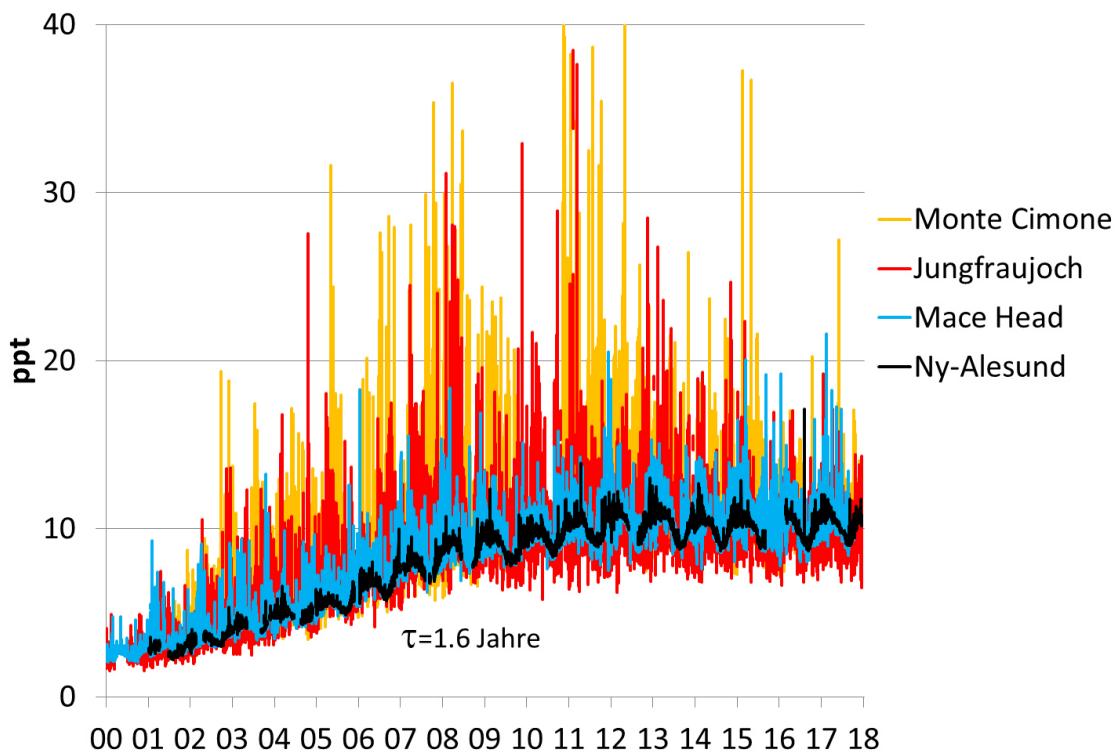


Kontinuierliche Messung von Nicht-CO₂-Treibhausgasen auf dem Jungfraujoch (HALCLIM-2015-18)

Schlussbericht

August 2018



Konzentrationen des Schäumungsmittels HFKW-152a ($CH_3\text{-}CHF_2$) an vier europäischen Messstationen. Die kurze Lebensdauer und eine weltweit langsam abnehmende Verwendung haben in den letzten Jahren zu einer Stabilisierung der Konzentrationen geführt.

Abteilung Luftfremdstoffe/Umwelttechnik, Empa, 8600 Dübendorf

Stefan Reimann, Martin K. Vollmer, Dominik Brunner, Martin Steinbacher, Matthias Hill, 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, 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.

1 Zusammenfassungen	1
1.1 Zusammenfassung	1
1.2 Résumé.....	5
1.3 Summary.....	9
2 Projektziele.....	13
3. Analyse der halogenierten Treibhausgase Jungfraujoch	15
3.1 Überblick: Europäische Messungen von halogenierten Treibhausgasen.....	15
3.1.1 Jungfraujoch	15
3.1.2 Stationen des AGAGE und angegliederte Netzwerke	15
3.2 Konzentrationen und Trends der auf dem Jungfraujoch gemessenen halogenierten Treibhausgase	16
3.3 Vergleich der Daten mit den übrigen europäischen Hintergrundstationen	21
3.3.1 Hydrofluorkohlenwasserstoffe (HFKW)	21
3.3.2 Perfluorierte Verbindungen	29
3.3.3 Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) und bromierte Halone	31
3.3.4 Hydrofluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKW).....	33
3.3.5 Chlorierte Lösemittel	35
3.3.6 CH ₃ Br (Methylbromid) und SO ₂ F ₂ (Sulfurylfluorid).....	37
3.3.7 Neu gemessene Substanzen.....	38
3.3.8 Neue Messtechnik	39
4 Modellierung der anthropogenen Emissionen.....	41
4.1 Abschätzung der Schweizer Emissionen.....	41
4.1.1 Im Kyoto-Protokoll aufgeführte halogenierte Treibhausgase	43
4.1.2 Ozonzerstörende, im Montreal-Protokoll reglementierte Verbindungen.....	47
4.1.3 Chlorierte Lösemittel	49
4.1.4 Zusammenfassende Klimawirksamkeit der Schweizer Emissionen.....	50
4.2 Abschätzung von europäischen Quellen.....	51
4.2.1 Methode zur Bestimmung der europäischen Quellgebiete	51
4.2.2 Abschätzung europäischer Quellgebiete.....	52
5 Zusätzliche Treibhausgas – Messungen	57
5.1 Kontinuierliche Messungen von Kohlendioxid (CO ₂), Methan (CH ₄) und Lachgas (N ₂ O).....	57
5.2 Abschätzung der Schweizer Emissionen von CH ₄ und N ₂ O aus Messungen vom Jungfraujoch	61
5.3 Messung und inverse Modellierung von CH ₄	62
6 Publikationen in HALCLIM-4 bis HALCLIM-6 (2009-18)	66
7 Appendix	71
7.1 Analytische Details der Messungen.....	71
7.2 Kalibration, Messpräzision und Datenverfügbarkeit	72
4.1 Methode zur Abschätzung der Schweizer Emissionen (mit CO als Tracer).....	76
4.2 Glossar	80

1 Zusammenfassungen

1.1 Zusammenfassung

Ausgangslage

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, die vereinbarte Temperaturobergrenze nicht zu überschreiten. Das Ziel der Schweiz ist es, ihre Treibhausgasemissionen bis 2030 um 50 % verglichen mit dem Niveau von 1990 zu reduzieren.

Neben Kohlenstoffdioxid (CO_2), dem wichtigsten vom Menschen direkt beeinflussten Treibhausgas, tragen auch anthropogene Nicht- CO_2 -Treibhausgase zur globalen Erwärmung bei. 2016 betrug der Anteil von Methan (CH_4) am gesamten Schweizerischen Ausstoss von Treibhausgasen rund 10 Prozent, derjenige von Lachgas (N_2O) rund 5 Prozent. Zudem sind in den letzten 20 Jahren die Emissionen von halogenierten organischen Substanzen um ein Vielfaches angestiegen und betrugen 2016 knapp 4% der Schweizer Treibhausgasemissionen. Der grösste Teil dieses Anstiegs geht auf teilfluorierte Kohlenwasserstoffe (HFKW) zurück, welche im Kyoto-Protokoll von 1997 aufgeführt sind.

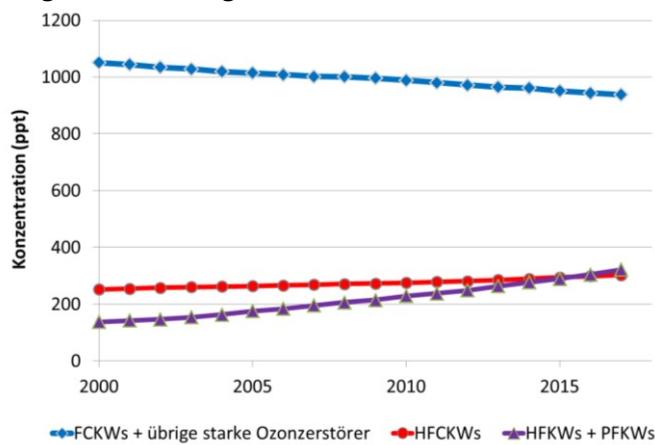
Nebst der Erderwärmung verursachen etliche der halogenierten organischen Substanzen, wie die chlorhaltigen FCKW und die bromhaltigen Halone, den Abbau der Ozonschicht in der Stratosphäre ("Ozonloch"). Diese ozonabbauenden Substanzen wurden durch das Montrealer Protokoll verboten, was zu einer langsamen Verbesserung der Situation geführt hat. Der Geltungsbereich des Montrealer Protokolls wurde im Jahr 2016 durch das sogenannte Kigali-Amendment erweitert, und so unterliegen ab 2019 auch die nicht-ozonabbauenden HFKW dem Montrealer Protokoll. Dieses sieht für die HFKW eine schrittweise Verminderung des Verbrauchs in den nächsten Jahrzehnten vor.

Erfolgskontrolle umweltpolitischer Massnahmen

Zur langfristigen Überprüfung der Erfolge der umweltpolitischen Massnahmen wie das Montrealer Protokoll, das Kyoto-Protokoll und das Übereinkommen von Paris ist eine stete Beobachtung der atmosphärischen Konzentrationen der Nicht- CO_2 -Treibhausgase nötig. In der Schweiz finden dafür seit dem Jahr 2000 kontinuierliche Messungen auf dem Jungfraujoch statt. Der vorliegende Bericht gibt einen Überblick über diese langjährigen Messungen und deren Verwendung zur Abschätzung von Emissionen aus der Schweiz sowie auch aus den umliegenden Ländern.

Für die Substanzgruppen, welche im Montrealer Protokoll aufgeführt sind, ist dies in Figur S1 dargestellt. Während für die stärksten ozonschichtabbauenden Substanzen (FCKW, langlebige chlorierte Kohlenwasserstoffe, bromierte Halone) das weltweite Verwendungsverbot eine deutliche Wirkung zeigt, ist für die ebenfalls ozonschichtabbauende Gruppe der teilhalogenierten Fluorchlor-kohlenwasserstoffe (HFCKW) immer noch ein langsamer Anstieg sicht-

bar. Bei den im Moment noch nicht global regulierten fluorierten Substanzen (HFKW und PFKW, perfluorierte Kohlenwasserstoffe)¹ findet hingegen ein ungehinderter starker Anstieg statt. Nur durch kontinuierliche Langzeitmessung ist es möglich, die Trends und ihre Änderungen zuverlässig zu identifizieren.



Figur S1: Langjährige Messungen auf dem Jungfraujoch: Summe der FCKW und der übrigen stark ozonzerstörenden Substanzen (langlebige chlorierte Kohlenwasserstoffe, Halone, Methylbromid), Summe der HFCKW (erste Generation Ersatzprodukte) und Summe der nicht ozonzerstörenden aber klimawirksamen HFKW und PFKW.

Vergleich mit dem Schweizer Treibhausgasinventar

Die Treibhausgasemissionen 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 gut geeignet, da sie sich meist in sauberer Hintergrundluft befindet, aber auch regelmäßig von Luftmassen beeinflusst wird, welche unter bestimmten meteorologischen Bedingungen vorwiegend mit Emissionen aus dem Schweizerischen Mittelland belastet sind. Zudem erlauben die Messungen die Bestimmung von Emissionen aus dem europäischen Umland.

Für das Jahr 2016 betrug die Summe der durch die Messungen auf dem Jungfraujoch abgeschätzten Schweizer Emissionen der im Kyoto-Protokoll aufgeführten HFKW etwa 1.1 Mio. t CO₂-Äquivalente. Dies ist etwas tiefer als die 1.5 Mio. t CO₂-Äquivalente, welche im Schweizer Treibhausgasinventar ausgewiesen werden. Der Beitrag der übrigen HFKW, SF₆ und PFKW betrug gemäss Messungen etwa 0.3 Mio. t CO₂-Äquivalente, was gut mit dem Inventar übereinstimmt. Die Emissionen der im Montrealer Protokoll verbotenen ozonabbauenden chlorierten und bromierten Substanzen, welche gemäss internationalen Richtlinien im Treibhausgasinventar der Schweiz nicht berücksichtigt werden, betrugen 0.8 Mio. t CO₂-Äquivalente.

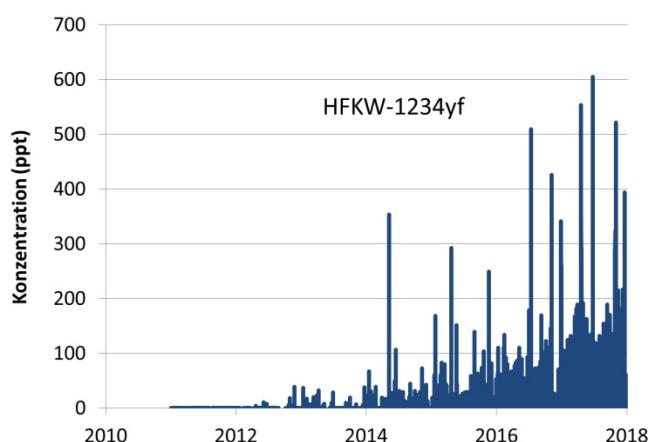
Für CH₄ und N₂O besteht unter Berücksichtigung der Unsicherheiten eine gute Übereinstimmung zwischen den top-down abgeschätzten Emissionen und denjenigen des Inventars. Für die Jahre 2013 bis 2016 wurden die Schweizer Emissionen von CH₄ auch mit Hilfe von Messungen an den Stationen Beromünster, Lägern-Hochwacht, Jungfraujoch und Schauins-

¹ in der Schweiz werden diese Stoffe in der Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung (ChemRRV) geregelt

land (D) abgeschätzt. Die dabei erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit jenen des Inventars überein. Diese Abschätzungen werden zukünftig regelmässig durchgeführt.

Frühe Warnung vor neuen anthropogenen Substanzen

Die langfristigen Messungen dienen auch als Frühwarnsystem für neu in die Atmosphäre gelangende anthropogene Substanzen. In den letzten Jahren wurden einige halogenierte Substanzen weltweit zum ersten Mal auf dem Jungfraujoch 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. Auf dem Jungfraujoch wurden weltweit die ersten Messungen dieser Substanz durchgeführt (Figur S2). Nach einigen Jahren, in welchen HFKW-1234yf nicht in der Atmosphäre nachgewiesen werden konnte, sind heute in praktisch allen Proben messbare Konzentrationen vorhanden. Der vermehrte Einsatz dieser kurzlebigen Substanzen ist im internationalen Kontext zu sehen (F-Gas-Verordnung der Europäischen Union, Kigali Amendment), in welchem die sehr klimaschädlichen und langlebigen Substanzen durch kurzlebige Produkte ersetzt werden sollen. Diese neuen Substanzen bauen sich zwar in der Atmosphäre sehr schnell ab, die Abbauprodukte sind jedoch teilweise sehr stabil (z.B. Trifluoressigsäure) und sollten deshalb frühzeitig und systematisch in der Umwelt beobachtet werden.



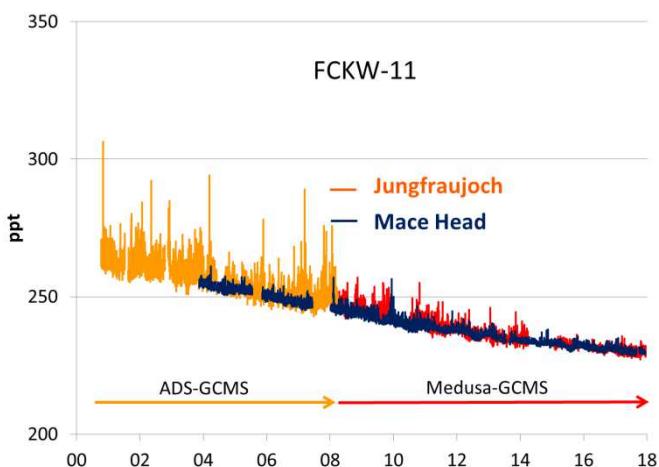
Figur S2: Konzentrationen von HFKW-1234yf, welches in der Atmosphäre weltweit zum ersten Mal auf dem Jungfraujoch gemessen wurde.

Ebenfalls zum weltweit ersten Mal wurden einige fluorierte 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 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.

Fortschritte in der Messtechnik

Die fortlaufende Entwicklung der Messmethode und die Qualitätskontrolle innerhalb des weltweiten AGAGE Netzwerks bilden einen langfristigen Mehrwert für die Messungen auf

dem Jungfraujoch. Dank der kontinuierlichen Verbesserung der Messtechnik können heute im Vergleich zu früher Trends und Emissionsquellen viel genauer und verlässlicher bestimmt werden. Dies ist in Figur S3 anhand der langjährigen Messungen von FCKW-11 exemplarisch dargestellt. Zwischen 2000-2008 wurden die halogenierten Substanzen auf dem Jungfraujoch mit einem ADS-GCMS gemessen (Adsorption-Desorption System Gas Chromatograph-Massenspektrometer). Nach dem Wechsel auf das in vielen Bereichen weiterentwickelte Medusa-GCMS ist die Qualität der FCKW-11 Messungen mit derjenigen in Mace Head vergleichbar, wo das Medusa-GCMS schon seit 2004 im Einsatz war



Figur S3: Langjährige FCKW-11 Messungen auf dem Jungfraujoch und in Mace Head (Irland). Nach dem Wechsel vom ADS-GCMS auf das verbesserte Medusa-GCMS sind die beiden Zeitreihen von vergleichbarer Qualität.

Ausblick

Die Messungen und Analysen des HALCLIM Projektes werden ab 2018 mit dem neuen CLIMGAS-CH Projekt fortgeführt, was die langfristige Identifikation von Trends und Trendänderungen gewährleisten. In CLIMGAS-CH werden die kontinuierlichen Messungen von Nicht-CO₂ Treibhausgasen auf dem Jungfraujoch ergänzt durch Messungen von Methan und Lachgas an der Station Beromünster im Schweizer Mittelland. Dies ermöglicht eine verbesserte langfristige top-down Abschätzung der Schweizer Emissionen dieser beiden wichtigen Treibhausgase. Die Messungen der halogenierten Substanzen auf dem Jungfraujoch wird in den nächsten Jahren durch ein neues Time-of-Flight (TOF) Massenspektrometer durchgeführt werden, welches mit einer verbesserten, selbstentwickelten Aufkonzentrierungseinheit (APRECON) kombiniert wird. Diese neue Messmethode sichert die langfristigen Messungen der halogenierten Substanzen auf weltweit hohem Niveau und erlaubt eine verbesserte Suche nach bisher unbekannten Substanzen in der Atmosphäre.

Die auf Messungen basierenden Emissionsabschätzungen innerhalb von CLIMGAS-CH erlauben die Erfolgskontrolle der Massnahmen zur Einhaltung von internationalen Vereinbarungen im Bereich der Klimagase und ozonabbauender Substanzen, wie sie unter anderem auch in dem neuen IG³IS Projekt der WMO vorgesehen sind.

1.2 Résumé

Situation

L'augmentation de la concentration en gaz à effet de serre provoquée par les activités humaines a déjà entraîné un réchauffement mesurable de la surface terrestre. Selon l'Accord de Paris sur le climat (décembre 2015), cette hausse doit être limitée à 1,5°C, au plus 2,0°C. Les pays signataires y déclarent vouloir réduire leurs émissions – ce sont les „Nationally Determined Contributions” (NDCs) – afin d'y parvenir. L'objectif de la Suisse est de réduire ses émissions de gaz à effet de serre à la moitié (50%) de ce qu'elles étaient en 1990.

