen in den intensiv landwirtschaftlich genutzten Regionen der nördlichen Voralpen ermittelt werden (Abbildung 41). Zusammen wurde daraus der Schluss gezogen, dass die tatsächlichen CH_4 Emissionen aus der Landwirtschaft bis zu 10 % geringer sein könnten als im Schweizer Treibhausgasinventar angegeben und dass diese Diskrepanz höchst wahrscheinlich auf die Emissionen aus der Hofdüngerlagerung zurück zu führen ist.

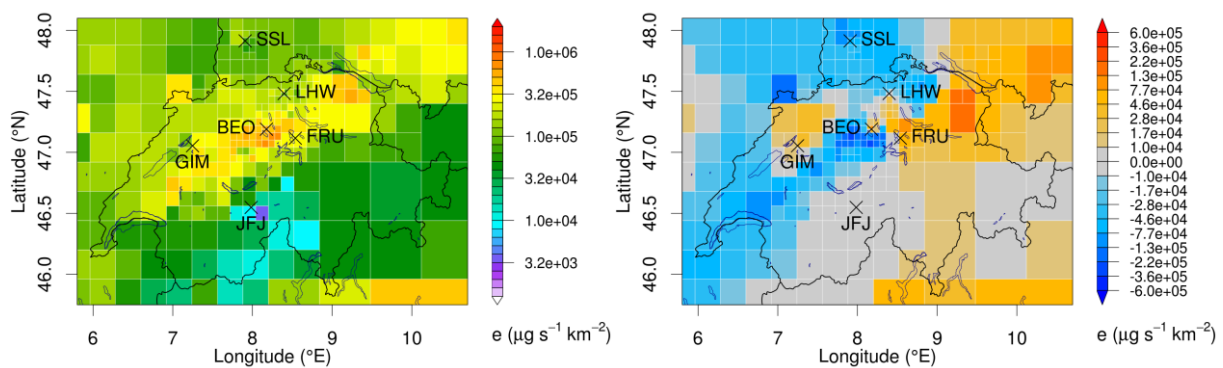


Abb. 41: (links) Räumliche Verteilung der Schweizer CH_4 Emissionen nach Hiller et al. (2014) und (rechts) Emissionsdifferenz der aus der inversen Modellierung gewonnenen Verteilung. Dabei weisen blaue (rote) Regionen auf geringere (stärkere) Emissionen als im Inventar hin.

Weiterhin konnte mit Hilfe der inversen Modellierung gezeigt werden, dass die niedrigen CH_4 Emissionen aus dem Erdgasnetz, wie sie im Schweizer Treibhausgasinventar angegeben sind, realistisch sind. Dies konnte aus der Tatsache geschlossen werden, dass die inverse Modellierung keine zusätzlichen Emissionen in Ballungsgebieten ergeben hat, wenn das Schweizer Treibhausgasinventar als Ausgangsinventar verwendet wurde. Nicht geklärt werden konnte dagegen die Ursache der durch die Inversion identifizierten erhöhten Emissionen in der Nord-Ost-Schweiz.

Um dieser Frage nachzugehen und die Ergebnisse der inversen Modellierung weiter zu erhärten, wurden in einer zweiten Projektphase während 6 Monaten zusätzliche CH_4 -Messungen am Standort Gäbris in der Ostschweiz durchgeführt und Inversionen für zusätzliche Jahre (2014-2016) berechnet. Die Ergebnisse werden zurzeit noch ausgewertet.

6 Publikationen in HALCLIM-4 bis HALCLIM-6 (2009-17)

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

2017

- Brunner, D.,** T. Arnold, **S. Henne**, A. Manning, R.L. Thompson, M. Maione, S. O'Doherty, **S. Reimann**, Comparison of four inverse modelling systems applied to the estimation of HFC-125, HFC-134a and SF₆ emissions over Europe, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, in review, 2017.
- Lejeune, B., E. Mahieu, **M.K. Vollmer**, **S. Reimann**, P.F. Bernath, C.D. Boone, K.A. Walker, C. Servais, Optimized approach to retrieve information on the atmospheric carbonyl sulfide (OCS) above the Jungfraujoch station and trend evolution since 1995, *J. Quant. Spec. Radiat. Trans.*, 186, 81–95, 2017.
- Mahieu, E., B. Lejeune, B. Bovy, C. Servais, G.C. Toon, P.F. Bernath, C.D. Boone, K.A. Walker, **S. Reimann**, **M.K. Vollmer**, S. O'Doherty, Retrieval of HCFC-142b from ground-based high-resolution infrared solar spectra: trend since 1989 and comparison with surface and satellite measurements, accepted at *J. Quant. Spec. Radiat. Trans.*, 186, 96–105, 2017.