Outre le dioxyde de carbone (CO₂) – le plus important des gaz à effet de serre issu directement des activités humaines – d'autres gaz anthropogènes à effet de serre contribuent au réchauffement global. En 2016, la part du méthane dans les rejets de gaz à effet de serre s'élevait à 10% et celle du protoxyde d'azote (N₂O, gaz hilarant) à environ 5%. A quoi s'ajoutent les composés organiques halogénés dont les émissions ont enregistré une forte et constante augmentation ces 20 dernières années pour atteindre 4% des gaz à effet de serre en 2016. La majeure partie de cette augmentation provient des hydrofluorocarbures partiellement halogénés (HFC) qui relèvent du Protocole de Kyoto de 1997.

En plus de réchauffer la planète, plusieurs des composés organiques halogénés comprenant du chlore, tels que les CFC et les halons bromés, participent à la dégradation de la couche d'ozone stratosphérique ("trou dans la couche d'ozone"). Ces composés appauvrissant la couche d'ozone ont été interdits par le Protocole de Montréal, ce qui a permis une lente amélioration de la situation. Le domaine d'application du Protocole de Montréal a été élargi en 2016 par l'Amendement de Kigali si bien que les HFC, qui n'appauvrissent pas la couche d'ozone, y seront également soumis dès 2019. L'amendement prévoit la réduction progressive de la consommation des HFC au cours des prochaines décennies.

Contrôle de l'efficacité des mesures de protection de l'environnement

La vérification de l'efficacité des mesures de protection de l'environnement prévues par le Protocole de Montréal, le Protocole de Kyoto et l'Accord de Paris implique le suivi continu des concentrations atmosphériques non seulement en CO₂, mais également des autres gaz à effet de serre. La Suisse procède à cet égard depuis l'an 2000 à des mesures en continu sur le Jungfraujoch. Le présent rapport donne une vue d'ensemble de ces mesures et de leur utilisation dans le calcul des émissions de la Suisse et de ses voisins.

Les mesures portant sur les composés réglementés par le Protocole de Montréal sont résumées en figure S1. On y voit que l'interdiction mondiale d'utilisation des composés les plus nuisibles à la couche d'ozone (CFC, chlorofluorocarbures de longue durée de vie, halons) a eu un effet indéniable sur leur concentration dans l'atmosphère. Par contre, les concentrations atmosphériques des hydrochlorofluorocarbures HCFC, également nuisibles à la couche d'ozone, continuent lentement de croître. Quant aux composés fluorés non encore réglementés

tés à l'échelle mondiale (hydrofluorocarbures et hydrocarbures perfluorés)² leur concentration croît fortement. Ce n'est que par des mesures continues à long terme qu'il est possible d'identifier de manière fiable les tendances et leurs changements.

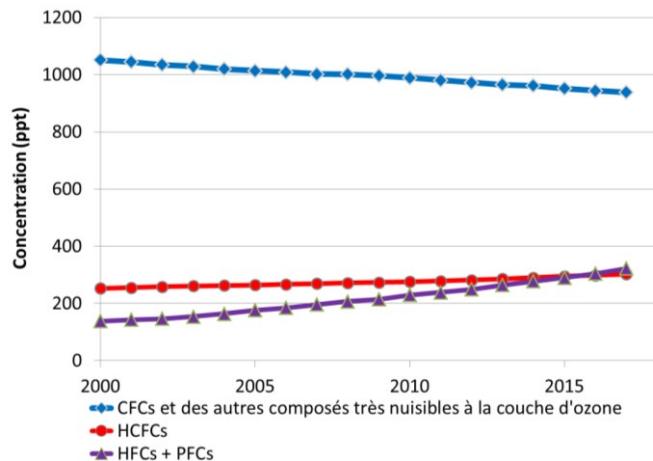


Fig. S1: Concentrations mesurées sur le Jungfraujoch: Somme des CFC et des autres composés très nuisibles à la couche d'ozone (hydrofluorocarbures chlorés, halons, bromure de méthyle; Somme des hydrofluorocarbures (substituts de première génération); Somme des HFC et PFC : substances qui n'appauvrisse pas la couche d'ozone mais ont un effet sur le climat.

Comparaison avec l'inventaire suisse des gaz à effet de serre

Les émissions de gaz à effet de serre sont habituellement calculées par les pays sur la base des chiffres de consommation et des facteurs d'émission (méthode "bottom-up"). Elles peuvent également être évaluées par des mesures atmosphériques (méthode "top-down"). A cet égard, la station de mesure du Jungfraujoch (3580 m) est particulièrement bien placée, entourée d'air généralement pur, mais également sous l'effet de masses d'air qui, dans certaines conditions météorologiques, sont porteuses d'émissions provenant essentiellement du Plateau suisse. Ces mesures permettent également de déterminer les émissions des pays voisins.

Les mesures effectuées au Jungfraujoch en 2016 ont permis d'évaluer la somme des émissions suisses de HFC réglementés par le Protocole de Kyoto à l'équivalent de quelque 1,1 mio t éq.-CO₂. Chiffre un peu inférieur à celui de l'inventaire suisse des gaz à effet de serre : 1,5 mio t éq.-CO₂. Le total des autres HFC, SF₆ et PFC s'élevait selon les mesures à quelque 0,3 mio t éq.-CO₂, ce qui correspond bien à l'inventaire. Les émissions de composés chlorés et bromés appauvrissant la couche d'ozone, interdits par le Protocole de Montréal et qui, selon les directives internationales sur l'inventaire des gaz à effet de serre, ne sont pas pris en compte dans l'inventaire suisse, totalisaient l'équivalent de 0,8 mio t éq.-CO₂.

Pour ce qui concerne le CH₄ et le N₂O, et compte tenu des marges d'erreur, on constate une bonne correspondance entre l'évaluation top-down des émissions et l'inventaire. Les chiffres des années 2013 à 2016 ont été calculés compte tenu également des mesures des stations de Beromünster, Lägern-Hochwacht, Jungfraujoch et Schauinsland (D), lesquelles s'harmonisent très bien avec celles de l'inventaire. Ces évaluations seront régulièrement reconduites.

² En Suisse, ces substances sont soumises à l'ordonnance sur la réduction des risques liés aux produits chimiques (ORRChim)

Mise en garde précoce contre les nouvelles substances anthropogènes

Les mesures effectuées sur de longues périodes permettent également la détection précoce des nouvelles substances anthropogènes aboutissant dans l'atmosphère. Ces dernières années, quelques composés halogénés ont été détectés en première mondiale au Jungfraujoch. Signalons en particulier les HFO-1234yf, HFO-1234z(E) et HCFC-1233zd(E) dont la durée de vie dans l'atmosphère est de quelques jours seulement. Le HFO-1234yf est toujours plus utilisé dans la climatisation automobile, en remplacement du HFC-134a de longue durée de vie et d'un fort impact sur le climat. Les premières mesures mondiales de cette substance ont été effectuées au Jungfraujoch (figure S2). Après plusieurs années durant lesquelles la présence d'HFO-1234yf dans l'atmosphère n'avait pas pu être mise en évidence, tous les échantillons actuels le présentent en concentrations mesurables. L'utilisation croissante de ce produit de durée de vie réduite doit être interprétée dans le contexte international (Règlement de l'Union européenne sur les F-gaz, Amendement de Kigali) qui prévoit le remplacement des substances à fort impact sur le climat et de longue durée de vie par des produits de courte durée de vie. Ces composés se dégradent très rapidement dans l'atmosphère mais une partie de leurs produits de dégradation sont très stables (p. ex. l'acide trifluoroacétique); ces derniers devraient donc faire l'objet d'observations précoces et systématiques dans l'environnement.

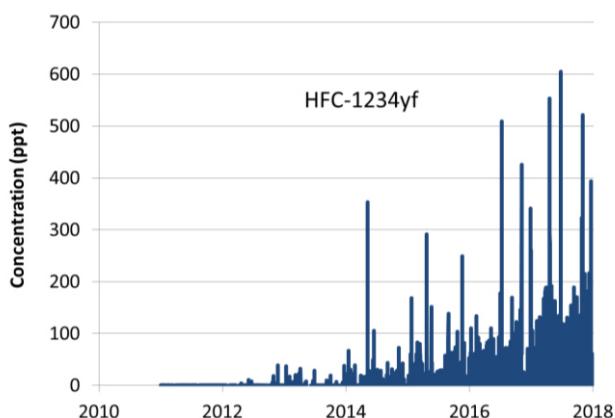


Fig. S2: Concentrations en HFO-1234yf mesurées en première mondiale au Jungfraujoch

Autre première observation mondiale: la présence d'anesthésiants fluorés. Ils n'apparaissent qu'en très faible concentration mais, en raison de leur longue durée de vie, ils peuvent passer des salles d'opération jusqu'aux régions les plus reculées de la Terre. Enfin, du HCFC-31 a également été observé pour la première fois dans l'atmosphère, dans le cadre du projet HALCIM. Il ne s'agit pas d'un produit industriel final mais d'un sous-produit lié à la production du HFC-32.

Progrès des méthodes de mesure

Le développement constant des méthodes de mesure et les contrôles de qualité en vigueur dans le réseau mondial AGAGE contribuent grandement à la qualité des mesures effectuées au Jungfraujoch. Il est possible aujourd'hui de déterminer l'évolution des émissions et leurs sources avec beaucoup plus de précision et de certitude que naguère. Cela apparaît claire-

ment dans la figure S3 qui présente les niveaux de CFC-11. Entre 2000 et 2008, les composés halogénées étaient mesurés au Jungfraujoch à l'aide d'un appareil d'ADS-GCMS (Adsorption-Desorption System Gas Chromatography with Mass Spectrometry). Après l'adoption d'un appareil Medusa-GCMS plus avancé à différents égards, la qualité des mesures de CFC-11 s'est révélée comparable à celles de la station de Mace Head qui dispose d'une unité Medusa-GCMS depuis 2004 déjà.

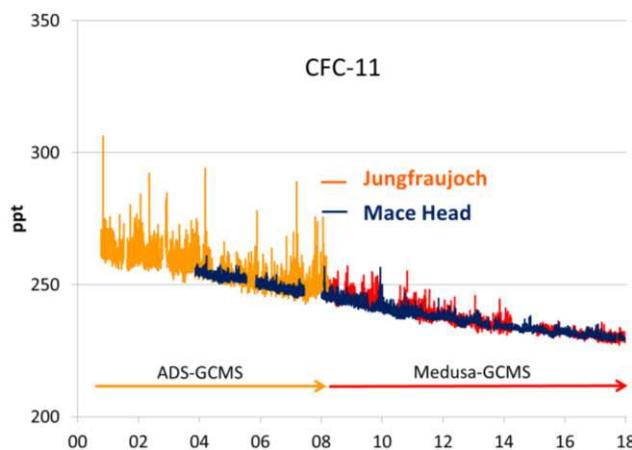


Fig. S3: Concentrations en CFC-11 mesurées au Jungfraujoch et à Mace Head (Irlande). Après le remplacement du ADS-GCMS par un Medusa-GCMS amélioré, les deux séries de mesures sont de qualité comparable.

Perspectives

La poursuite des mesures et analyses du projet HALCIM sera assurée dans le cadre du nouveau projet CLIMGAS-CH, garantissant ainsi l'identification et le suivi des tendances. CLIMGAS-CH complétera les mesures en continu des gaz à effet de serre au Jungfraujoch par celle des concentrations de méthane et de gaz hilarant (protoxyde d'azote) à la station de Beromünster sur le Plateau suisse. D'où l'amélioration de la mesure des émissions suisses de ces deux importants gaz à effet de serre. La mesure des composés halogénés au Jungfraujoch sera assurée dans les prochaines années par un nouveau spectromètre de masse dit "Time-of-Flight" (TOF) combiné avec une unité de concentration améliorée (APRECON) développée par l'Empa. Cette nouvelle technique garantit la mesure de haute précision et de longue durée des concentrations en substances halogénées dans l'atmosphère et facilite la recherche de substances qui n'y ont pas encore été mises en évidence. L'évaluation des émissions effectuées par CLIMGAS-CH permet de contrôler l'efficacité des mesures prises pour assurer le respect des conventions internationales sur les gaz affectant le climat et la couche d'ozone, mesures prévues entre autres dans le nouveau projet IG³IS de l'OMM.

1.3 Summary

Current situation

The increase in greenhouse gases caused by humans has already contributed towards a measurable rise in the temperature of the Earth's surface. One of the objectives of the Paris Convention (December 2015) is to limit global warming to +1.5°C and a maximum of +2.0°C. The countries party to the convention recommend so-called "Nationally Determined Contributions" (NDCs) that serve the purpose of remaining within the agreed upper temperature limit. Switzerland's goal is to reduce its greenhouse gas emissions by 50% compared to the 1990 level by the year 2030.

Anthropogenic non-CO₂ greenhouse gases also contribute towards global warming alongside carbon dioxide (CO₂), the most important greenhouse gas directly influenced by humans. In 2016, methane (CH₄) made up approximately 10 % of Switzerland's overall emissions of greenhouse gases, with nitrous oxide (N₂O) representing around 5 %. In addition, emissions of halogenated organic substances have increased many times over the past 20 years and accounted for just under 4% of Switzerland's greenhouse gas emissions in 2016. The lion's share of this increase is due to partially fluorinated hydrocarbons (HFC) that are listed in the Kyoto Protocol of 1997.

In addition to contributing towards global warming, many halogenated organic substances such as chlorinated CFCs and brominated halons are also responsible for the depletion of the ozone layer ("ozone hole"). These ozone-destroying substances were prohibited by the Montreal Protocol resulting in a gradual improvement in the situation. The scope of the Montreal Protocol was extended in 2016 by the so-called Kigali Amendment. As a result, HFCs that are not ozone-depleting substances will also be regulated by the Montreal Protocol from 2019. This provides for an incremental reduction in consumption of partially fluorinated hydrocarbons over the coming decades.

Monitoring the success of environmental policies

Monitoring the success of environmental policies such as the Montreal Protocol, the Kyoto Protocol and the Paris Convention in the long term requires continuous observation of the atmospheric concentration of non-CO₂ greenhouse gases. To this end, Switzerland has measured concentrations continuously on Jungfraujoch since the year 2000. This report provides an overview of these long-standing measurements and how they are used to estimate emissions from Switzerland and its neighbouring countries.

The measurements of substance groups that are listed in the Montreal Protocol are shown in Figure S1. Whilst the worldwide regulation of the strongest ozone-depleting substances (CFCs, long-lived chlorinated hydrocarbons, brominated halons) has proved to have a marked effect, the hydrochlorofluorocarbons (HCFCs) group that also contributes to ozone depletion is still on the rise, albeit slowly. By comparison, the group of as yet globally unregulated

fluorinated substances (HFCs and PFCs, perfluorinated hydrocarbons)³ is increasing without hindrance. These trends and their changes can only be identified reliably through continuous long-term measurements.

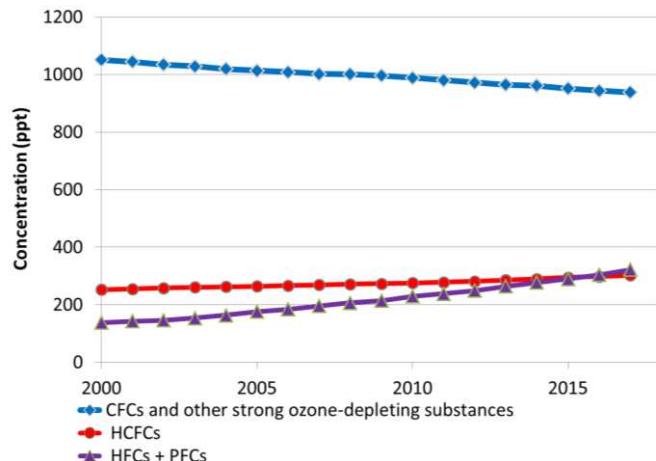


Figure S1: Long-term measurements on Jungfraujoch: total CFCs and other strong ozone-depleting substances (long-lived chlorinated hydrocarbons, halons, methyl bromide), total HCFCs (first generation of replacement products) and total non-ozone-depleting but nonetheless climate-impacting HFCs and PFCs.

Comparison with the Swiss Greenhouse Gas Inventory

It is standard practice for countries to calculate greenhouse gas emissions on the basis of consumption and emission factors ("bottom-up" method), although they can also be estimated independently through atmospheric measurements ("top-down" method). The monitoring station on Jungfraujoch (3580 metres above sea level) is well suited to estimating emissions top-down as it is usually surrounded by clean air, but is also regularly impacted by air masses that - under certain meteorological conditions - are primarily polluted by emissions from central Switzerland. Additionally, these measurements enable the determination of emissions from surrounding European regions.

Switzerland's estimated emissions of HFCs as defined in the Kyoto Protocol for the year 2016 measured on Jungfraujoch totalled approximately 1.1 million tonnes of CO₂ equivalent. This is slightly lower than the 1.5 million tonnes of CO₂ equivalent reported in the Swiss Greenhouse Gas Inventory. According to measurements, the contributions made by other types of HFC, SF₆ and PFC amounted to approximately 0.3 million tonnes of CO₂ equivalent, an amount that corresponds with the Inventory. The emissions of ozone-depleting chlorinated and brominated substances prohibited under the Montreal protocol that, in accordance with international guidelines, are not taken into account in the Swiss Greenhouse Gas Inventory, amounted to 0.8 million tonnes of CO₂ equivalent.

The values for CH₄ and N₂O estimated top-down correspond with those of the Inventory in consideration of given uncertainties. Swiss emissions of CH₄ for the years 2013 to 2016 were estimated on the basis of measurements reported from the stations at Beromünster, Lägern-Hochwacht, Jungfraujoch and Schauinsland (Germany). The reported values corre-

³ these substances are regulated in Switzerland by the Chemical Risk Reduction Ordinance (ORR-Chem)

spond with those of the Inventory. These estimations will be made on a regular basis in the future.

Early warning of new anthropogenic substances

Long-term measurements also serve as an early-warning system for new anthropogenic substances entering the atmosphere. In recent years, certain halogenated substances were measured on Jungfraujoch for the first time worldwide. These are in particular HFC-1234yf, HFC-1234ze(E) and HCFC-1233zd(E) that have lifetimes of just a few days in the atmosphere. HFC-1234yf is finding increasing use in vehicle air-conditioning systems as a replacement for the long-lived and highly climate-impacting HFC-134a. The world's first ever measurements of this substance were carried out at the Jungfraujoch station (Figure S2). Following several years in which HFC-1234yf was not detected in the atmosphere, it is now present in measurable concentrations in virtually every sample. The increased use of these short-lived substances should be viewed in an international context (F-Gas Regulation of the European Union, Kigali Amendment) in which the aim is for highly climate-impacting and long-lived substances to be replaced by short-lived products. Although these new substances degrade quickly in the atmosphere, their degradation products are in part very stable (e.g. trifluoroacetic acid) and should therefore be subject to systematic environmental monitoring from an early stage.