2016

- Vollmer, M.K., S. Reimann, M. Hill, B. Buchmann, L. Emmenegger**, Tracking new halogenated alkenes in the atmosphere *Chimia*, 70(5), 365, 2016.
- Buchmann, B., C. Hueglin, S. Reimann, M.K. Vollmer, M. Steinbacher, L. Emmenegger**, Reactive gases, ozone depleting substances and greenhouse gases. Long-term time series supporting international treaties. Trend analysis and early warning, In S. Willemse and M. Furger (Eds.), *From weather observations to atmospheric and climate science in Switzerland*, 361-373. vdf Hochschulverlag AG, 2016..
- Vollmer, M.K.,** J. Mühle, C.M. Trudinger, M. Rigby, S.A. Montzka, C.M. Harth, B.R. Miller, **S. Henne**, P.B. Krummel, B.D. Hall, D. Young, J. Kim, J. Arduini, A. Wenger, B. Yao, **S. Reimann**, S. O'Doherty, M. Maione, D.M. Etheridge, S. Li, D.P. Verdonik, S. Park, G. Dutton, L.P. Steele, C.R. Lunder, T.S. Rhee, O. Hermansen, N. Schmidbauer, R.H.J. Wang, **M. Hill**, P.K. Salameh, R.L. Langenfelds, L. Zhou, T. Blunier, J. Schwander, J.W. Elkins, J.H. Butler, P.G. Simmonds, R.F. Weiss, R.G. Prinn, P.J. Fraser, Atmospheric histories and global emissions of halons H-1211 (CBrClF₂), H-1301 (CBrF₃), and H-2402 (CBrF₂CBrF₂), *J. Geophys. Res.*, 121(7), 3663–3686, 2016.
- Henne, S., D. Brunner, B. Oney**, M. Leuenberger, W. Eugster, I. Bamberger, F. Meinhardt, **M. Steinbacher and L. Emmenegger**, Validation of the Swiss methane emission inventory by atmospheric observations and inverse modelling, *Atmos. Chem. Phys.* 16(6), 3683-3710, 2016.
- Chambers S. D., A. G. Williams, F. Conen, A. D. Griffiths, **S. Reimann, M. Steinbacher**, P. B. Krummel, L. P. Steele, M. V. van der Schoot, I. E. Galbally, S. B. Molloy, J. E. Barnes, Towards a universal "baseline" characterisation of air masses for high- and low-altitude observing stations using Radon-222, *Aerosol and Air Quality Research*, 16, 885-899, 2016.
- Chirkov, M., G.P. Stiller, A. Laeng, S. Kellmann, T. von Clarmann, C.D. Boone, J.W. Elkins, A. Engel, N. Glatthor, U. Grabowski, C.M. Harth, M. Kiefer, F. Kolonjari, P.B. Krummel, A. Linden, C.R. Lunder, B.R. Miller, S.A. Montyka, J. Mühle, S. O'Doherty, J. Orphal, R.G. Prinn, G. Toon, **M.K. Vollmer**, K.A. Walk-

- er, R.F. Weiss, A. Wiegeler, D. Young, Global HCFC-22 measurements with MIPAS: retrieval, validation, global distribution and its evolution over 2005–2012, *Atmos. Chem. Phys.* 16, 3345–3368, 2016.
- Graziosi, F., J. Arduini, P. Bonasoni, F. Furlani, U. Giostra, O. Hermansen, C. Lunder, A.J. Manning, A. McCulloch, S.J. O'Doherty, **S. Reimann, M.K. Vollmer**, M. Maione, Emissions of Carbon Tetrachloride (CCl₄) from Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 12849–12859, 2016.
- Helmig, D., S. Rossabi, J. Hueber, P. Tans, S.A. Montzka, K. Masarie, K. Thoning, C.-Plass Duclmer, A. Claude, A.C. Lewis, L. Carpenter, S. Punjabi, **S. Reimann, M.K. Vollmer**, R. Steinbrecher, J. Hannigan, L. Emmons, E. Mahieu, B. Franco, D. Smale, A. Pozzer, A Reversal of Long-Term Global Trends in Atmospheric Ethane and Propane from the North American Oil and Gas Boom, *Nature Geoscience*, 9, 490–495, 2016.
- Simmonds, P.G., M. Rigby, A.J. Manning, M.F. Lunt, S. O'Doherty, D. Young, A. McCulloch, P.J. Fraser, S. Henne, **M.K. Vollmer, S. Reimann**, A. Wenger, J. Mühle, C.M. Harth, P.K. Salameh, T. Arnold, R.F. Weiss, P.B. Krummel, L.P. Steele, B.L. Dunse, B. R. Miller, C.R. Lunder, O. Hermansen, N. Schmidbauer, T. Saito, Y. Yokouchi, S. Park, S. Li, B. Yao, L.X. Zhou, J. Arduini, M. Maione, R.H.J. Wang, and R.G. Prinn, Global and regional emissions estimates of 1,1-difluoroethane (HFC-152a, CH₃CHF₂) from in situ and air archive observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 365–382, 2016.

2015

- Schoenenberger, F., M.K. Vollmer**, M. Rigby, **M. Hill**, P.J. Fraser, P.B. Krummel, R.L. Langenfelds, T.S. Rhee, T. Peter and **S. Reimann**, First observations, trends and emissions of HCFC-31 (CH₂ClF) in the global atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 42, 7817–7824, 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.*, GL062785, 2015a.
- Vollmer, M. K., S. Reimann, M. Hill, D. Brunner**, First observations of the fourth generation synthetic halocarbons HFC-1234yf, HFC-1234ze(E), and HCFC-1233zd(E) in the atmosphere, *Environ. Sci. & Technol.*, 2015b.
- Vollmer, M.K.**, M. Rigby, J.C. Laube, **S. Henne**, T.S. Rhee, L.J. Gooch, A. Wenger, D. Young, L.P. Steele, R.L. Langenfelds, C.A.M. Brenninkmeijer, J.L. Wang, C.F.O Yang, **S. A. Wyss, M. Hill**, D. E. Oram, P.B. Krummel, **F. Schoenenberger, C. Zellweger**, P.J. Fraser, W.T. Sturges, S. O'Doherty and **S. Reimann**, Abrupt reversal of HCFC-133a (CF₃CH₂Cl) in the atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 42, 8702–8710, 2015c.
- 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, *Atmos. Chem. and Phys.*, 15, 715–736, 2015.
- Hossaini, R., M.P. Chipperfield, A. Saiz-Lopez, J.J. Harrison, R. von Glasow, R. Sommariva, E. Atlas, M. Navarro, S.A. Montzka, W. Feng, S. Dhomse, C. Harth, J. Mühle, C. Lunder, S. O'Doherty, D. Young, **S. Reimann, M.K. Vollmer**, P.B. Krummel, and P.F. Bernath, Growth in stratospheric chlorine from short-lived chemicals not controlled by the Montreal Protocol, *Geophys. Res. Lett.*, 42, 4573–4580, 2015.
- Lunt, M.F., M. Rigby, A.L. Ganesan, A.J. Manning, R.G. Prinn, S. O'Doherty, J. Mühle, C.M. Harth, P.K. Salameh, T. Arnold, R.F. Weiss, T. Saito, Y. Yokouchi, P.B. Krummel, L.P. Steele, P.J. Fraser, S. Li, S.