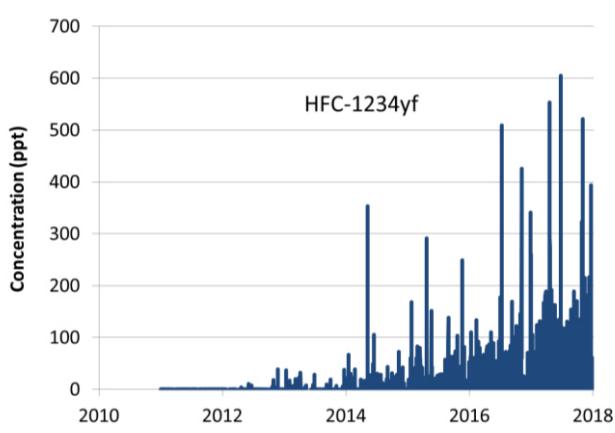


Figure S2: Atmospheric concentrations of HFC-1234yf that were measured for the first time worldwide on Jungfraujoch.

Another world first was the observation of a number of fluorinated anaesthetic agents. Although only measurable in very low concentrations, their long lifetime enables them to travel from the operating theatre to the most isolated regions of our planet. Lastly, HCFC-31 was observed in the atmosphere for the first time ever during the HALCLIM Project. This substance is not an industrial product, but rather a by-product of HFC-32 production.

Advances in measuring technology

Continuing development of the measurement method and quality control within the global AGAGE network represent a long-term added value to measurements conducted on Jungfraujoch. It is thanks to continuous improvement in measuring technology that determining

trends and emission sources is much more accurate and reliable today than in previous years. This is illustrated in Figure S3 using the long-term measurement of CFC-11 as an example. Halogenated substances were measured on Jungfraujoch between the years 2000 and 2008 using an ADS-GCMS (Adsorption-Desorption System Gas Chromatograph Mass Spectrometer). After changing to the Medusa GCMS that has seen improvements in many areas, the quality of CFC-11 measurements is now comparable to those made at Mace Head, where the Medusa GCMS has been in use since 2004

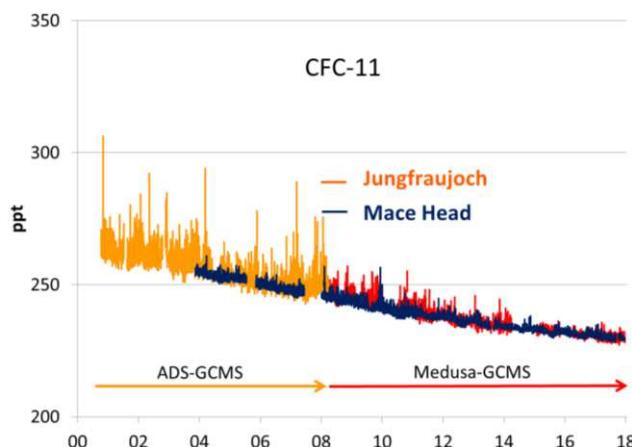


Figure S3: Long-term CFC-11 measurements on Jungfraujoch and at Mace Head (Ireland). The two time sequences are of comparable quality following the change from ADS GCMS to the improved Medusa GCMS.

Outlook

The measurements and analyses conducted in the HALCLIM project will be continued from 2018 within the new CLIMGAS-CH Project which will guarantee the identification of trends and trend changes in the long term. Continuous measurements of non-CO₂ greenhouse gases on Jungfraujoch will be supplemented by measurements of methane and nitrous oxide at the Beromünster station in central Switzerland as part of the CLIMGAS-CH Project. This will enable an improved, long-term top-down estimation of Swiss emissions of these two important greenhouse gases. Over the next few years measurements of halogenated substances on Jungfraujoch will be carried out using a new Time-of-Flight (TOF) Mass spectrometer in combination with an improved preconcentrating unit (APRECON). This new measurement method guarantees the long-term measurement of halogenated substances at a globally high level and enables an improved search for previously unknown substances in the atmosphere.

Emission estimations based on measurements made within the CLIMGAS-CH project make it possible to verify the success of measures aimed at ensuring compliance with international conventions on climate gases and ozone-depleting substances as provided for by the new IG³IS Project of the WMO, among others.

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 wurde 2015-2018 weitergeführt. Dazu wurden folgende Ziele formuliert:

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 internationalem 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 HFKW 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.

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 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, welche mit organischen Partikeln gefüllt sind, auf welchen 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 aufwändige 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 solche welche vom METAS (Eidg. Institut für Metrologie) produziert werden oder auf an der Empa selbst hergestellte Standards. Für die nichthalogenierten Kohlenwasserstoffe (VOCs) werden Standards vom NPL (National Physical Laboratory, Grossbritannien) verwendet.

3.1.2 Stationen des AGAGE und angegliederte Netzwerke

Halogenierte Treibhausgase werden in Europa an zwei 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 nicht mit der Medusa Technik 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.

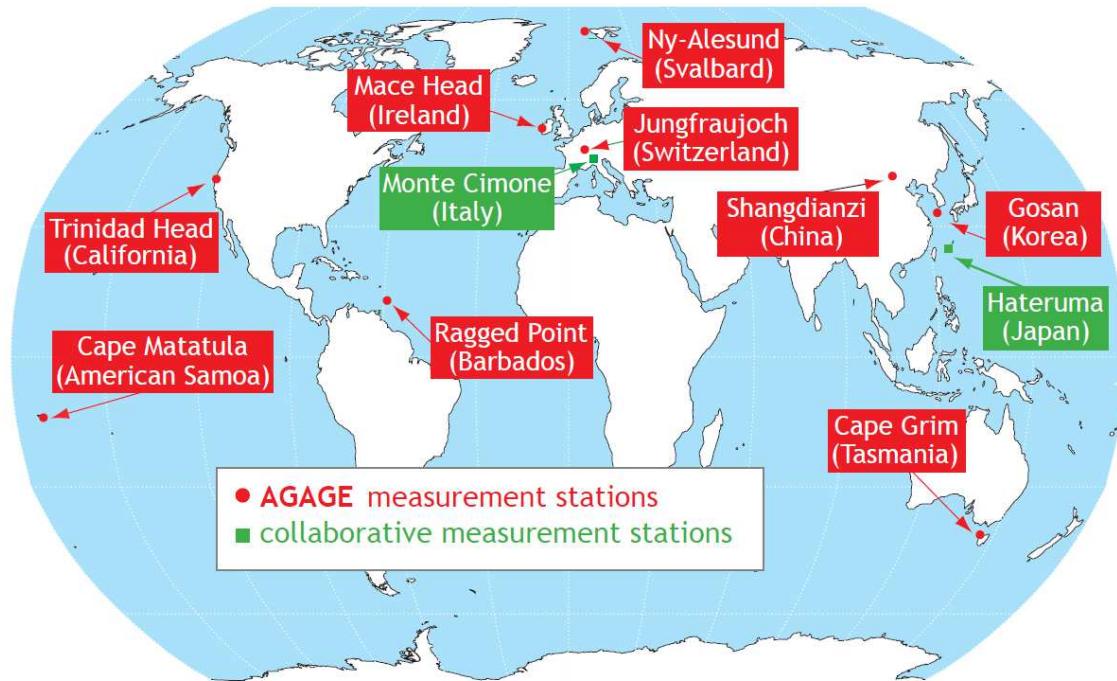


Abb. 1: Weltweite kontinuierliche Messungen zur Analyse der Nicht-CO₂ Treibhausgase innerhalb von AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment) und der assoziierten Messstationen.

Die chinesische Station Shangdianzi konnte nach einem durch administrative Probleme bedingten dreijährigen Unterbruch Anfang 2016 wieder in Betrieb genommen werden. Die Station Gosan wurde im Oktober 2016 vom Supertyphoon Chaba zerstört und wurde anschliessend neu aufgebaut. Dagegen verliefen die Messungen an den übrigen AGAGE Stationen (Trinidad Head, Cape Matatula, Ragged Point und Cape Grim) während der gesamten Projektperiode 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 (2014-2017) aufgeführt. Zusätzliche Informationen wie die atmosphärische Lebensdauer, das Treibhausgaspotential (GWP) und deren Verwendung sind zur Einschätzung der Bedeutung der Substanzen angegeben.

Die grössten atmosphärischen Anstiegsraten sind weiterhin bei den HFKW zu verzeichnen. Die Kältemittel HFKW-32 und HFKW-125 steigen mit durchschnittlich 17 %/Jahr, beziehungsweise mit 13 %/Jahr an, aber auch die Anstiegsraten von HFKW-134a (7 %/Jahr) und HFKW-143a (8 %/Jahr) sind markant. HFKW-134a ist das erste HFKW, welches Konzentrationen über 100 ppt erreicht hat. Die beiden Schäumungsmittel HFKW-245fa (9 %/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 überschritten. Diese Substanz entsteht vor allem als unerwünschtes Nebenprodukt bei der Herstellung von HFCKW-22. Globale Bemühungen zur Reduktion dieses Nebenprodukts sollten zu einem geringeren Wachstum 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 Verschmutzungereignisse 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 weisst 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 FCKW sind die Auswirkungen des Verbots durch das Montrealer Protokoll weiterhin sichtbar. Die vier Substanzen mit den höchsten atmosphärischen Konzentrationen (FCKW-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 erstaunlicherweise immer noch ein jährlicher Anstieg von 0.7 % vorhanden. Bezuglich 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 im-

mer noch 50 – 100 kt/Jahr abgeschätzt. Für die anderen FCKW 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 Verbrauchsverboten 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 Jahren auch eine Stabilisierung eingetreten. Die globalen Emissionen aller drei Halone sind abnehmend.

Die HFCKW-22 (1.7%/Jahr) und -141b (0.6%/Jahr) steigen in der Atmosphäre weiter an, letzteres allerdings nur noch sehr gering. Für HFCKW-141b sind die Anstiegsraten nach einer Phase erhöhten Wachstums (2006 – 2013) jetzt wieder am Abnehmen. HFCKW-142b hat sich nun bei etwa 23 ppt stabilisiert. 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 2017 [ppt]	Änderung Hintergrundkonz. 1/2014– 12/2017 ^{b)}		Atmosphärische Lebenszeit ^{a)} [Jahre]	Treibhausgas- potential GWP (100 Jahre) ^{f)}	Verwendung	Varia
				[ppt/Jahr]	[%/Jahr]				
PFKWs und SF₆:									
Tetrafluormethan	CF ₄	-128	84.6	0.83	1.0	50000	6630	z.T. geogen, Aluminiumindustrie	Kyoto Prot.
Perfluorethan, PFKW-116	CF ₃ CF ₃	-78	4.77	0.09	2.0	10000	11100	Leiterplattenindustrie	Kyoto Prot.
Octafluorpropan, PFKW-218	CF ₃ CF ₂ CF ₃	-37	0.67	0.017	2.7	2600	8900	Leiterplattenindustrie	Kyoto Prot.
Octafluorocyc.butan, PFKW-318	CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂	-6	1.68	0.065	4.2	3200	9540	Leiterplattenindustrie	Kyoto Prot.
C ₆ F ₁₄	CF ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	+56	0.32	0.006	1.9	3100	7910		
Schwefelhexafluorid	SF ₆	-64	9.55	0.34	3.8	3200	23500	Elektr. Isolator, Mg-Industrie	Kyoto Prot.
Stickstofftrifluorid	NF ₃	-129	1.86	0.19	12.1	500	16100	Elektronikindustrie	Kyoto Prot.
HFKWs:									
HFKW-23	CHF ₃	-82	31.1	1.1	3.6	222 (228)	12400	Nebenprodukt HFCKW 22 Prod.	Kyoto Prot.
HFKW-32	CH ₂ F ₂	-52	19.5	2.4	16.7	5.2 (5.4)	677	Kältemittel	Kyoto Prot.
HFKW-125	CHF ₂ CF ₃	-49	26.7	2.7	12.7	28.2 (31)	3170	Kältemittel	Kyoto Prot.
HFKW-134a	CH ₂ FCF ₃	-26	105	6.3	6.8	13.4 (14)	1300	Kältemittel, Schäumung	Kyoto Prot.
HFKW-143a	CF ₃ CH ₃	-48	22.7	1.6	8.4	47.1 (51)	4800	Kältemittel	Kyoto Prot.
HFKW-152a	CH ₃ CHF ₂	-25	9.7	0.0	0.0	1.5 (1.6)	174	Schäumung	Kyoto Prot.
HFKW-365mfc	CH ₃ CF ₂ CH ₂ CF ₃	+40	1.23	0.10	9.4	8.7	804	Schäumung, Lösemittel	(Kyoto Prot.)
HFKW-227ea	CF ₃ CHFCF ₃	-16	1.50	0.086	6.5	38.9 (36)	3350	Feuerlöscher, Spray, Schäumung	Kyoto Prot.
HFKW-245fa	CHF ₂ CH ₂ CF ₃	+15	3.13	0.23	8.6	7.7 (7.9)	858	Schäumung	(Kyoto Prot.)
HFKW-236fa	CF ₃ CH ₂ CF ₃	-1	0.18	0.01	7.4	242	8060	Feuerlöscher, Kältemittel	Kyoto Prot.
HFKW-43-10mee	CF ₃ CHFCFCF ₂ CF ₃	+50	0.30	0.014	5.2	16.1	1650	Reinigungsmittel in Elektroindustrie	Kyoto Prot.
FCKW									
FCKW-11	CCl ₃ F	+24	230.2	-1.1	-0.5	45 (52)	4460	Schaumstoffe, Sprays	Mont. Prot.
FCKW-12	CCl ₂ F ₂	-30	510.7	-3.3	-0.6	100 (102)	10200	Kältemittel	Mont. Prot.
FCKW-13	CClF ₃	-82	3.22	0.023	0.71	640	13900	Kältemittel	Mont. Prot.
FCKW-113	CCl ₂ FCClF ₂	+48	70.9	-0.58	-0.8	85 (93)	5820	Lösemittel, Elektroind.	Mont. Prot.
FCKW-114	CClF ₂ CClF ₂	-4	16.3	-0.018	-0.1	190 (189)	8590	Kältemittel	Mont. Prot.
FCKW-115	CF ₃ CClF ₂	-39	8.60	0.05	0.6	1020 (540)	7670	Kältemittel	Mont. Prot.
Halone									
H-1301	CBrF ₃	-58	3.36	-0.005	-0.15	65 (72)	6290	Feuerlöschmittel	Mont. Prot.
H-1211	CBrClF ₂	-4	3.49	-0.108	-2.90	16	1750	Feuerlöschmittel	Mont. Prot.
H-2402	C ₂ Br ₂ F ₄	+47	0.406	-0.009	-2.18	20 (28)	1470	Feuerlöschmittel	Mont. Prot.
HFCKW									
HFCKW-22	CHClF ₂	-41	253	4.30	1.7	11.9	1760	Kältemittel, Schäumung	Mont. Prot.
HFCKW-124	CF ₃ CHClF	-12	1.07	-0.058	-4.9	5.9	725	Kältemittel	Mont. Prot.
HFCKW-141b	CH ₃ CFCl ₂	+32	25.7	0.15	0.59	9.2 (9.4)	782	Schäumung, Lösemittel	Mont. Prot.
HFCKW-142b	CH ₃ CF ₂ Cl	-9	23.4	0.0	0.0	17.2 (18)	1980	Schäumung	Mont. Prot.
HFCKW-133a	CF ₃ CH ₂ Cl	+6.5	0.52	0.007	1.4	4.5	380	Zwischenprodukt HFKW Herstellung	Mont. Prot.

	Chemische Formel	Siede punkt [°C]	Hintergrund. ^{f)} Ende 2017 [ppt]	Änderung 1/2014– 12/2017 ^{b)} [ppt/Jahr]	Hintergrund- konz. 12/2017 ^{b)} [%/Jahr]	Atmosphärische Lebenszeit ^{a)} [Jahre]	Treibhausgas- potential GWP (100 Jahre) ^{g)}	Verwendung	Varia
Halogenierte KW									
1,1,1-Trichlorethan	CH ₃ CCl ₃	+74	2.13	-0.52	-16.4	5.0	160	Lösemittel	Mont. Prot.
Tetrachlorkohlenstoff	CCl ₄	+77	79	-1.0	-1.2	26	1730	Lösemittel	Mont. Prot.
Methylbromid	CH ₃ Br	+4	6.9 ^{c)}	-0.08	-1.06	0.8	2	z.T. biogen, Begasungsmittel	Mont. Prot.
Methylchlorid	CH ₃ Cl	-24	540 ^{c)}	0	0	1.0	12	z.T. biogen	—
Methyliodid	CH ₃ I	+42	0.2	-0.02	-8.3	~0.02		Biogen	—
Chloroform	CHCl ₃	+61	13.1 ^{c)}	0.3	2.4	0.4	16	Lösemittel, z.T. biogen	—
Methylenchlorid	CH ₂ Cl ₂	+40	57.0 ^{c)}	0.5	0.9	0.4	9	Lösemittel	—
Trichlorethen, TCE	CCl ₂ CHCl	+87	0.15 ^{c)}	-0.03	-15	~0.05		Lösemittel	—
Tetrachlorethen, PER	CCl ₂ CCl ₂	+121	2.2 ^{c)}	0.5	40	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	0.011	-0.001	-7.5 ^{d)}	1.0	50	Narkosegas	Mont. Prot.
Desfluran	CF ₃ CHFOCHF ₂	+23.5	0.35	0.01	3.0	14	2540	Narkosegas	Mont. Prot.
Sevofluran	(CF ₃) ₂ CHOCH ₂ F	+58.6	0.22	0.007	3.5 ^{d)}	1.1	130	Narkosegas	Mont. Prot.
Isoflurane	CF ₃ CHClOCHF ₂	+48.5	0.13	0.008	6.5 ^{d)}	3.2	510	Narkosegas	Mont. Prot.
Kurzlebige HFKW/HFCKW^{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	0.018 ^{j)}	— ^{c)}	— ^{c)}	15–19 Tage	<7.5	Schäumung, Kältemittel	Mont. Prot.
HCFC-1233zd(E)	t-CF ₃ CH=CHCl	-18	0.045 ^{j)}	— ^{c)}	— ^{c)}	26–46 Tage	<14	Lösemittel, Schäumung	
Sonstige									
Sulfurylfluorid	SO ₂ F ₂	-55	2.5	0.12	5.6	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) (Myrrhe 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 denjenigen 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. (2015).

h) Kurzlebige HFWK (HFO): Lebenszeiten und GWPs aus Referenzen in Vollmer et al. (2015).

i) Bromoform (CHBr₃): Wert von 2015, danach aus messtechnischen Gründen keine Werte.

j) Median für das gesamte Jahr

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 (HFKW)

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 Klimaanlagen eingesetzt wird (z.B. als R-404A), stammen die Emissionen von HFKW-134a zusätzlich auch 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.

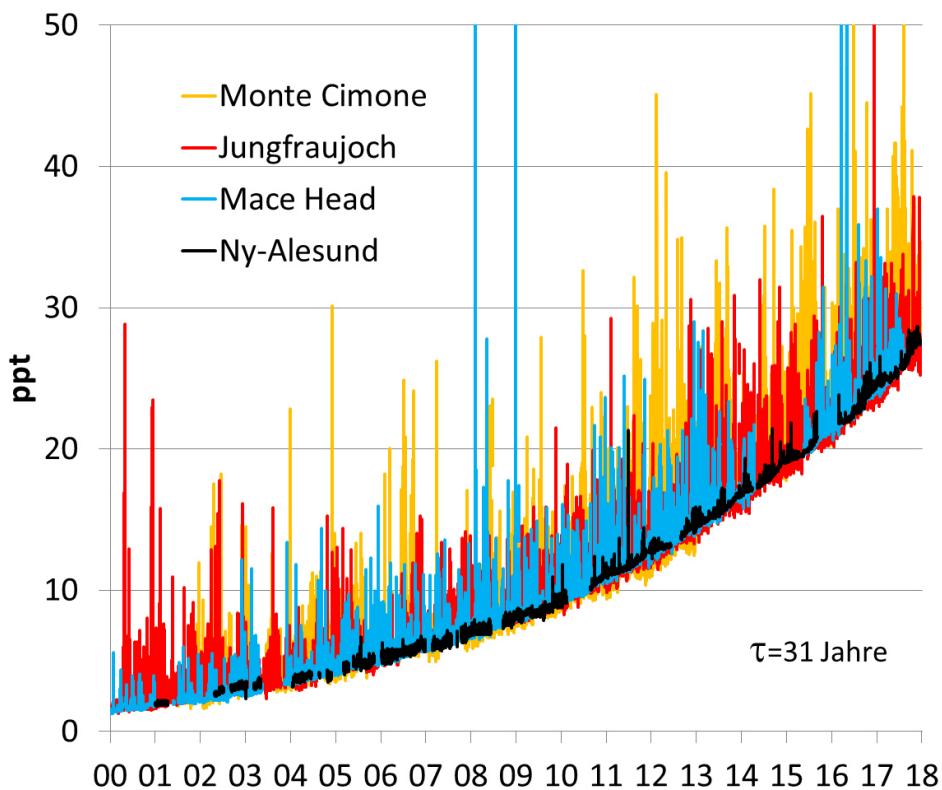


Abb. 2: Zeitreihen von HFKW-125 an vier europäischen Hintergrundstationen.

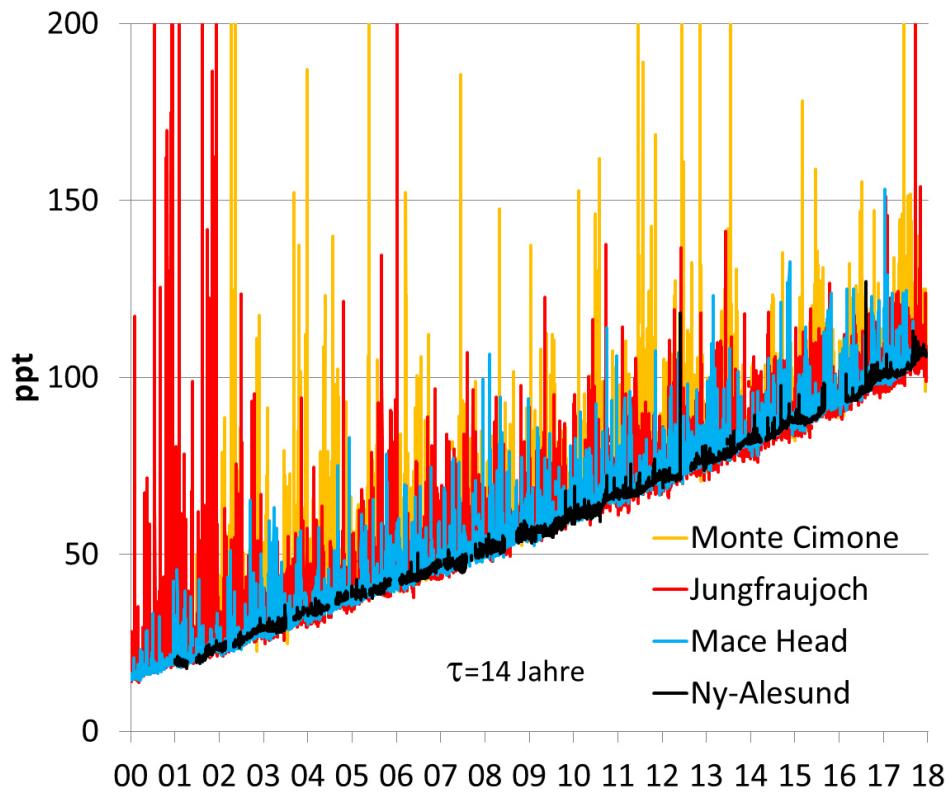


Abb. 3: Zeitreihen von HFKW-134a an vier europäischen Hintergrundstationen.

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).

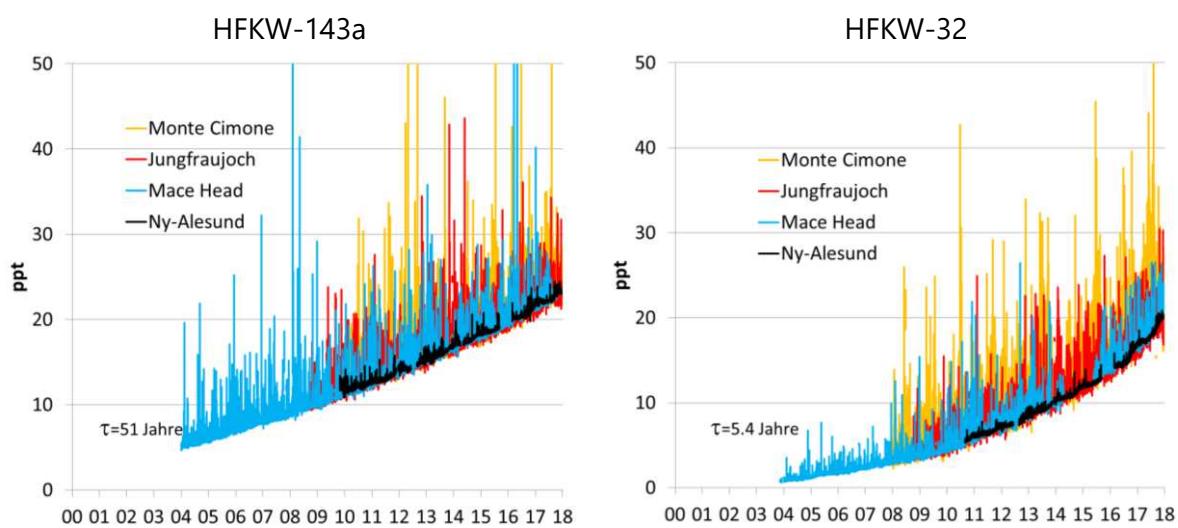


Abb. 4: Zeitreihen von HFKW-143a und HFKW-32 an vier europäischen Hintergrundstationen.

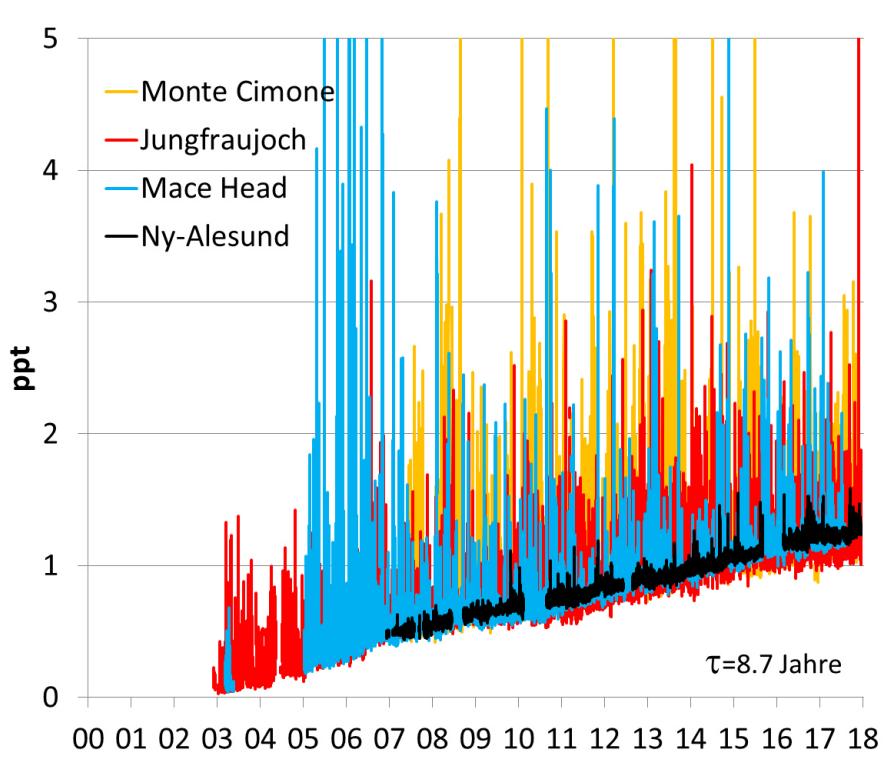
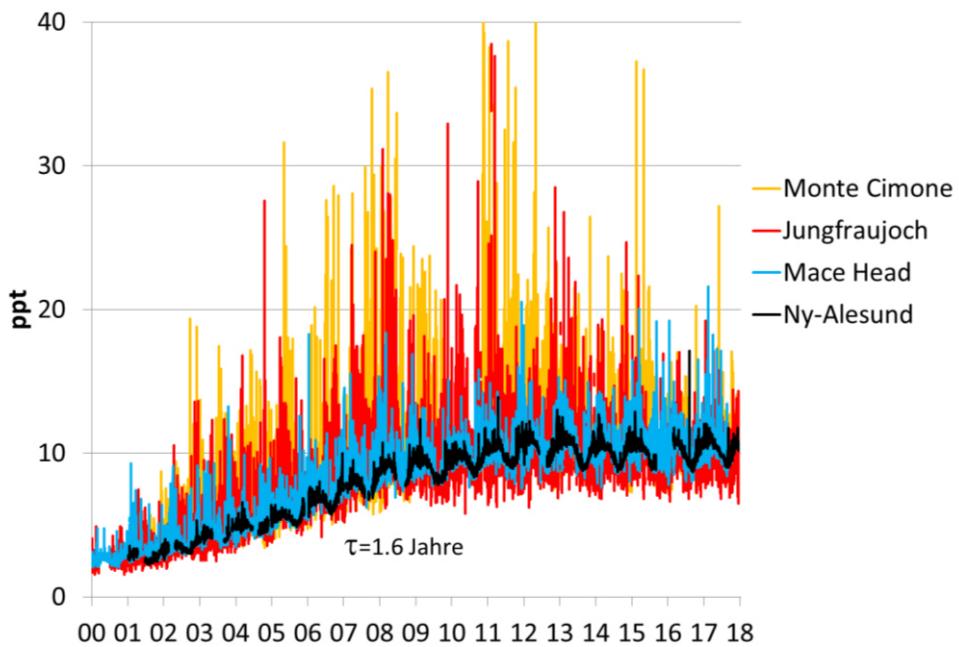
HFKW-152a wurde vor allem zur Herstellung von Isolationsschäumen eingesetzt (Abb. 5). Seit 2011 findet in Europa bei abnehmenden Spitzeneignissen keine weitere Zunahme der Konzentrationen mehr statt. Gut sichtbar ist die saisonale Schwankung mit tieferen Werten im Sommer, welche in der erhöhten Konzentration 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). Die kurze Lebensdauer und eine weltweit langsam abnehmende Verwendung haben in den letzten Jahren zu einer Stabilisierung der Konzentrationen geführt.

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 Spitzewerte gemessen, welche anschliessend zurückgegangen sind. Die konstante Zunahme der Hintergrundkonzentration spricht für einen anhaltenden Verbrauch dieser Substanz.

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. 9 %/Jahr.

Der Anstieg für das HFKW-227ea (Heptafluorpropan), welches in Feuerlöschnern (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 Spitzeneignisse.

Das langlebige HFKW-236fa (Abb. 8), welches nur in Nischenprodukten in Kühlungen und Feuerlöschnern verwendet wird, ist in 10-mal geringeren Konzentrationen als die anderen HFKW 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 von über 240 Jahren aufweist und damit ein starkes Akkumulationspotential besitzt. Sporadische Spitzenkonzentrationen in Mace Head und auf dem Jungfraujoch weisen auf eine nicht kontinuierliche Quelle hin.



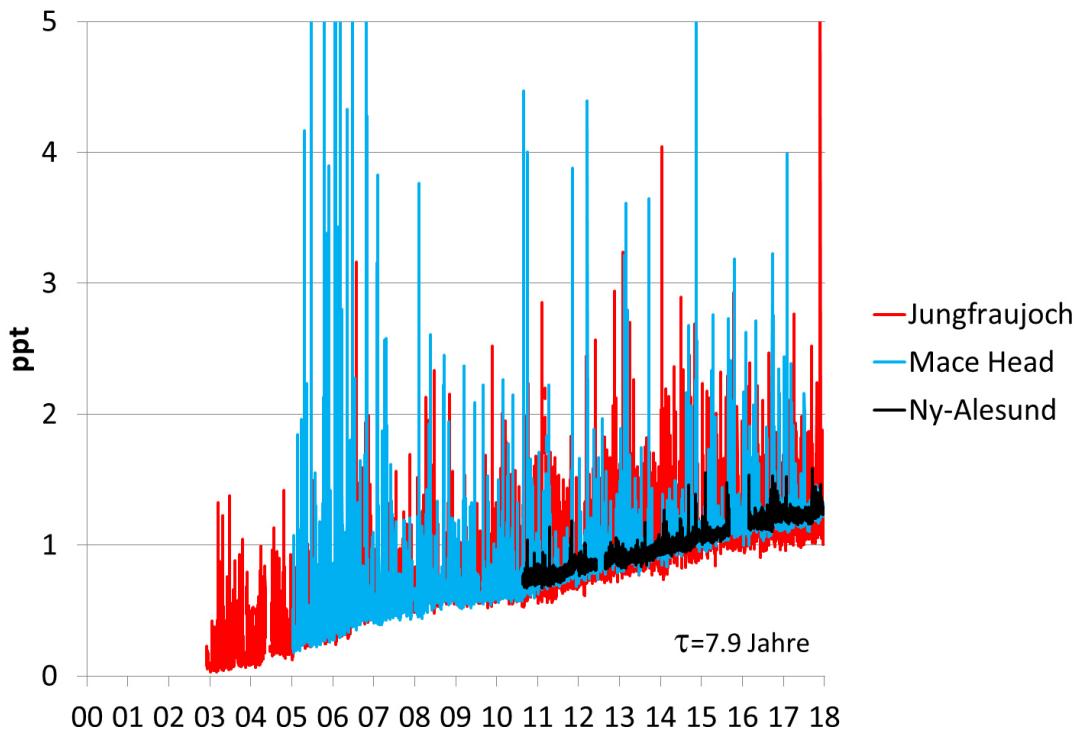


Abb. 7: Zeitreihen von HFKW-245fa an drei europäischen Hintergrundstationen.

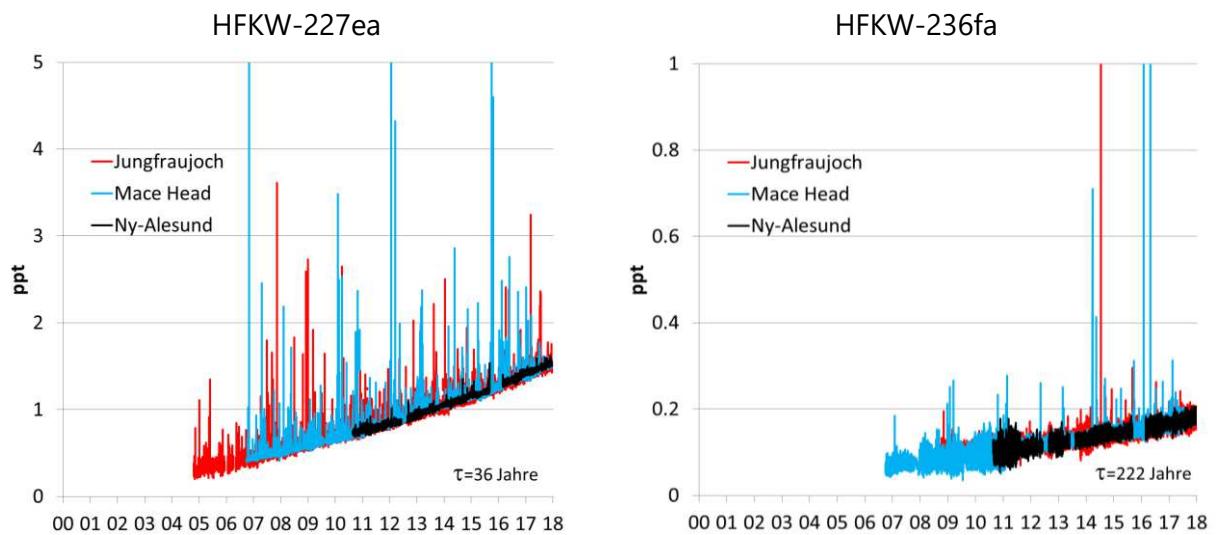


Abb. 8: Zeitreihen der HFKW-227ea und -236fa an drei europäischen Hintergrundstationen.

Das Lösemittel HFKW-43-10mee wird an drei europäischen Stationen gemessen und es steigt global mit knapp 5 %/Jahr an (Abb. 9). Auf dem Jungfraujoch und in Ny-Alesund sind seit Beginn der Messungen Mitte 2010 praktisch keine Verschmutzungereignisse gemessen worden, nur die Station Mace Head verzeichnetet einige wenige kleine Ereignisse in der frühen Messperiode. Diese Messdaten deuten darauf hin, dass HFKW-43-10mee in Europa ein Nischenprodukt ist.

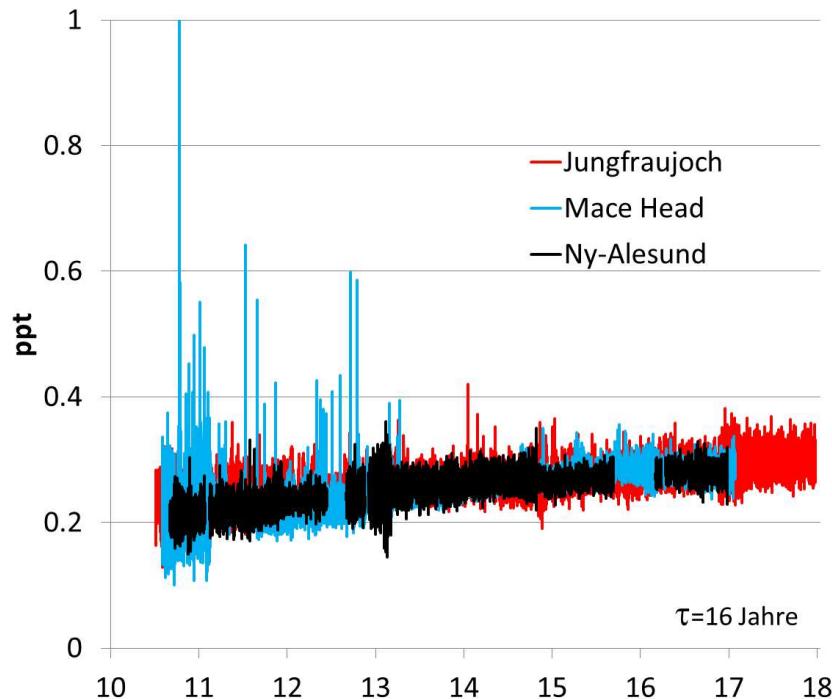
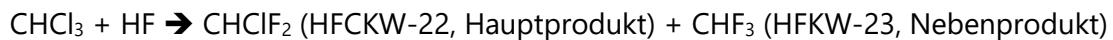


Abb. 9: Zeitreihen von HFKW-43-10mee auf dem Jungfraujoch, Ny-Alesund und in Mace Head.