- Park, **S. Reimann, M.K. Vollmer**, C. Lunder, O. Hermansen, N. Schmidbauer, M. Maione, J. Arduin, iD. Young and P.G. Simmonds, Reconciling reported and unreported HFC emissions with atmospheric observations, *PNAS*, 112 (19),| 5927–5931, 2015.
- Rhoderick, G.C., B. Hall, C.M. Harth, J.S. Kim, J. Lee, S.A. Montzka, J. Mühle, **S. Reimann, M.K. Vollmer**, R. Weiss, Comparison of halocarbon measurements in an atmospheric dry whole air sample, *Elementa*, 3: 000075, 2015.
- 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, *Atmos. Meas. Techn.*, 87, 57-68, 2015.

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, 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, *Biogeosci.*, 11, 1941-1959, 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. *Atmos. Meas. Techn.*, 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, *Atmos. Chem. and Phys.*, 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, *Atmos. Chem. and Phys.*, 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. *Environ. Sci. & Technol.*, 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, 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, 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. Techn.*, 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, 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. Greally, **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, 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, 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. Greally, 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, Greally, 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. Greally, 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 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 NF_3 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 CF_4 (und NF_3) 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 $-155\text{ }^\circ\text{C}$ im Vergleich zu $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 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.

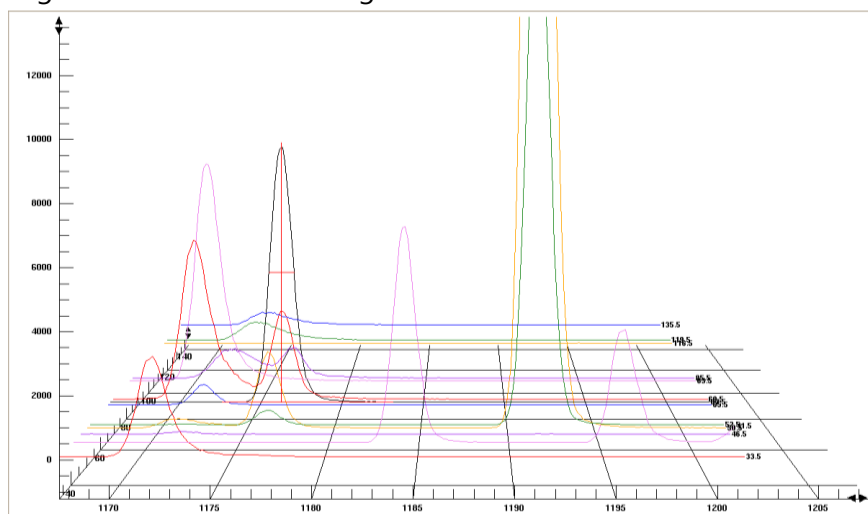


Abb. A1: 3-Dimensionales Spektrogramm für Fenster 4 der Medusa. Die x-Achse zeigt die Retentionszeiten der Substanzen (in sec), die y-Achse die Detektor Response (arbiträre Einheiten), und die z-Achse die m/z der Fragmente. Beispielsweise zeigen die beiden grossen Peaks bei 1191 das Haupt ($m/z = 52$)-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

7.2 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 ölfreien Taucherpumpe abgefüllt. Im 2009 hat die Empa einen stärkeren Kompressor modifiziert, mit welcher Probeflaschen auf dem Jungfraujoch gefüllt werden könnten. Aufgrund technischer Schwierigkeiten bei der Implementierung (tiefe Aussentemperaturen) wurden die Standards im 2009/10 aber nicht auf dem Jungfraujoch, sondern in Mace Head gefüllt. Seit 2012 werden nun die Arbeitsstandards an der Station Rigi während sauberen Luftbedingungen gefüllt. Für einige der neuen Substanzen 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 (Scripps Institution of Oceanography und 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, diese wurden allerdings 2014 in SIO Skalen überführt). Die im 2013 neu eingeführten Substanzen sind mit 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 sind, 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 Jungfrauoch 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 Jungfrauoch GC-MS Messungen während der letzten 10 Jahren