HFKW-23 weist auf dem Jungfraujoch parallel zu Mace Head einen kontinuierlichen Anstieg der Hintergrundkonzentration auf (Abb. 10). HFKW-23 stammt fast ausschliesslich aus der Produktion von HFCKW-22, wo es durch eine sogenannte Überfluorierung als Nebenprodukt der folgenden Reaktion entsteht:



Die auf dem Jungfraujoch auftretenden Spitzeneignisse sind in den letzten Jahren weniger häufig als zuvor, stammen aber immer noch aus einer einzigen HFCKW-22 Produktionsanlage in Norditalien.

Die europäischen Produktionsanlagen sind eigentlich alle mit einer thermischen Nachverbrennung ausgerüstet, welche den Grossteil des gebildeten HFKW-23 zerstören. Trotzdem gelangt der Stoff teilweise in die Atmosphäre, wo er wegen seinem hohen Treibhausgaspotential (GWP=12'400) eine Wirkung auf das Klima hat. Trotz diesen Massnahmen zur Verhinderung von HFKW-23 Emissionen ist die Wachstumsrate dieser Substanz immer noch ansteigend und wird vor allem durch die Emissionen in China bewirkt.

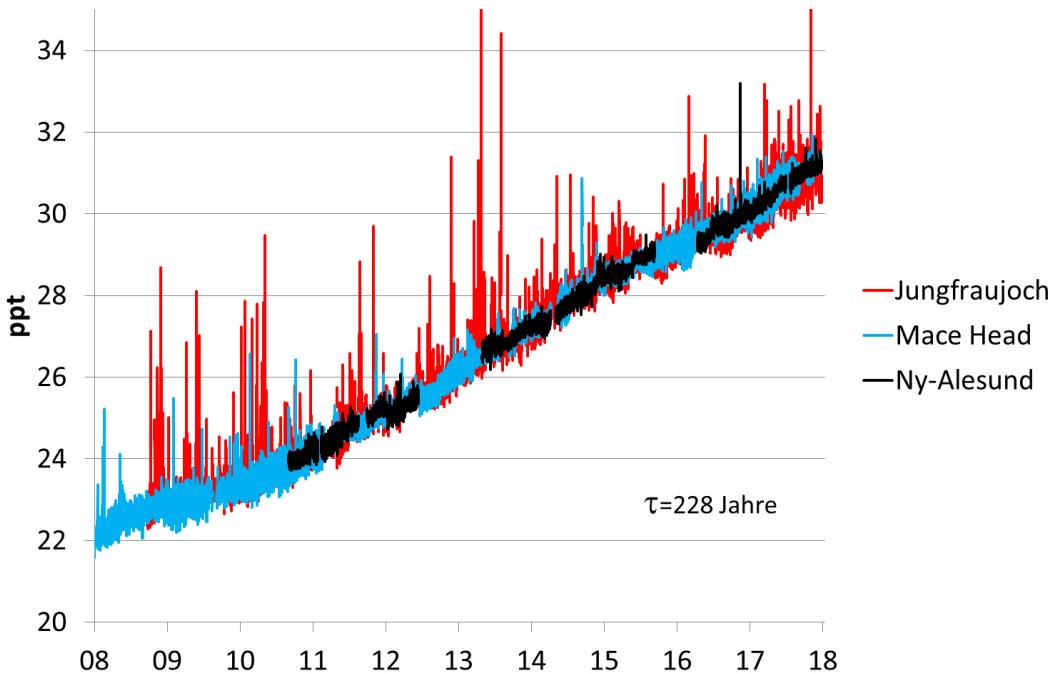


Abb. 10: Zeitreihen von HFKW-23 an drei europäischen Hintergrundstationen.

Kurzlebige ungesättigte HFKW und HFCKW (Hydrofluoroolefine, HFO)

Da langlebige HFKW 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 HFKW (Hydrofluoroolefine, HFO) vermarktet. In Abb. 11 sind die eingesetzten halogenierten Propane gezeigt, welche auf dem Jungfraujoch als weltweit einziger Station routinemässig seit 2011 gemessen werden. Resultate dieser Messungen konnten 2015 veröffentlicht werden (Vollmer et al., 2015). Die Messungen dieser kurzlebigen Substanzen haben nun auch an anderen AGAGE Stationen begonnen, allerdings bis jetzt noch ohne Kalibration.

In Klimaanlagen von neuen Autotypen sollten in Europa ab 2011 gemäss der F-Gas Regulierung nur noch 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 Trifluoresigsäure (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 Verschmutzungereignisse 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 Verschmutzungereignisse 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) (trans- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$). Diese Sub-

stanz 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 einiger Tage jährlich sehr grosse Verschmutzungereignisse auf, insbesondere 6 Ereignisse jeweils in den Spätwintern 2012 – 2017, welche Höchstkonzentrationen bis zu 14 ppt zeigen (Abb. 11).

HFCKW-1233zdE (trans-CHCl=CH-CF₃) 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 Verschmutzungereignisse 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.

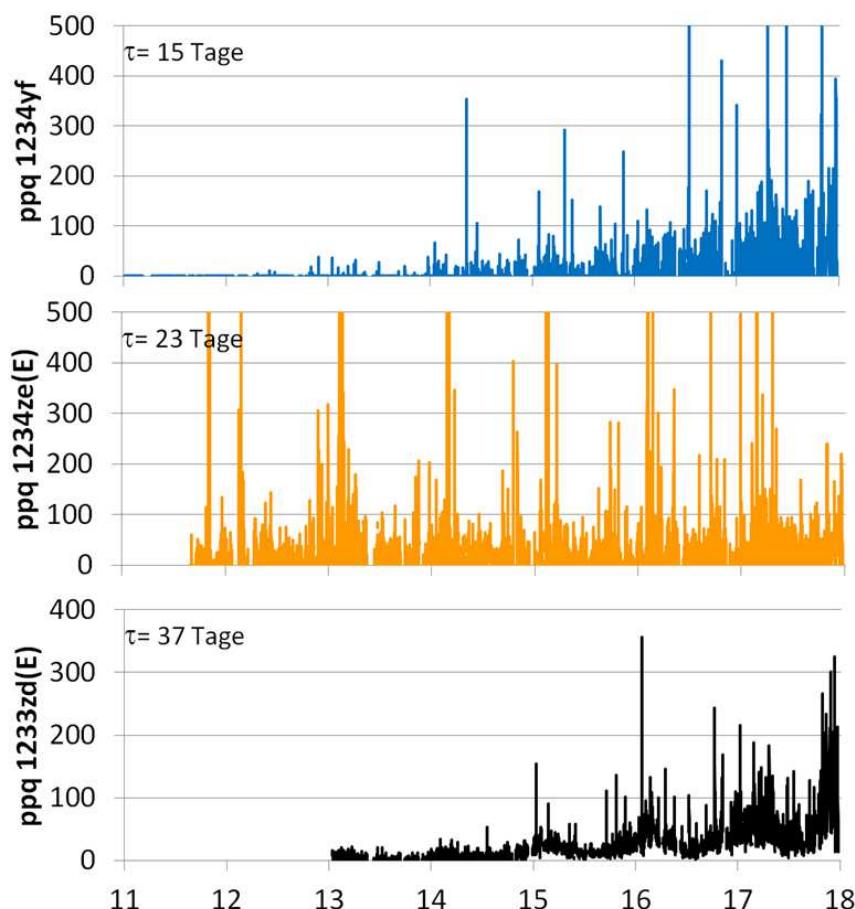


Abb. 11: Zeitreihen der kurzlebigen ungesättigten HFKW-1234yf-, 1234ze(E) und HFCKW-1233zd(E) auf dem Jungfraujoch.

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 Verschmutzungereignisse 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., 2015).

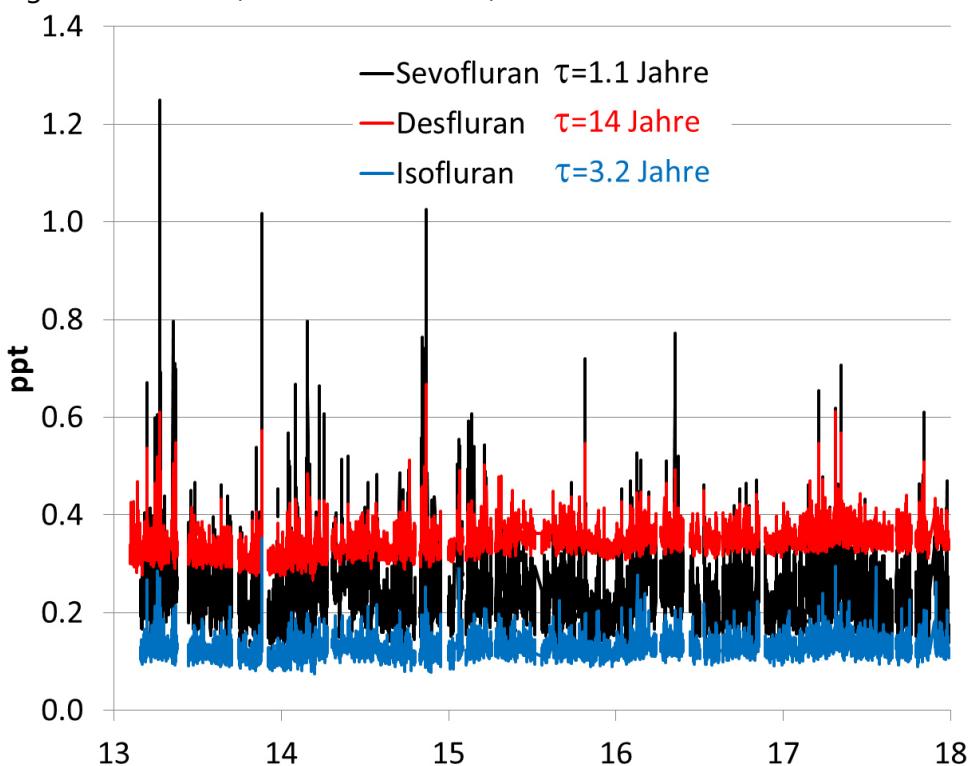


Abb. 12: Zeitreihen von Sevofluran, Desfluran und Isofluran auf dem Jungfraujoch.

3.3.2 Perfluorierte Verbindungen

Durch die Einführung des Medusa Systems hat sich die Anzahl und die Qualität der Messungen von perfluorierten Verbindungen auf dem Jungfraujoch sehr stark erhöht.

SF_6 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 SF_6 Konzentrationen linear an. Eine unverminderte Emission auf dem heutigen Niveau könnte dazu führen, dass SF_6 in der Zukunft zu einem der dominanten nicht- CO_2 Treibhausgase werden würde. Mit dem Medusa System können Verschmutzungereignisse viel besser vom Hintergrund unterschieden werden, was

die Qualität der anthropogenen Emissionsabschätzung in den letzten Jahren deutlich erhöht hat.

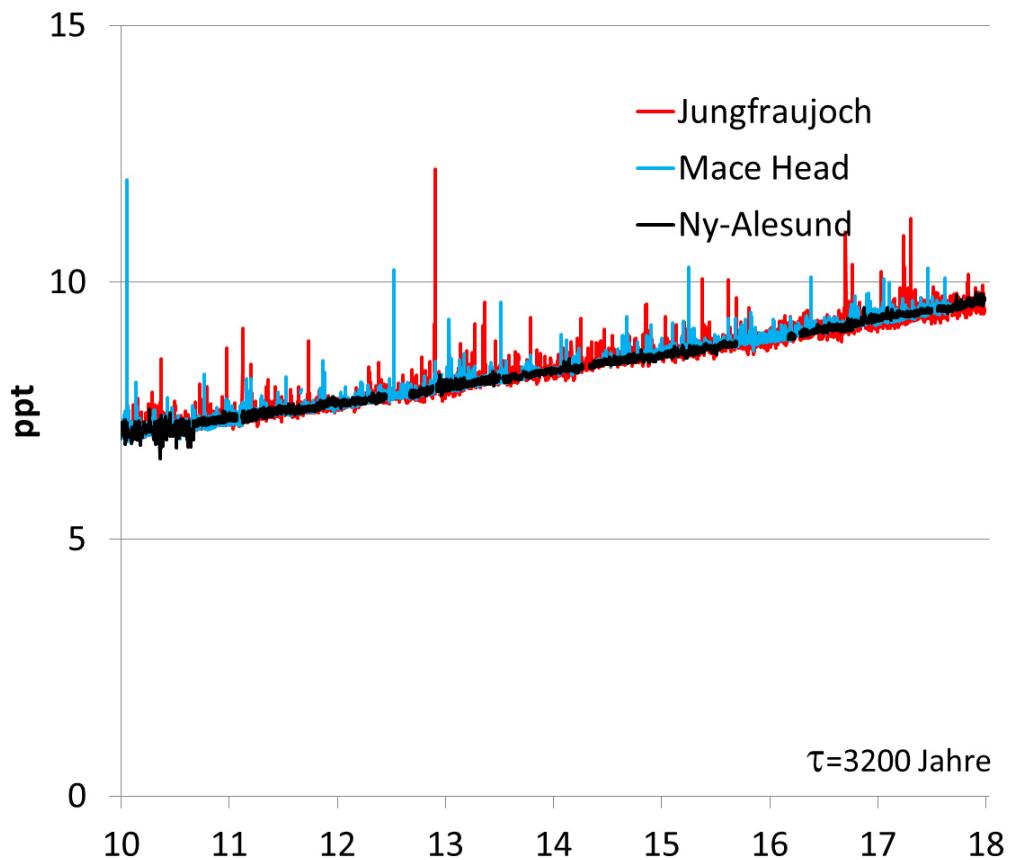


Abb. 13: Zeitreihen von SF₆ an drei europäischen Hintergrundstationen.

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 Verschmutzungereignisse gemessen.

Die Quellen von PFKW-218 (C₃F₈) sind identisch mit denjenigen von C₂F₆ (PFKW-116) (Aluminiumproduktion/Leiterplattenproduktion). Auch für diese Substanz werden auf dem Jungfraujoch praktisch keine Verschmutzungereignisse gemessen.

PFKW-318 weist nach CF₄ und PFKW-116 die dritthöchsten Konzentrationen innerhalb der PFKW in der globalen Atmosphäre auf. Die globale Anstiegsrate dieser langlebigen Substanz (atmosphärische Lebensdauer 3200 Jahre) beträgt zurzeit etwa 0.07 ppt/Jahr (ca. 4 %/Jahr). Während im Einzugsgebiet des Jungfraujochs selten Emissionen festgestellt werden, zeigen die asiatischen AGAGE Stationen starke und häufige Emissionereignisse.

CF₄ 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 CF₄ 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 Konzentration liegt momentan bei ca. 0.3 ppt. Die Zeitreihe zeigt einen leichten Aufwärtstrend, dessen Quantifizierung zurzeit jedoch noch unsicher ist. C_6F_{14} 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 Verschmutzungereignisse beobachtet. Global steigt NF_3 aber mit etwa 12 %/Jahr an, wobei Emissionen vor allem im Einzugsgebiet der Gosan Station in Südkorea festgestellt werden.

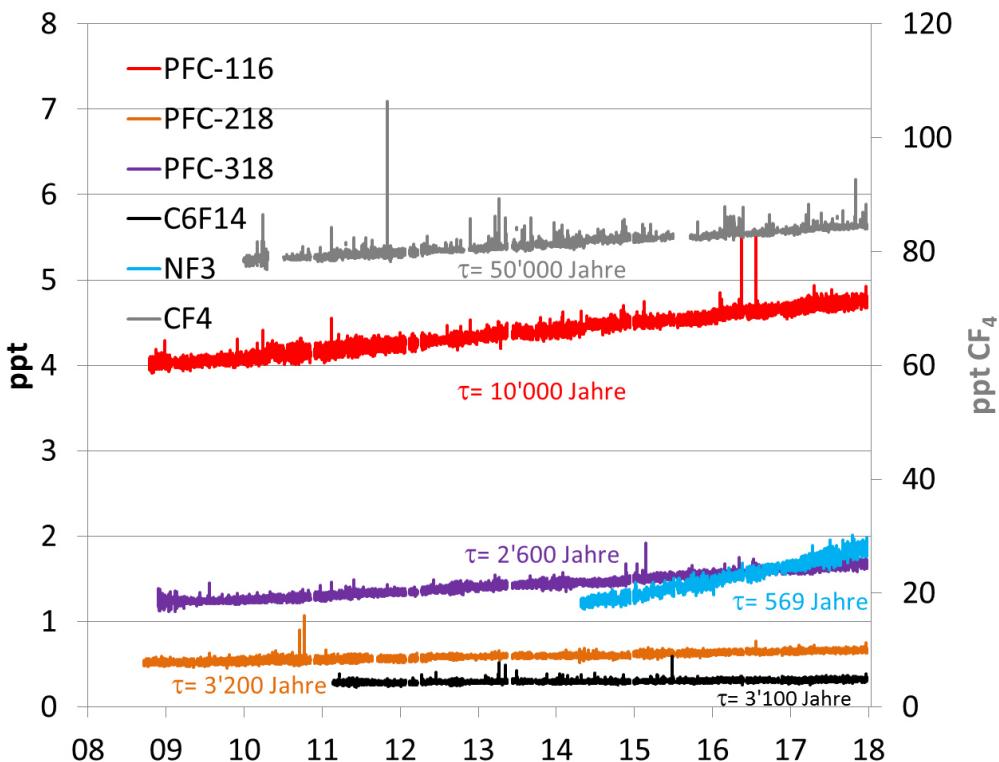


Abb. 14: Zeitreihen der perfluorierten Verbindungen auf dem Jungfraujoch. Rechte Achse: CF_4 ; Linke Achse: PFKW-116 (C_2F_6), PFKW-218 (C_3F_8), PFKW-318 (cyclo- C_4F_8), NF_3 und C_6F_{14} .

3.3.3 Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) 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 den

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 Verschmutzungereignisse von H-2402 gemessen.