Substanz	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
NF ₃	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	1.7 (1409) [50]	1.5 (1929) [69]	1.1 (1980) [77]
CF ₄	NaN (NaN) [0]	1.8 (2265) [0]	1.2 (3122) [0]	0.1 (2210) [45]	0.2 (2399) [77]	0.2 (2422) [69]	0.2 (1969) [59]	0.2 (2015) [74]	0.1 (1878) [72]	0.1 (1861) [75]
PFKW-116	2.8 (1414) [55]	0.6 (2478) [44]	0.6 (3352) [71]	0.6 (2340) [77]	0.7 (2524) [84]	0.5 (2449) [74]	0.5 (2144) [70]	0.5 (2143) [78]	0.5 (1954) [73]	0.5 (2010) [77]
PFKW-218	NaN (NaN) [0]	2.3 (2492) [26]	2.5 (3303) [71]	2.6 (2399) [77]	2.5 (2531) [80]	1.7 (2506) [75]	1.7 (2179) [71]	1.9 (2166) [72]	2.0 (1955) [73]	1.7 (2012) [76]
PFKW-318	NaN (NaN) [0]	3.5 (416) [11]	1.2 (3259) [69]	1.0 (2334) [77]	1.0 (2543) [84]	1.0 (2478) [75]	1.0 (2200) [71]	1.0 (2148) [78]	1.1 (2060) [73]	1.1 (2070) [77]
C ₆ F ₁₄	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	3.2 (2149) [70]	2.6 (2470) [75]	2.3 (2244) [72]	2.4 (2188) [78]	2.6 (1967) [74]	2.8 (1982) [77]
C ₄ F ₁₀	NaN (NaN) [0]	2.4 (2234) [24]	5.7 (3354) [70]	6.6 (2336) [77]	6.7 (2513) [84]	7.2 (2443) [57]	6.2 (2168) [71]	7.0 (2130) [78]	6.4 (1963) [74]	6.9 (2010) [77]
SF ₆	2.1 (1405) [53]	0.3 (2481) [44]	0.3 (3216) [68]	0.3 (2322) [77]	0.3 (2505) [84]	0.3 (2449) [74]	0.3 (2096) [70]	0.3 (2091) [78]	0.5 (1953) [73]	0.6 (2072) [77]
SO ₂ F ₂	NaN (NaN) [0]	1.2 (2473) [26]	0.9 (3236) [71]	1.0 (2323) [78]	1.0 (2543) [84]	0.9 (2475) [75]	0.9 (2195) [71]	0.8 (2151) [78]	0.7 (1947) [73]	0.6 (1967) [77]
HFKW-23	4.7 (1453) [0]	0.5 (2591) [26]	0.4 (3339) [70]	0.4 (2371) [77]	0.6 (2303) [59]	0.3 (2426) [68]	0.4 (2129) [71]	0.4 (2103) [78]	0.4 (1911) [58]	0.4 (2057) [77]
HFKW-32	NaN (NaN) [0]	1.5 (2466) [21]	1.3 (3271) [71]	1.7 (2353) [72]	1.4 (2582) [82]	1.3 (2485) [74]	1.1 (2185) [71]	1.0 (2143) [78]	1.1 (2047) [73]	0.8 (1968) [77]
HFKW-125	0.6 (1501) [75]	0.3 (2432) [42]	0.4 (3412) [66]	0.3 (2267) [61]	0.3 (2478) [83]	0.3 (2462) [74]	0.3 (2070) [70]	0.3 (2063) [77]	0.3 (1846) [69]	0.2 (1882) [75]
HFKW-134a	0.3 (1493) [76]	0.2 (2247) [43]	0.2 (3061) [47]	0.3 (2287) [45]	0.2 (2504) [83]	0.2 (2475) [74]	0.3 (2037) [70]	0.3 (2032) [77]	0.2 (1963) [73]	0.2 (1880) [76]
HFKW-143a	NaN (NaN) [0]	0.6 (2434) [26]	0.6 (3175) [62]	0.6 (2239) [66]	0.5 (2478) [84]	0.4 (2475) [75]	0.5 (2143) [71]	0.5 (2147) [78]	0.8 (1858) [73]	0.7 (1842) [75]
HFKW-152a	0.7 (1461) [75]	0.6 (2457) [50]	0.6 (3095) [67]	0.8 (2300) [77]	0.7 (2450) [84]	0.6 (2437) [74]	0.6 (2089) [71]	0.5 (2114) [78]	0.6 (1972) [73]	0.6 (1999) [77]
HFKW-227ea	3.8 (1558) [78]	1.8 (2362) [49]	1.8 (3328) [71]	2.1 (2355) [77]	2.1 (2549) [84]	1.9 (2513) [75]	1.6 (2228) [72]	1.3 (2150) [79]	1.3 (1991) [73]	1.2 (2006) [77]
HFKW-236fa	NaN (NaN) [0]	1.9 (2278) [26]	1.9 (3292) [69]	4.4 (2210) [77]	4.9 (2438) [84]	3.9 (2423) [62]	5.0 (2205) [71]	5.3 (2138) [78]	4.5 (1997) [74]	4.2 (1973) [77]