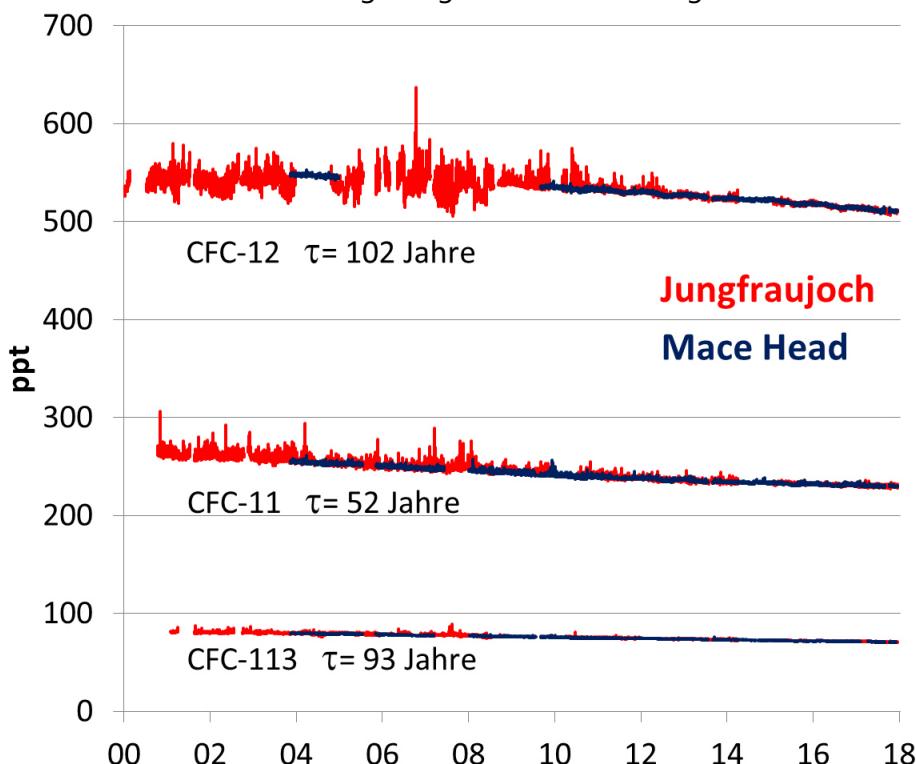


Abb. 15: Zeitreihen von FCKW-11, FCKW-12 und FCKW-113 an zwei europäischen Hintergrundstationen.

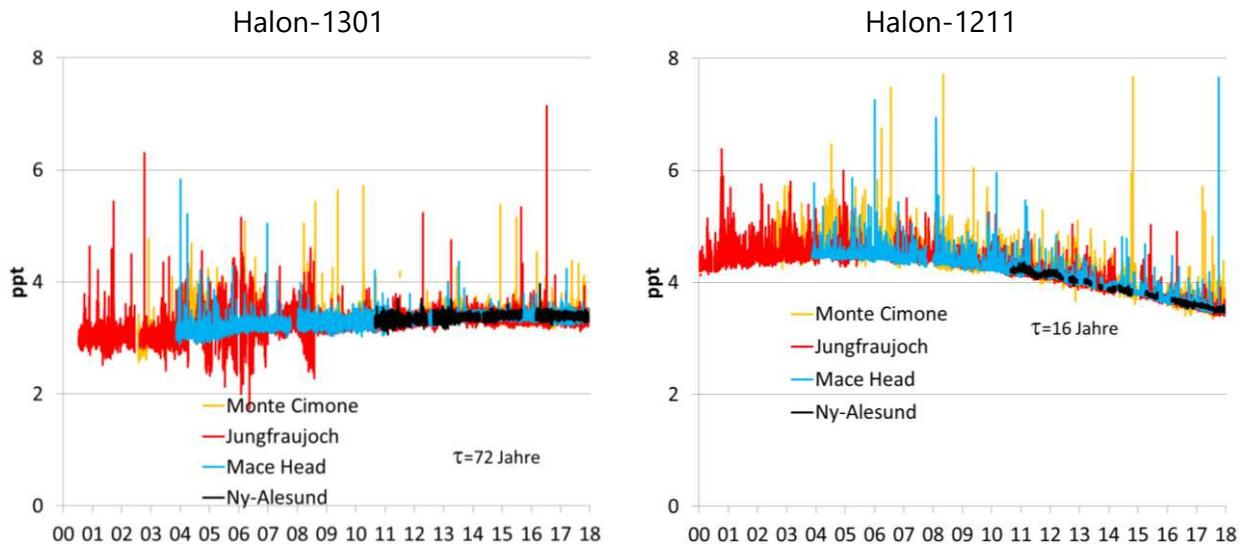


Abb. 16: Zeitreihen von Halon-1301 ($CBrF_3$) und Halon-1211 ($CBrClF_2$) an vier europäischen Hintergrundstationen.

3.3.4 Hydrofluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKW)

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 Klimaanlagen 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 HFCKW in der Atmosphäre (Abb. 17). Diese relativ langlebige Substanz (Lebensdauer 12 Jahre) wächst aufgrund ihres weitverbreiteten Gebrauchs in den Entwicklungsländern immer noch mit ca. 2 %/Jahr (ca. 4 ppt/Jahr) an. Ihre globalen Emissionen werden auf ca. 370 kt/Jahr geschätzt.

HFCKW-142b fand seine Verwendung ebenfalls in Kühlanlagen und als Schäumungsmittel. Auf dem Jungfraujoch werden noch immer häufig Verschmutzungereignisse 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 HFCKW) in Entwicklungsländern wie China und Indien ein Wiederanstieg statt.

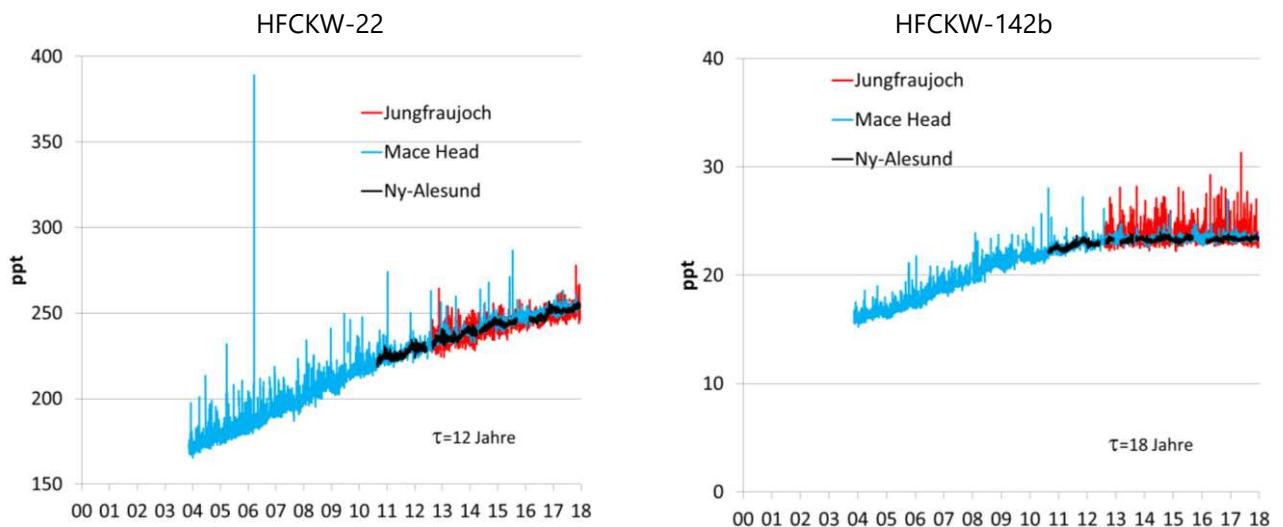


Abb. 17: Zeitreihe von HFCKW-22 und HFCKW-142b an drei europäischen Hintergrundstationen.

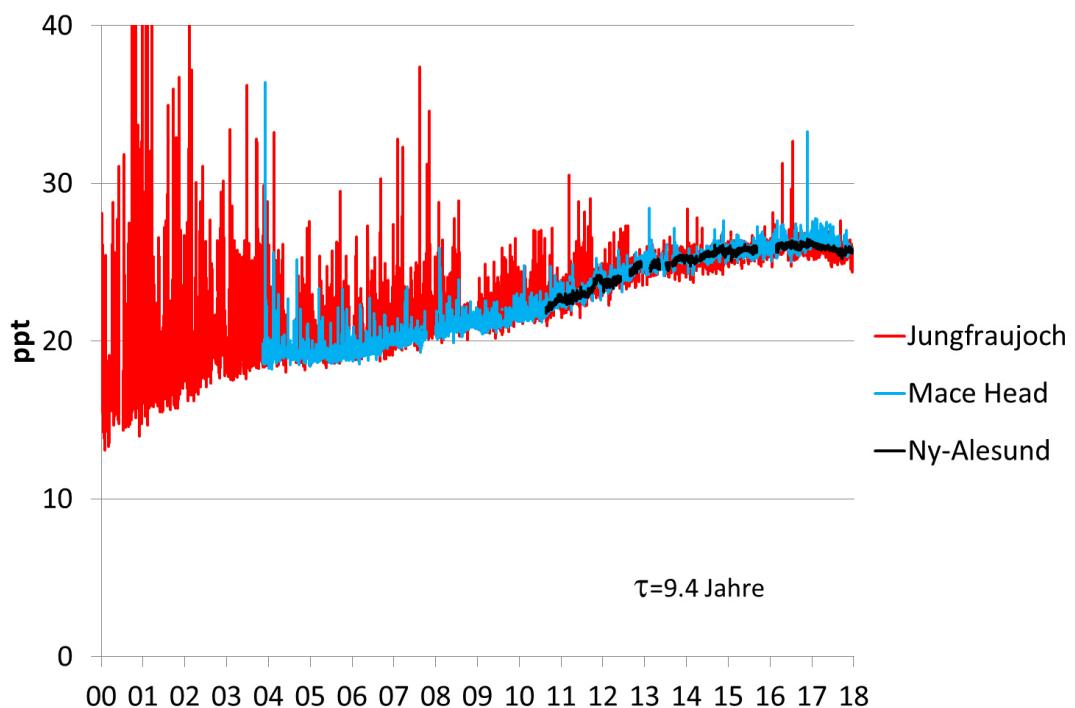


Abb. 18: Zeitreihe von HFCKW-141b an drei europäischen Hintergrundstationen.

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 Spitzeneignisse) 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.

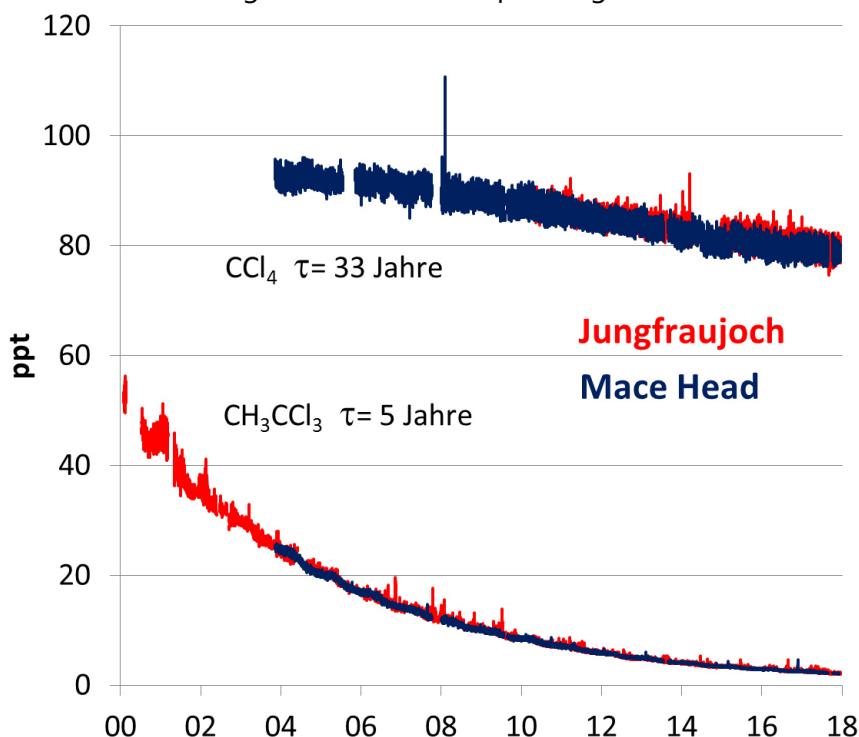


Abb. 19: Zeitreihen von 1,1,1-Trichlorethan (CH_3CCl_3) und Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) an zwei europäischen Hintergrundstationen.

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 Methylchlorid (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.

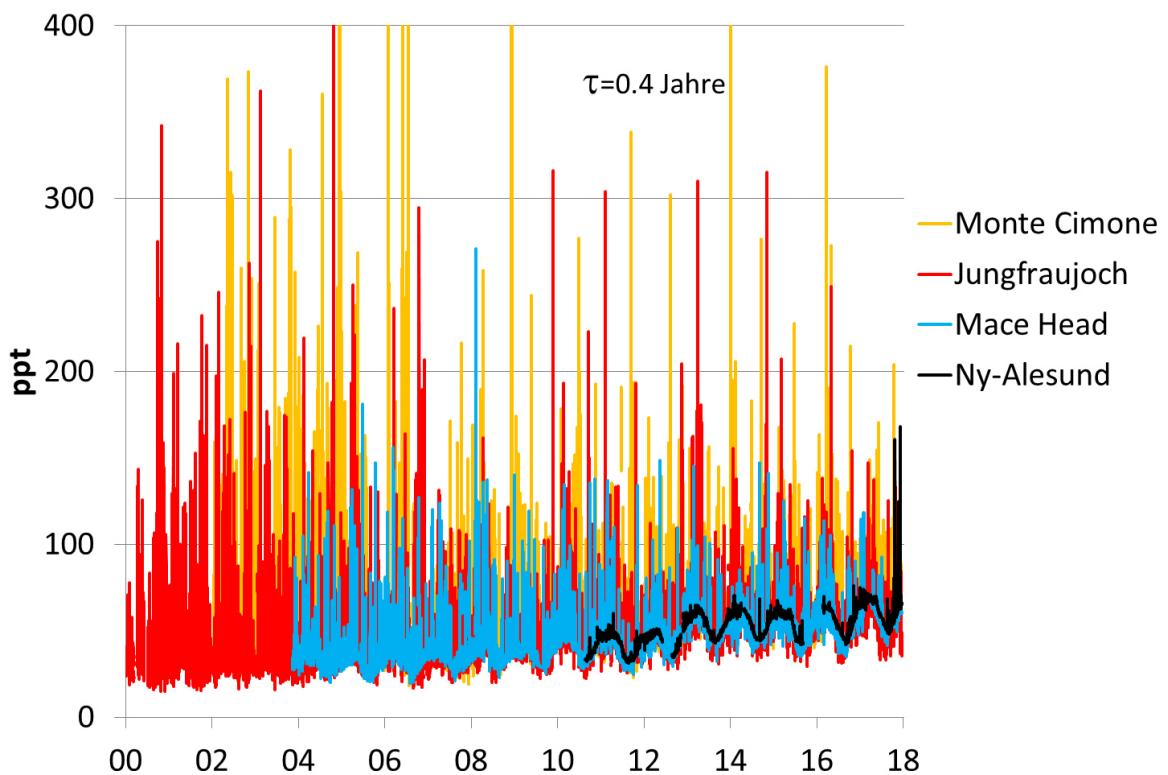


Abb. 20: Zeitreihen von CH_2Cl_2 (Methylchlorid) an vier europäischen Hintergrundstationen.

3.3.6 CH_3Br (Methylbromid) und SO_2F_2 (Sulfurylfluorid)

Methylbromid wurde früher als Begasungsmittel in der Landwirtschaft eingesetzt. Von der Natur 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 CH_3Br in der Landwirtschaft ab 2015 ebenfalls verboten.

An den europäischen Stationen ist der Trend für CH_3Br einheitlich negativ. Auf dem Jungfraujoch und in Monte Cimone haben Spitzeneignisse als Folge des verminderten Gebrauchs deutlich abgenommen (Abb. 21).

Sulfurylfluorid (SO_2F_2) wird weltweit als Ersatzprodukt für CH_3Br in den QPS-Anwendungen eingesetzt. Die Messungen auf dem Jungfraujoch und in Mace Head zeigen eine ansteigende Hintergrundkonzentration von 5.6 %/Jahr (Abb. 19). Die nur vereinzelt auftretenden Spitzeneignisse deuten darauf hin, dass SO_2F_2 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 Spitzeneignisse beobachtet und dies bei unterschiedlichen Anströmungsrichtungen (z.B. Ost'anströmung).

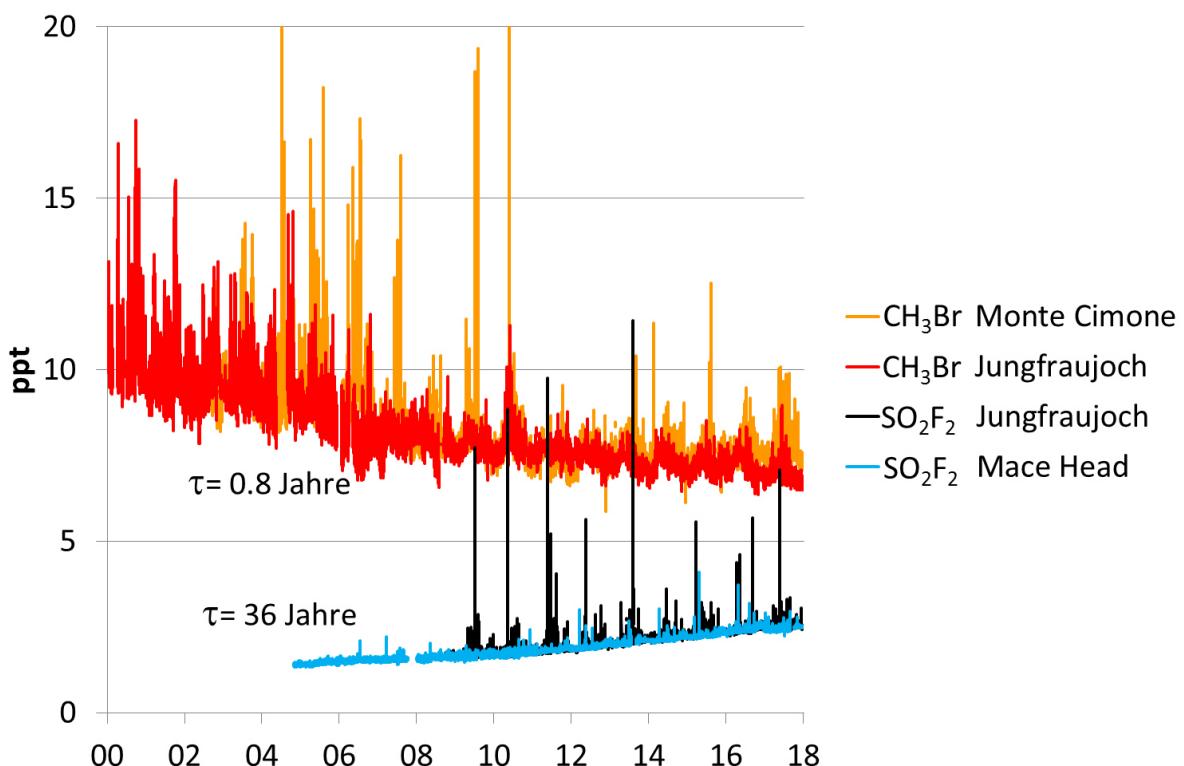


Abb. 21: Zeitreihen von Methylbromid (CH_3Br) und Sulfurylfluorid (SO_2F_2) an europäischen Hintergrundstationen.

3.3.7 Neu gemessene Substanzen

HFCKW-133a ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$) und HFCWK-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 HFKW – 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. 22). 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 HFCKW-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, mit denen für 2012 globale Emissionen von 840 t/Jahr berechnet wurden. Anschliessend fielen die Konzentrationen und Emissionen bis 2015 wieder stark ab und blieben dann einige Jahre auf stabilem Niveau bevor sie 2017 wieder zu steigen begannen. Weil HFCKW-133a und HFCKW-31 aus der Produktion von unterschiedlichen HFKW 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.

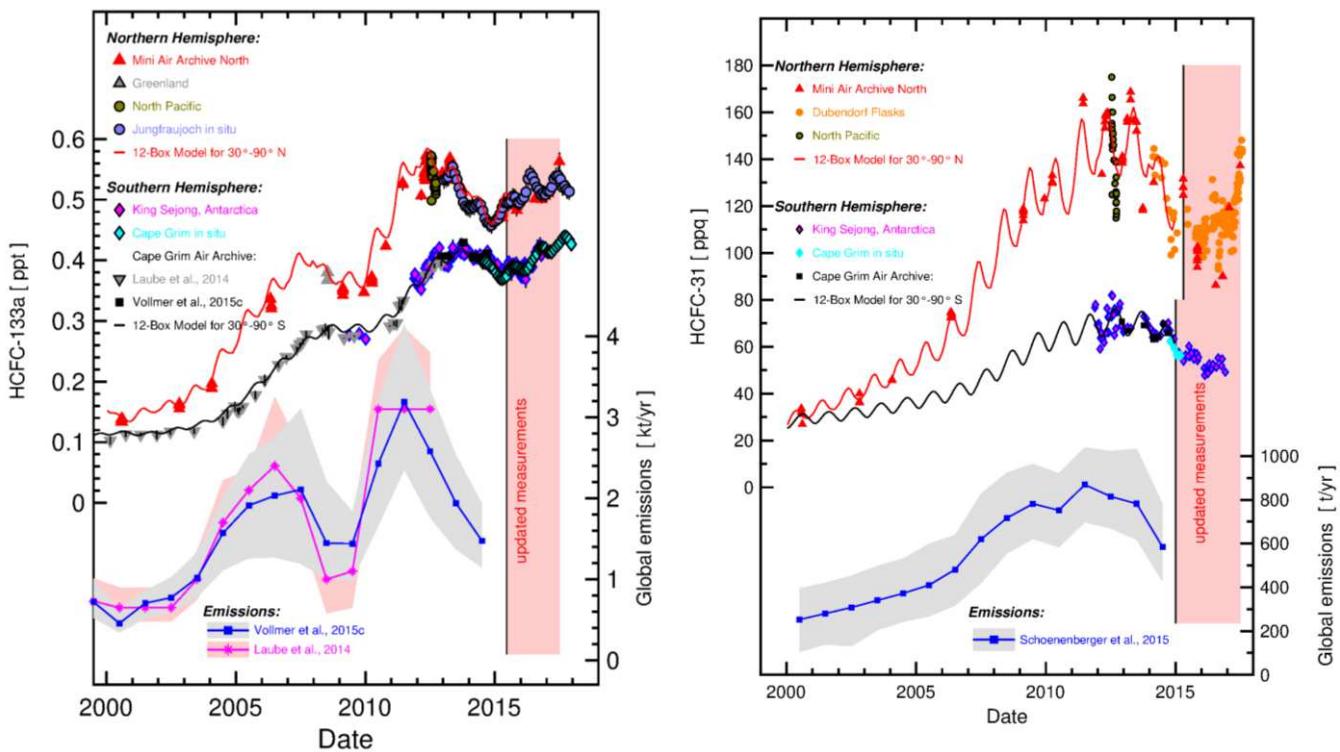


Abb. 22: Zeitreihen der Konzentration und der globalen Emissionen von HFCKW-133a (links, Vollmer et al., 2015c) und HFCKW-31 (rechts, Schoenenberger et al., 2015). Bei HFCKW-133a haben die atmosphärischen Konzentrationen in beiden Hemisphären generell zugenommen, die Anstiege wurden allerdings durch Reduktionen in den Emissionen unterbrochen. Die Graphik ist aus Vollmer et al., 2015c modifiziert übernommen und mit neuesten Messungen erweitert worden. Bei HFCKW-31 wurde für die paar Jahre nach der Publikation eine Stabilisierung in den Konzentrationen verzeichnet, dann aber im letzten Jahr wieder ein sehr starker Anstieg (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 Detektion durch ein Time-of-Flight (TOF) MS. Das neue Gerät (Ap-recon-1) ist mittlerweile fertiggebaut und wird im Labor der Empa evaluiert und getestet.

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 68.995 detektieren und somit von ähnlichen Massen (zum Beispiel vom Kohlenwasserstoff C_5H_9^+ , Masse 69.070) unterscheiden. Zudem kann das TOF-MS bei ähnlicher Empfindlichkeit einen ganzen Massenbereich gleichzeitig hochauflöst messen, während das Quadrupol-MS gleichzeitig nur etwa 10 Fragmente/Massen detektiert. Die TOF Daten entsprechen demnach

einem Fingerabdruck der gemessenen Luft und können auch zu späteren Zeiten analysiert werden.

Testmessungen mit dem neuen Gerät sind soweit positiv verlaufen, zeigen aber auch die erhöhten Ansprüche an das TOF-MS in dieser Anwendung. Parameter wie Massenstabilität, Signal-Rauschen Verhältnis, Messpräzision („repeatability“) und mögliche Nichtlinearitäten sind in dieser gaschromatischen Anwendung entscheidend. Einige dieser Parameter haben während dieser ersten Testphase noch nicht die Qualität des Medusa-GCMSs erreicht, allerdings werden weitere Verbesserungen vorgenommen, insbesondere auf der TOF-MS Seite, sodass eine ähnliche Qualität erwartet werden kann. Beispielsweise zeigen erste Tests ein nur ganz geringes nichtlineares Verhalten des Messgeräts.

Ein weiteres Thema ist die effiziente Prozessierung und Speicherung der grossen Datenmengen. Verschiedene Software Pakete werden angewendet, um die Massenspektren zu kalibrieren und die Integrationen der chromatographischen Peaks durchzuführen. Anpassungen an die Bedürfnisse des neuen Gerätes werden in Zusammenarbeit mit den Softwareherstellern vorgenommen.

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 2017 = 154 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 2017 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 2005–2016 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]	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17
CH-Fälle													10	9	10	8	12	9	14	18	12	11	11	10	10 (25%/75%)
PFKWs, SF₆, NF₃																									
CF₄	3.3	2.6	2.3	3.4	4.4	4.6	5.6	5.4	4.0	3.4	4.7	5.3													0.5 (-8/4)
C₂F₆ (F-116)	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1	1.1	2.8	2.5	2.2	-0.3	0.4	0.5	0.8	0.5	0.6	1.3	1.2	0.6 (-1/4)
C₃F₈ (F-218)	1.1	2.5	2.5	2.5	2.3	2.2	1.8	2.3	1.3	0.7	1.0	1.0					0.6	0.4	0.7	0.4	0.5	0.1	0	-0.4	-1.0 (-2/0)
c-C₄F₈ (F-318)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1					-0.6	-0.1	-0.2	0.2	0.2	0.5	0.1	0.3	0.7 (0/1)
SF₆	8.9	8.1	7.5	9.7	7.9	6.5	7.0	9.2	11	11	11	9.1	4.8	5.5	6.3	5.7	4.7	3.7	5.3	5.6	6.8	6.9	8.0	7.6	6.7 (2/11)
NF₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.5	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0										0.3	0.3	0.5	0.5 (0/11)
HFKWs:																									
F-125	70	80	89	92	92	98	103	110	110	115	117	114	53	48	52	61	62	63	62	65	68	85	92	101	101 (66/123)
F-134a	357	369	387	386	396	426	485	515	518	508	509	534	318	327	317	272	272	251	260	266	300	325	309	276	243 (223/377)
F-152a	18	14	25	17	1.2	1.1	1.1	1.0	0.7	0.6	0.5	53	57	54	50	40	37	35	33	34	34	33	31	33 (27/41)	
F-23	0.4	0.5	0.3	0.4	0.5	0.3	0.4	0.8	0.7	0.6	0.6	0.6					3.9	3.6	4.1	4.7	4.4	6.1	5.9	5.5	4.7 (-5/17)
F-32	14	17	19	20	22	24	27	32	34	38	40	41					17	16	16	16	19	23	27	28	31 (29/47)
F-143a	60	67	75	77	74	76	76	75	72	74	75	69					51	51	49	55	55	66	66	68	62 (45/86)
F-365mfc	2.3	2.9	2.7	3.5	2.7	2.7	3.1	4.0	5.1	6.0	6.6	6.4	6.5	8.7	9.7	7.5	6.5	7.9	10.6	10.6	11.7	11.4	11.6	8.5	6.0 (-10/8)
F-245fa	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0					6.5	5.6	3	2.1	3.9	4.4	4.5	5.6	6.9 9.1 9.2 10.4 (9/14)
F-227ea	1.4	1.3	0.9	1.5	1.3	0.9	1.2	0.7	0.8	1.0	1.1	1.4	1.8	1.9	2.3	2.2	2	1.9	2.3	2.9	3.3	3.4	3	3.1	3.4 (1/6)
F-236fa	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5					0	0.1	0.1	0.3	0.3	0.2	0.2	0.4	0.9 (0/2)
F-43-10mee	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.7	0.5	0.4	0.4	0.4	0.6	0.9								2.0	1.2	0.9	1.1	2.3 (0/6)	
FCKW																									
F-11													115	115	114	125	124	111	76	77	70	59	53	52	56 (3/84)
F-12													207	184	140	150	137	138	75	48	18	25	35	32	13 (-41/63)
F-113																	-0.2	-0.3	-0.2	0.2	1.6	1	0.7	-0.3	-0.1 (-1/5)
F-114																	1.3	1.6	1.5	0.9	0.6	0.8	1.2	1.3	1.0 (-2/2)
F-115																									
Br-haltige/Ers.																									
Halon-1301													-1	-1.6	-2.6	0	-0.7	-0.4	0	-0.4	-0.5	0.4	1	1.2	-0.2 (-2/2)
Halon-1211													4.8	3.6	3.7	3.7	3.9	4	3.5	3.1	3.5	3.4	3.8	4.1	4.8 (3/5)
Methylbromid													8.3	7.3	4.7	2.7	3.4	2.9	4.7	4.3	4.9	1.4	0.5	2.1	7.9 (3/9)
SO₂F₂																	0.4	-0.1	0.6	0.9	1.1	0.4	-0.1	-1.0 (-2/3)	
HFCKW																									
F-22													6	3.6	3.4	3.2	2.5	2.2	1.6	1.3	69	37	55	54	70 (30/118)
F-124													58	52	33	31	26	26	16	11	11	11	14	14	1.0 (0/1)
F-141b													80	64	75	60	35	71	53	67	23	24	24	25	31 (21/41)
Lösemittel																									
Trichlorethan													22	23	19	13	12	9.3	9.5	7.5	5.6	4.1	4.9	6.3	6.8 (4/8)
Chloroform													56	81	93	86	74	65	72	65	69	65	74	73	78 (61/100)
Methylenchlorid													585	618	632	487	321	297	307	258	229	253	309	351	409 (281/454)
Trichlorethen													159	182	147	60	32	48	55	42	31	31	28	18	13 (10/17)
Tetrachlorethen													191	369	383	330	143	170	168	146	100	110	144	135	75 (51/126)

Tab. 2: Zusammenstellung der Emissionsabschätzungen [t/Jahr] des Inventars (Swiss Greenhouse Gas Inventories 2005 bis 2016) und aus Daten vom Jungfraujoch (2004-2017). Die tabellierten 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 2017 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 HFKW, SF₆ und PFKW aufgezeigt. Dabei werden für die wichtigsten HFKW die abgeschätzten Emissionen mit denjenigen des Schweizer Inventars des Jahres 2016 verglichen (Submission April 2018: <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.

HFKW-125, -32 und -143a finden vor allem als Mischungen in Kühlanlagen und stationären Klimaanlagen 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 70 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 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 sind in den letzten beiden Jahren abnehmend. Dagegen hat bei den Abschätzungen im Inventar immer noch eine kleine Zunahme stattgefunden. Das Verhältnis des Unterschiedes ist jedoch bei ca. 30% eingeräumt stabil geblieben in den letzten Jahren.

Die vom Jungfraujoch abgeschätzten Schweizer Emissionen von HFKW-152a zeigen in den letzten Jahren eine fallende Tendenz und liegen bei ca. 30 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 HFKW mit der höchsten Konzentration hat sich in den letzten Jahren parallel zu den Abschätzungen im Inventar stabilisiert (Abb. 26). Die Differenz beträgt ca. 25 % oder 350 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 eine Differenz von weniger als 1 %.

In Abb. 28 sind HFKW 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 ca. 3 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 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 (PFWK 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. 8 t wurden 2016 für das vor allem in elektrischen Umschaltanlagen eingesetzte SF₆ gefunden. Für die PFWK, welche vor allem in der Elektronik-industrie eingesetzt werden, stimmen die vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen von einigen Tonnen/Jahr sehr gut mit den Inventarwerten überein.

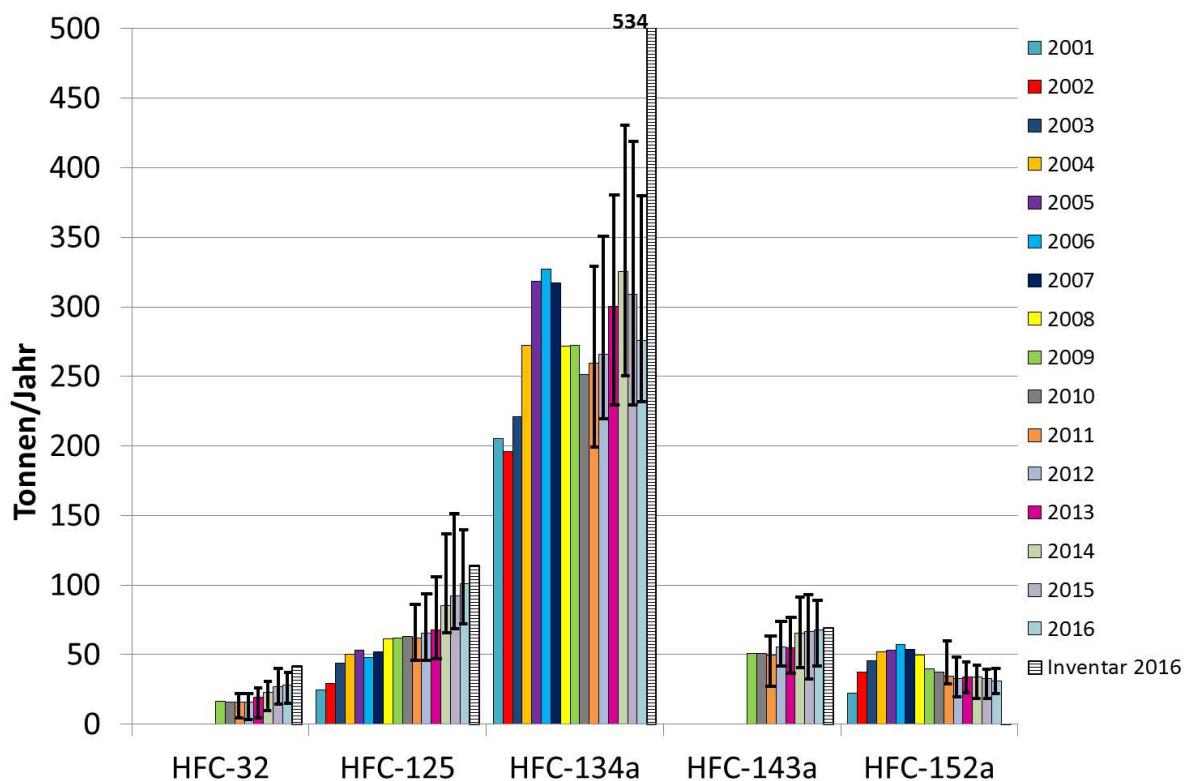


Abb. 24: Mit Messungen auf dem Jungfraujoch abgeschätzte Schweizer Emissionen von verschiedenen HFKW (als arithmetisches Mittel über 3 Jahre). Zusätzlich sind ab 2011 die 25%/75%-Quartile angegeben und die im Inventar für 2016 abgeschätzten Emissionen gezeigt.

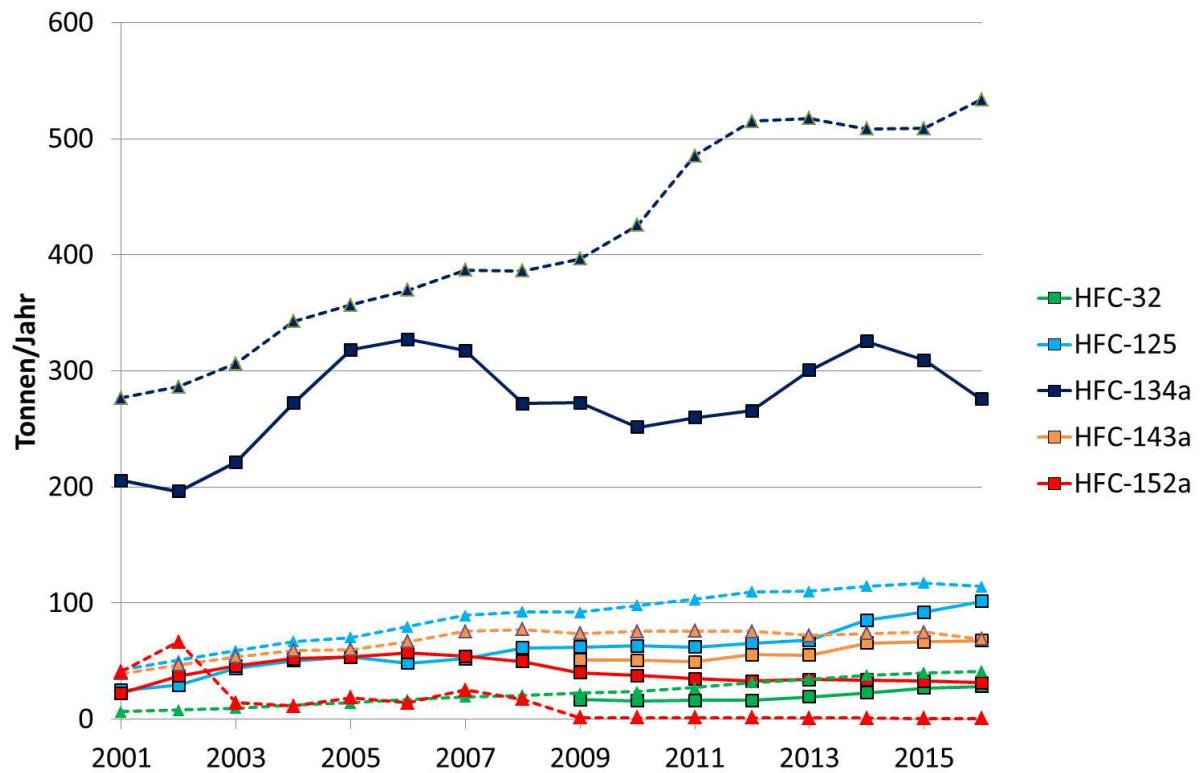


Abb. 25: Vergleich der mit Messungen am Jungfraujoch abgeschätzten schweizerischen HFKW-Emissionen (durchgezogene Linie, quadratische Markierung; arithmetisches Mittel über 3 Jahre) mit dem Inventar (unterbrochene Linie, dreieckige Markierung).