HFKW-245fa	1.7 (1447) [73]	2.3 (2437) [44]	1.4 (3272) [71]	2.0 (2321) [77]	2.0 (2436) [84]	1.3 (2477) [75]	1.2 (2211) [72]	1.1 (2161) [78]	1.0 (1983) [74]	1.0 (1976) [77]
HFKW-365mfc	1.9 (1519) [77]	3.5 (2522) [49]	3.6 (3292) [71]	3.5 (2324) [77]	3.5 (2532) [84]	2.3 (2461) [75]	1.8 (2135) [71]	1.7 (2118) [78]	1.8 (1930) [68]	2.3 (1940) [77]
HFKW-4310mee	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	7.9 (1052) [34]	7.0 (2553) [84]	4.0 (2475) [71]	4.4 (2237) [72]	4.2 (2183) [78]	3.9 (1975) [73]	4.4 (1982) [77]
HFCKW-22	0.3 (1418) [0]	0.5 (2310) [0]	0.3 (3256) [0]	0.3 (2386) [0]	0.2 (2488) [0]	0.2 (2486) [32]	0.2 (2066) [70]	0.2 (2043) [77]	0.2 (1967) [70]	0.2 (1939) [76]
HFCKW-123	NaN (NaN) [0]	1.2 (2183) [0]	1.1 (2371) [0]	48.3 (334) [0]	37.4 (23) [0]	1.0 (58) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]
HFCKW-124	5.1 (1248) [65]	2.1 (2557) [47]	2.0 (3340) [71]	2.0 (2316) [77]	1.7 (2558) [84]	1.9 (2436) [75]	1.7 (2217) [72]	1.8 (2191) [78]	1.6 (1971) [74]	1.8 (2072) [77]
HFCKW-141b	0.3 (1518) [77]	0.5 (1356) [29]	0.4 (3191) [67]	0.4 (2436) [77]	0.4 (2539) [82]	0.3 (2478) [74]	0.4 (2100) [71]	0.3 (2071) [78]	0.2 (1933) [73]	0.3 (1980) [76]
HFCKW-142b	1.0 (1433) [0]	0.2 (2104) [0]	0.3 (2878) [0]	0.2 (2238) [0]	0.3 (2593) [0]	0.3 (2503) [32]	0.3 (2057) [70]	0.3 (2087) [77]	0.3 (2024) [70]	0.3 (2033) [76]
FCKW-11	0.2 (1520) [78]	0.2 (2556) [47]	0.2 (3325) [58]	0.2 (2384) [32]	0.3 (2463) [79]	0.2 (2274) [68]	0.2 (2039) [66]	0.2 (2078) [26]	0.2 (1993) [58]	0.2 (1896) [58]
FCKW-12	0.7 (1388) [73]	0.1 (2541) [49]	0.1 (3230) [58]	0.1 (2356) [52]	0.1 (2438) [70]	0.1 (2409) [69]	0.1 (1974) [61]	0.1 (2008) [25]	0.1 (1915) [64]	0.1 (1916) [71]
FCKW-13	NaN (NaN) [0]	1.0 (2526) [26]	1.0 (3369) [71]	1.3 (2445) [78]	1.0 (2538) [84]	1.0 (2481) [75]	1.0 (2178) [71]	1.1 (2156) [78]	1.0 (1979) [74]	0.9 (1984) [77]
FCKW-113	0.2 (1495) [76]	0.2 (2597) [35]	0.2 (3267) [0]	0.2 (2384) [50]	0.2 (2509) [81]	0.2 (2420) [26]	0.2 (2004) [68]	0.2 (2036) [26]	0.2 (1910) [58]	0.2 (2016) [58]
FCKW-114	0.4 (1542) [0]	0.2 (2454) [26]	0.2 (3163) [70]	0.3 (2312) [77]	0.2 (2467) [81]	0.2 (2471) [67]	0.3 (2037) [69]	0.3 (2135) [26]	0.2 (1936) [61]	0.3 (1942) [59]
FCKW-115	0.9 (1535) [60]	0.5 (2395) [17]	0.5 (3146) [18]	0.7 (2341) [72]	0.5 (2479) [80]	0.4 (2459) [74]	0.5 (2124) [60]	0.4 (2119) [78]	0.4 (1926) [72]	0.4 (1951) [77]
H-1211	0.4 (1538) [78]	0.5 (2462) [35]	0.4 (3102) [64]	0.4 (2314) [77]	0.4 (2431) [81]	0.4 (2449) [74]	0.5 (2107) [70]	0.4 (2093) [26]	0.5 (1992) [67]	0.5 (1985) [77]
H-1301	2.6 (1511) [65]	1.4 (2451) [50]	1.2 (3224) [71]	1.4 (2381) [77]	1.2 (2551) [84]	1.2 (2472) [75]	1.1 (2192) [67]	1.3 (2165) [78]	1.4 (1979) [73]	1.1 (1968) [77]
H-2402	3.9 (1526) [77]	1.8 (2475) [50]	1.5 (3242) [71]	1.8 (2448) [77]	1.3 (2522) [84]	1.1 (2461) [75]	1.4 (2162) [71]	1.2 (2141) [78]	1.3 (1958) [73]	1.5 (1966) [77]

CH ₃ Cl	0.8 (1417) [73]	0.2 (2534) [44]	0.2 (3294) [70]	0.2 (2277) [77]	0.3 (2432) [82]	0.2 (2436) [74]	0.2 (2002) [69]	0.2 (2030) [77]	0.2 (1907) [72]	0.2 (1892) [75]
CH ₃ Br	1.1 (1498) [77]	0.6 (2577) [50]	0.5 (3229) [70]	0.6 (2337) [78]	0.5 (2533) [75]	0.4 (2449) [74]	0.5 (2114) [70]	0.4 (2117) [78]	0.4 (1969) [73]	0.4 (2046) [77]
CH ₃ I	NaN (NaN) [0]	1.4 (2571) [26]	1.2 (3236) [71]	1.3 (2362) [77]	1.3 (2511) [82]	1.1 (2455) [75]	0.9 (2165) [71]	0.9 (2122) [78]	1.1 (1986) [73]	1.3 (2057) [77]
CH ₂ Cl ₂	0.4 (1505) [77]	0.9 (2515) [50]	1.0 (3323) [69]	1.0 (2394) [78]	1.0 (2567) [84]	0.9 (2500) [73]	1.2 (2226) [71]	1.3 (2184) [78]	1.2 (1967) [73]	0.7 (2054) [77]
CHCl ₃	0.4 (1525) [78]	1.0 (2465) [48]	1.1 (3355) [68]	1.1 (2357) [77]	1.0 (2543) [84]	1.1 (2468) [74]	1.2 (2220) [71]	1.2 (2158) [78]	1.3 (1980) [74]	1.3 (2008) [77]
CCl ₄	0.4 (1423) [0]	0.9 (2281) [0]	0.9 (3401) [0]	0.9 (2438) [50]	0.9 (2643) [82]	0.9 (2467) [74]	0.9 (2216) [71]	1.0 (2155) [26]	1.1 (1966) [73]	1.1 (2020) [76]
CH ₂ Br ₂	NaN (NaN) [0]	1.8 (2459) [26]	1.5 (3263) [71]	1.5 (2357) [77]	1.5 (2545) [84]	1.7 (2503) [75]	1.6 (2227) [71]	1.8 (2159) [79]	1.7 (1995) [74]	1.9 (2003) [70]
CHBr ₃	NaN (NaN) [0]	1.5 (2548) [22]	0.6 (3294) [68]	0.8 (2352) [77]	1.1 (2503) [83]	2.8 (2404) [75]	2.8 (2072) [71]	4.2 (1966) [76]	6.8 (1809) [39]	9.4 (1308) [0]
CH ₃ CCl ₃	0.5 (1389) [71]	1.0 (2474) [46]	0.9 (3299) [60]	1.0 (2387) [48]	0.9 (2542) [84]	1.0 (2397) [74]	1.1 (2186) [71]	1.3 (2148) [78]	1.4 (1993) [73]	1.4 (2002) [77]
TCE	0.8 (1463) [56]	1.6 (2202) [18]	2.6 (3203) [1]	3.1 (2250) [76]	3.2 (2424) [82]	1.0 (2422) [72]	1.3 (2169) [70]	0.9 (2114) [77]	1.1 (2040) [72]	1.4 (1974) [77]
PCE	0.7 (1477) [76]	0.5 (2542) [23]	0.5 (3380) [49]	1.6 (2521) [77]	0.5 (2377) [83]	0.5 (2544) [74]	0.4 (1357) [48]	0.3 (2069) [78]	0.4 (1654) [60]	0.5 (1903) [76]
Ethyn	NaN (NaN) [0]	0.8 (1820) [11]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	0.0 (- 1) [0]	NaN (NaN) [0]	57.4 (- 3) [0]	1.0 (1468) [0]	0.7 (- 26) [0]
Ethen	NaN (NaN) [0]	0.8 (2424) [25]	1.2 (2490) [0]	0.5 (2297) [77]	0.4 (2419) [83]	0.5 (1651) [46]	0.5 (2029) [70]	0.4 (2178) [75]	0.6 (1232) [46]	2.6 (1620) [47]
Ethan	NaN (NaN) [0]	0.2 (2409) [26]	0.3 (3202) [70]	0.2 (2247) [77]	0.3 (2400) [83]	0.3 (2416) [69]	0.4 (2078) [70]	0.3 (2048) [78]	0.2 (1871) [73]	0.3 (1920) [76]
Propan	NaN (NaN) [0]	0.7 (2485) [23]	0.8 (3433) [70]	1.0 (2331) [77]	0.8 (2541) [84]	0.8 (2464) [67]	0.8 (2131) [71]	0.8 (2176) [78]	0.9 (2055) [73]	0.8 (1996) [77]
c-Propan	NaN (NaN) [0]	1.3 (1456) [1]	18.8 (513) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	1.2 (1520) [51]	1.4 (2215) [69]	1.1 (2159) [78]	1.4 (1243) [44]	1.0 (2000) [76]
n-Butan	0.6 (1493) [74]	0.9 (2532) [48]	0.9 (2301) [41]	1.0 (363) [11]	0.9 (2545) [82]	1.0 (2523) [68]	1.0 (2208) [71]	1.0 (2138) [78]	1.1 (1975) [73]	1.1 (2028) [77]
i-Butan	1.1 (1510) [71]	0.8 (2445) [39]	0.9 (1687) [30]	2.5 (2153) [76]	0.9 (2531) [81]	0.8 (2498) [74]	0.9 (2185) [71]	0.9 (2173) [78]	0.9 (1953) [72]	0.9 (1983) [74]
n-Pentan	0.6 (1486) [53]	1.1 (2586) [37]	1.2 (3364) [69]	1.2 (2389) [77]	1.3 (2555) [84]	1.1 (2519) [75]	1.1 (2216) [70]	1.2 (2139) [78]	1.3 (2040) [73]	1.3 (2032) [76]
i-Pentan	0.3 (1460) [51]	1.0 (2496) [15]	1.1 (3457) [57]	1.1 (2342) [75]	1.3 (2480) [44]	1.1 (2471) [0]	1.0 (2160) [0]	1.3 (2090) [0]	1.3 (1988) [0]	1.2 (1951) [0]
Benzol	0.4 (1491) [63]	0.2 (2483) [34]	0.3 (3171) [68]	0.3 (2240) [76]	0.2 (2427) [83]	0.2 (2416) [74]	0.3 (2016) [69]	0.2 (2021) [77]	0.3 (2016) [73]	0.2 (1838) [75]
Toluol	0.4 (1406) [72]	0.2 (2498) [47]	0.4 (3326) [63]	2.2 (2135) [76]	2.3 (2144) [71]	0.2 (2329) [71]	0.4 (2039) [69]	0.3 (1959) [68]	0.4 (1104) [42]	0.4 (1854) [75]
Hexan	0.7 (1487) [68]	NaN (NaN) [19]	NaN (NaN) [0]	4.1 (1056) [34]	2.8 (2458) [82]	1.5 (2495) [74]	1.4 (2189) [69]	1.6 (2156) [76]	1.5 (1980) [74]	1.5 (1979) [75]
COS	7.6 (1490) [77]	0.1 (2552) [50]	0.2 (3321) [70]	0.2 (2347) [74]	0.1 (2453) [81]	0.2 (2371) [74]	0.5 (1964) [70]	0.4 (1915) [77]	0.2 (1736) [69]	0.2 (1820) [75]
HFKW-1234zeE	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	22.1 (- 60) [0]	4.6 (754) [29]	10.7 (2098) [68]	4.5 (2240) [71]	2.6 (2245) [78]	2.3 (2043) [74]	2.4 (2063) [77]
HFKW-1234yf	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	8.0 (- 13) [0]	11.7 (2257) [79]	10.0 (2033) [63]	4.9 (2196) [71]	3.2 (2243) [78]	2.5 (1977) [74]	2.8 (2074) [77]
HFKW-1233zdE	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	3.1 (1998) [68]	1.6 (2219) [78]	1.3 (2045) [72]	1.3 (1994) [76]

Tab. A1: Messpräzision und Datenverfügbarkeit der Jungfrauoch GC-MS Messungen während der letzten 10 Jahre. 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 zweite 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.

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

Das Vorgehen zur Abschätzung der Schweizer Emissionen ist in Abb. A2 graphisch dargestellt. Es werden nur Perioden verwendet, bei welchen meteorologische Bedingungen vorherrschen, bei denen ein hauptsächlicher Transport aus der Schweiz festgestellt wird. Danach 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 Tagen 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 2016 wurden diese restriktiven Kriterien an 10 Tagen erfüllt, welches etwa im Mittel der vorhergehenden Jahre liegt (Tab. A2).

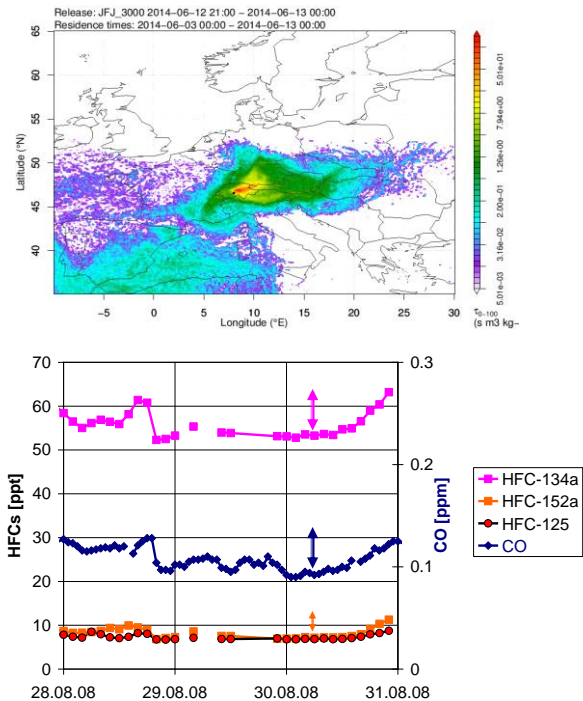
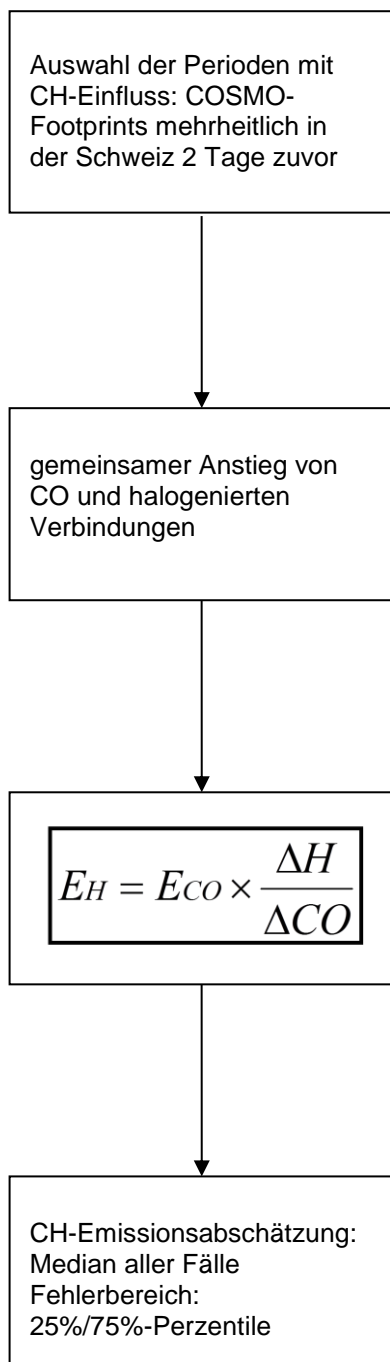
Jahr	Fälle	Daten
2003	7	07.07./08.07./11.07./12.07./13.07./14.07./05.08.
2004	11	18.02./24.02./06.03./07.03./08.04./16.07./25.07./29.07./02.08./04.08./16.09.
2005	10	10.06./18.06./20.06./21.06./06.07./06.08./07.08./30.08./02.09./03.09.
2006	9	07.06./08.06./30.06./01.07./02.07./05.07./10.07./12.07./20.07.
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.
2015	11	16.06./01.07./05.08./21.08./22.08./03.09./04.09./08.09./19.09./25.09./14.10.
2016	10	24.04./21.05./17.07./18.07./14.08./25.08./26.08./27.08./25.09./26.09.

Tab. A2: Anzahl und Daten der Fälle an denen die Schweizer Emissionen in den Jahren 2003-2016 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 abweichen (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 ange-

geben. 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 und Anfangs Herbst 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 2016
 = **180 kt**
 ΔH = Unterschied unbelastete-belastete Atmosphäre für halogenierte Verbindungen
 ΔCO = Unterschied unbelastete-belastete Atmosphäre für CO

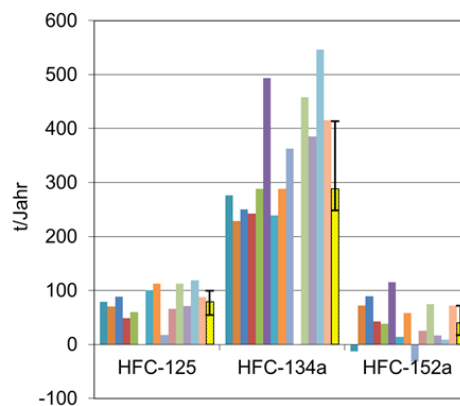


Abb. A2: Grafische Darstellung der Auswahlkriterien und des Vorgehens zur Bestimmung der halogenierten Emissionen aus der Schweiz (im Jahr 2016 mit 10 Fällen).

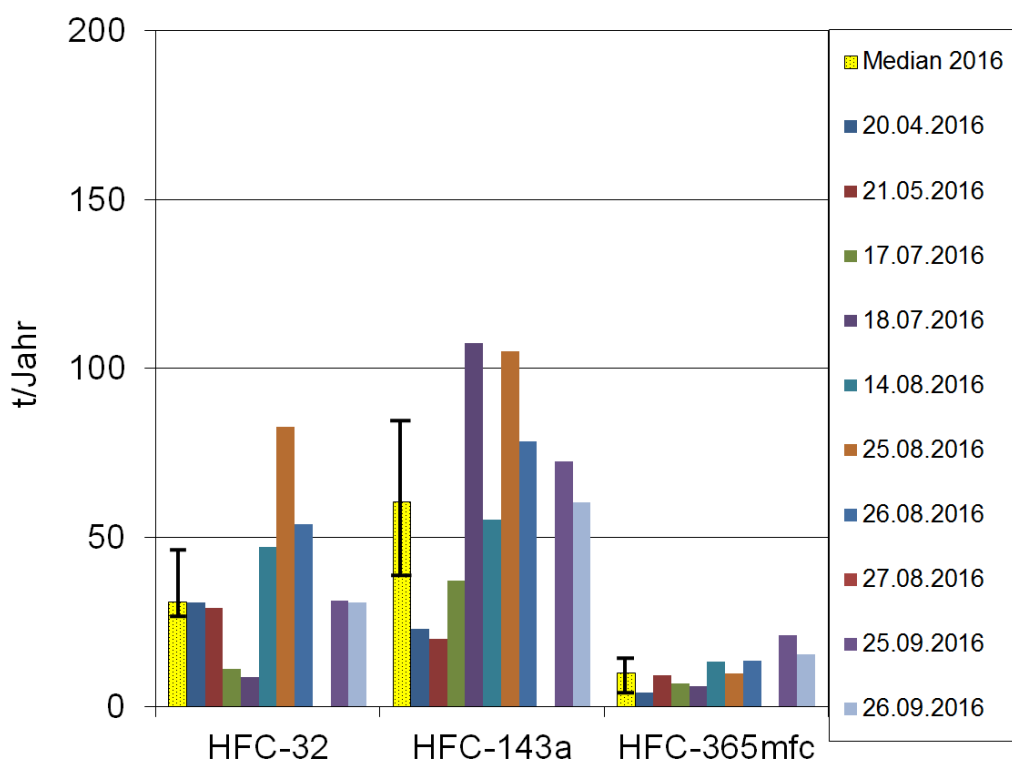
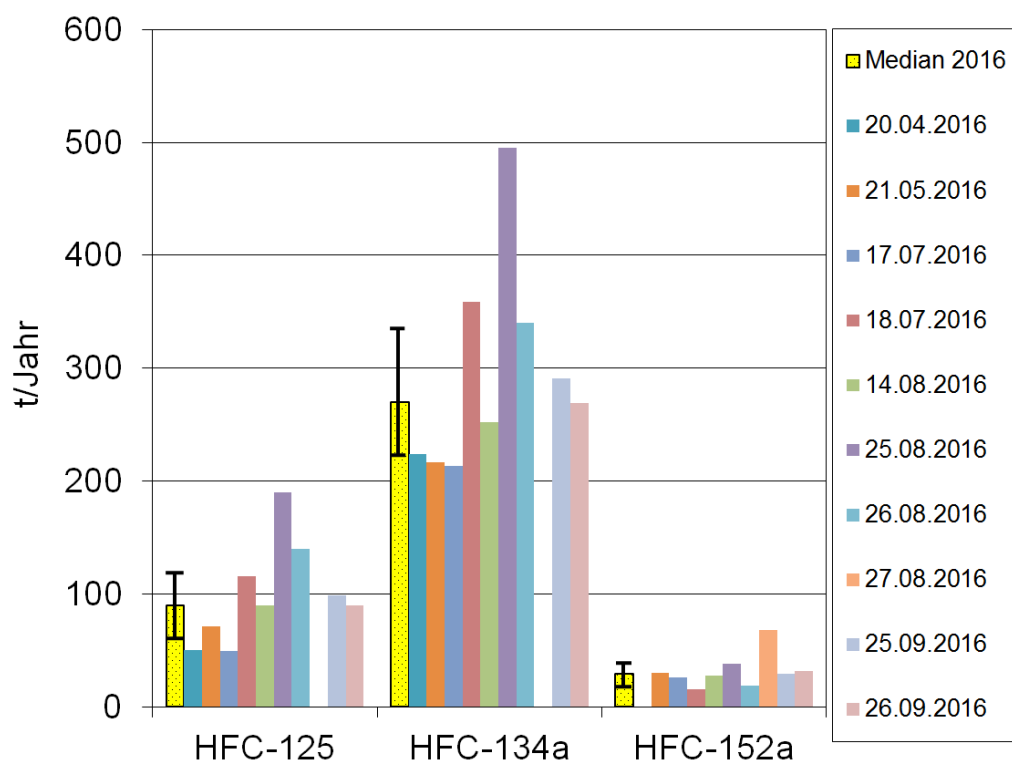


Abb. A3: Grafische Darstellung der auf dem Jungfraujoch abgeschätzten Schweizer Emissionen der HFKWs im Jahr 2016 an den 10 Tagen an welchen das Jungfraujoch vornehmlich unter Einfluss von Emissionen aus der Schweiz stand. Die jährliche Abschätzung entspricht dem Median.

7.4 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
APRECON	A dvanced P RECONcentration System: Eine von der Empa im 2016/2017 neu gebaute Aufkonzentriereinheit
COSMO	C onsortium for S mall scale M odelling: Das Wettervorhersagemodell der Meteo Schweiz
CDM	C lean D evelopment M echanism
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 ch lor k ohlen w asser s toffe (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 f luor ch lor k ohlen w asser s toffe (engl. HCFC)
HFKW	H ydro f luor k ohlen w asser s toffe (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 Sciences (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	O zone D epleting S ubstance
PFKW	P erfluorierte K ohlen w asser s toffe (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)
TOF-MS	T ime- o f- F light M ass S pektrometer (Flugzeit-Massenspektrometer)
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