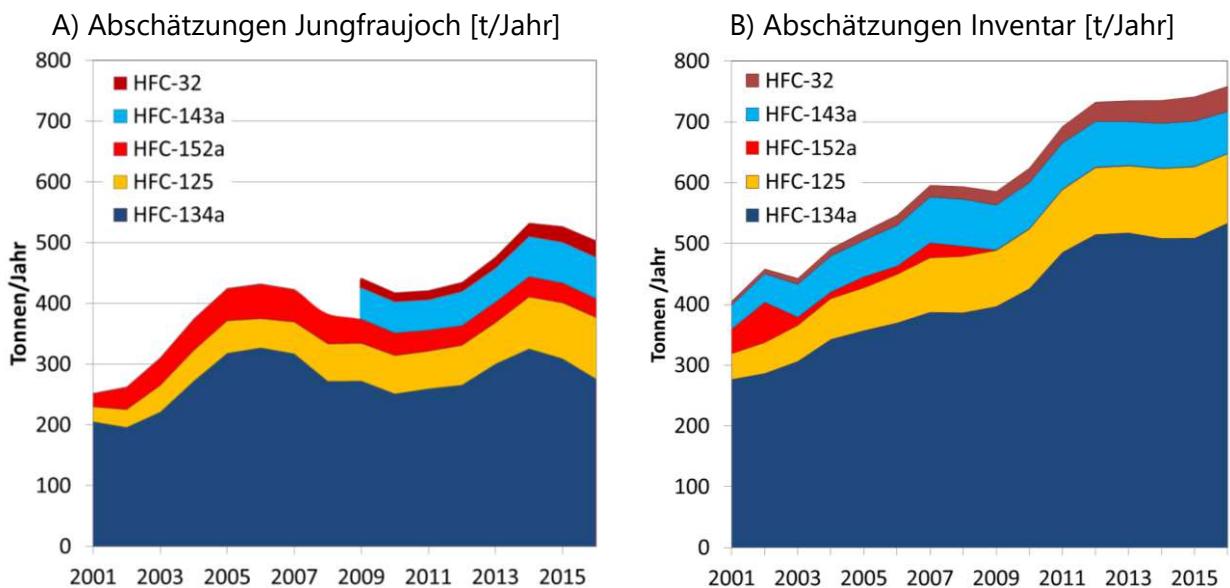


Abb. 26: Vergleich der mit Messungen am Jungfraujoch abgeschätzten schweizerischen HFKW-Emissionen (A) (arithmetisches Mittel über 3 Jahre) mit den Zahlen des Inventars (B)

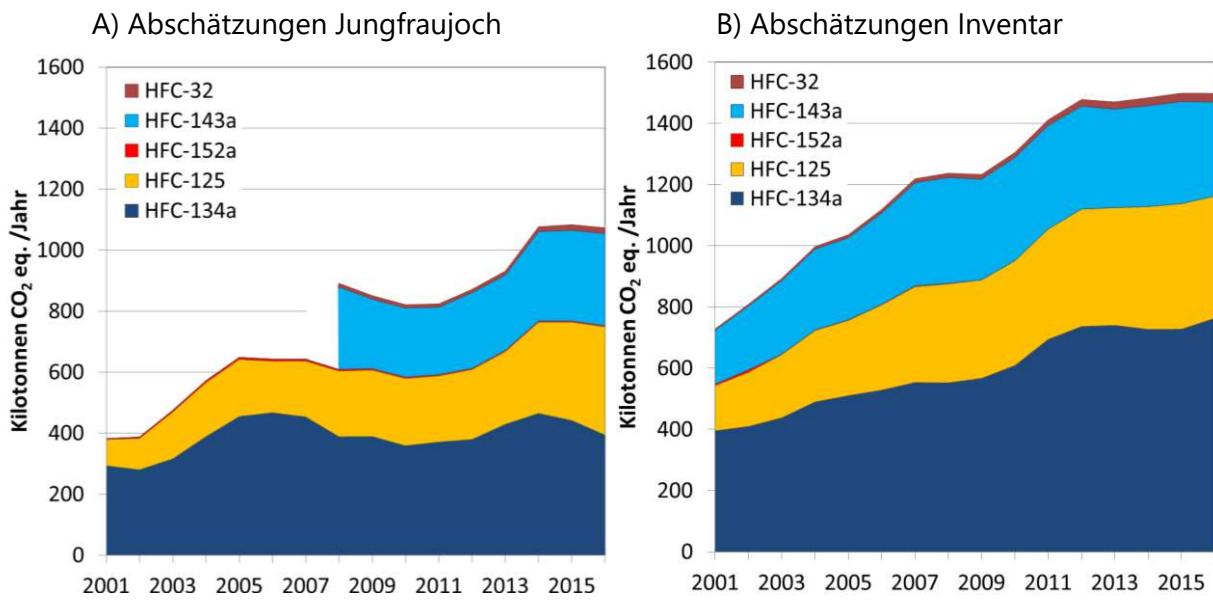


Abb. 27: Vergleich der mit Messungen am Jungfraujoch abgeschätzten schweizerischen HFKW-Emissionen (auf CO₂-Äquivalente bezogen, Referenz: 100 Jahre, GWPs aus IPCC 2014), arithmetisches Mittel über 3 Jahre A) mit den Zahlen des Inventars (B).

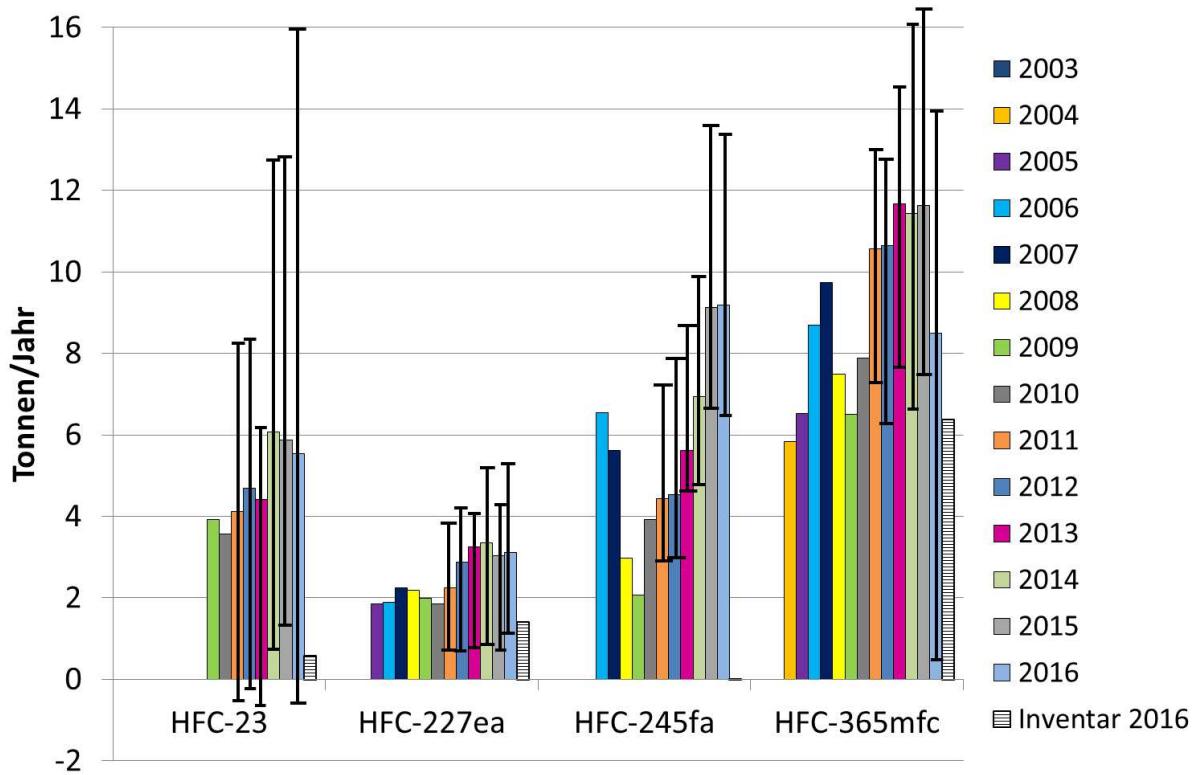


Abb. 28: Mit Messungen auf dem Jungfraujoch abgeschätzte Schweizer Emissionen von verschiedenen HFKW (als arithmetisches Mittel über 3 Jahre). Zusätzlich sind ab 2011 die 25%/75%-Quartile angegeben und die im Inventar für 2016 abgeschätzten Emissionen gezeigt.

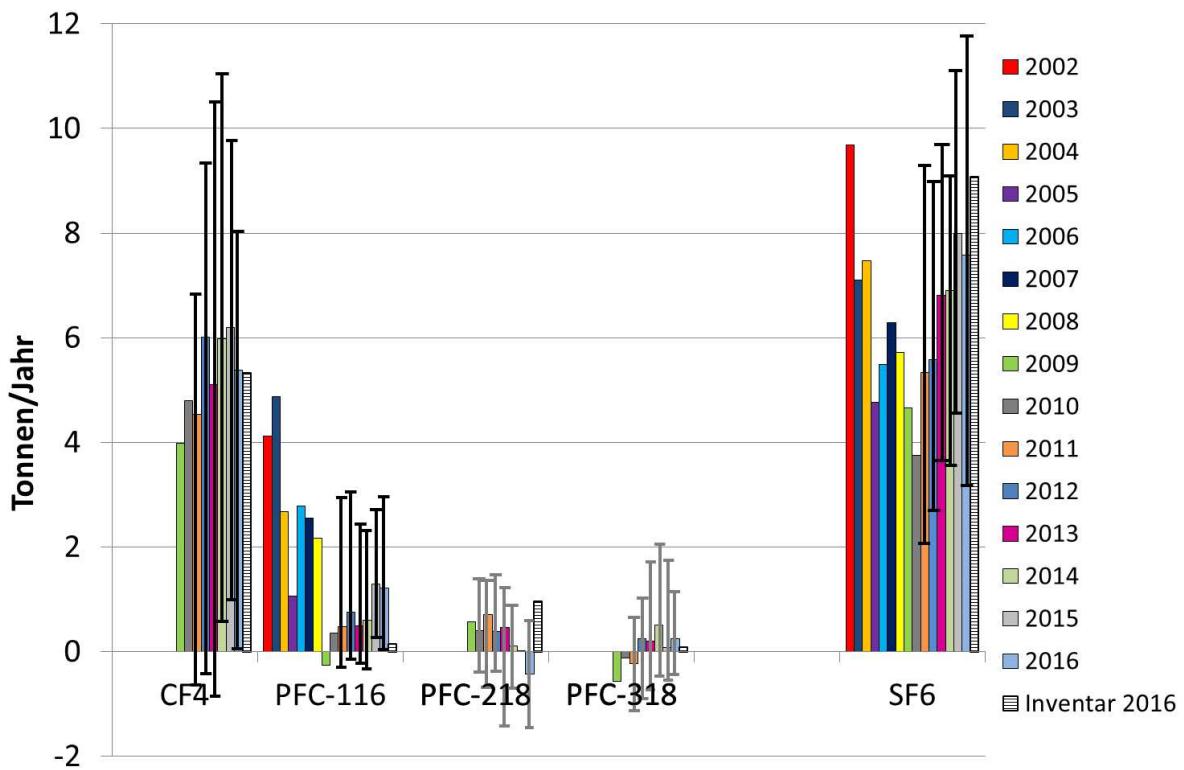


Abb. 29: Mit Messungen auf dem Jungfraujoch abgeschätzte Schweizer Emissionen von verschiedenen perfluorierten Verbindungen (als arithmetisches Mittel über 3 Jahre). Zusätzlich sind ab 2011 die 25%/75%-Quartile angegeben und die im Inventar für 2016 abgeschätzten Emissionen gezeigt.

4.1.2 Ozonzerstörende, im Montreal-Protokoll reglementierte Verbindungen

Bis zum Verbot ihres Verbrauchs im Montreal-Protokoll waren FCKW-11 und FCKW-12 die am meisten eingesetzten FCKW. 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 betragen in den letzten Jahren noch ungefähr 5 t oder weniger.

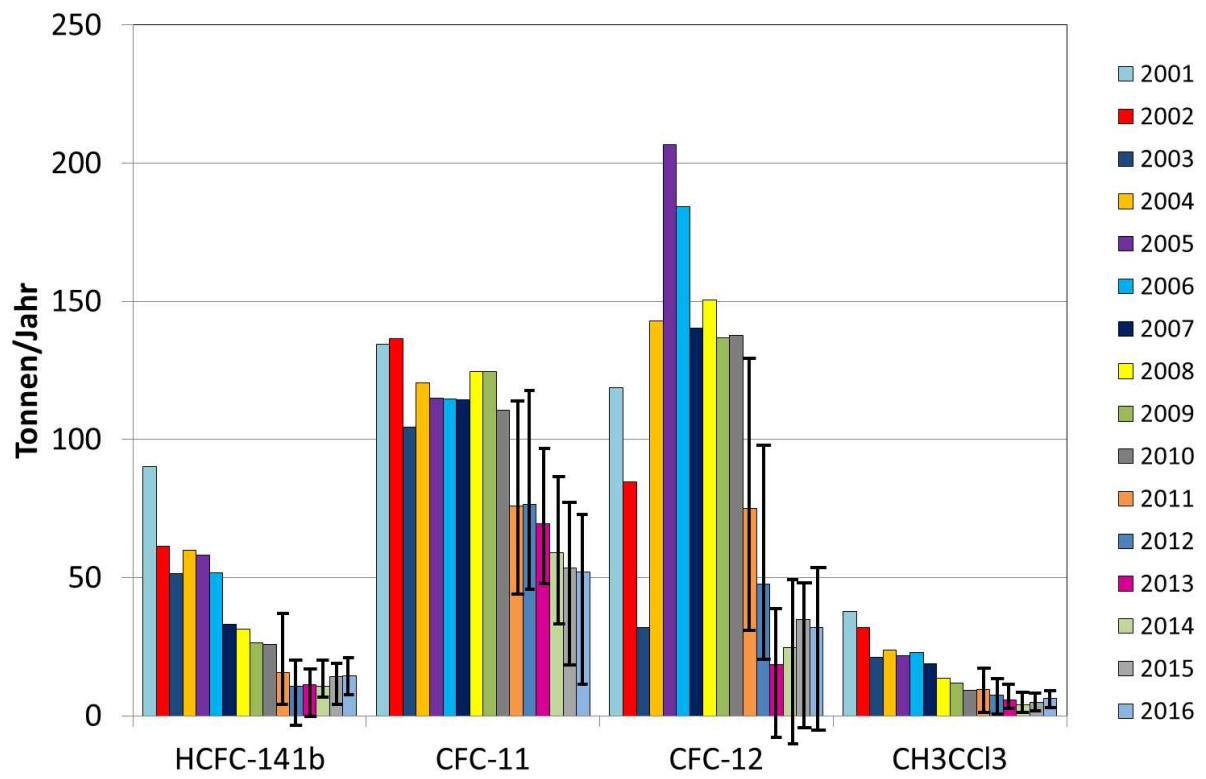


Abb. 30: Mit Messungen auf dem Jungfraujoch abgeschätzte Schweizer Emissionen von ozonzerstörenden chlorinierten Substanzen, welche durch das Montreal-Protokoll reguliert sind (als arithmetisches Mittel über 3 Jahre). Zusätzlich sind ab 2011 die 25%/75%-Quartile angegeben.

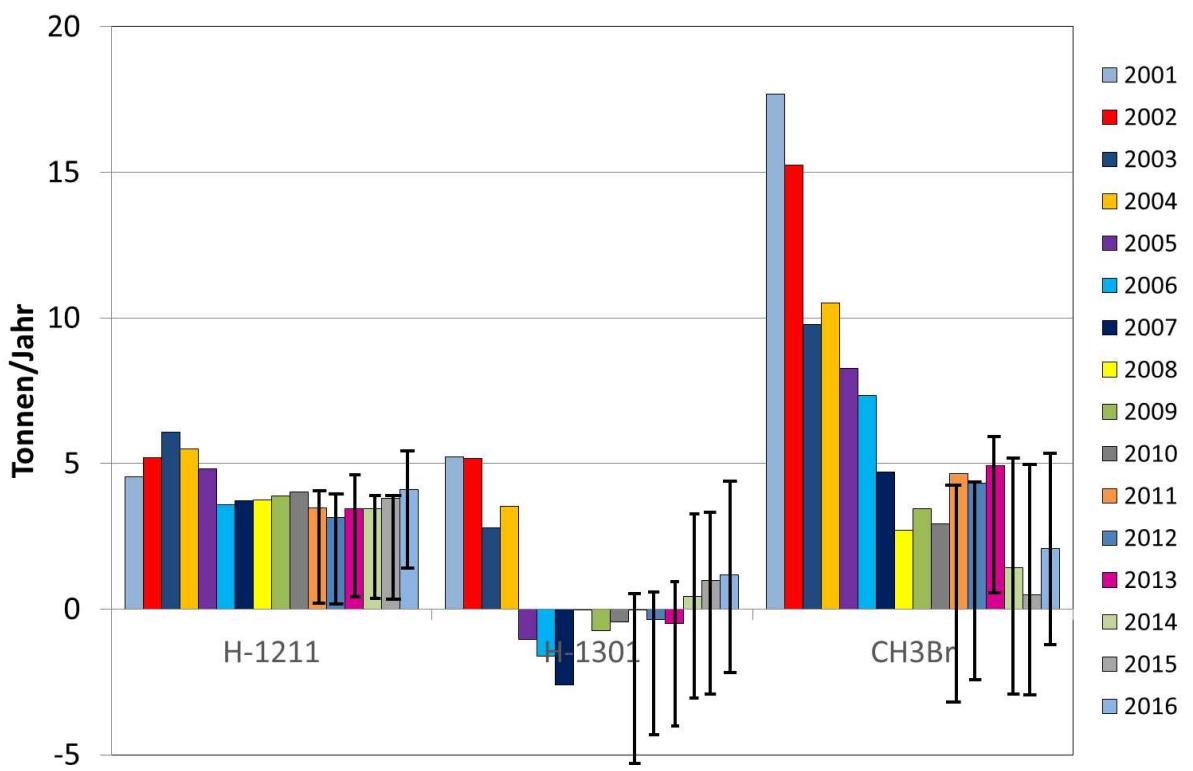


Abb. 31: Mit Messungen auf dem Jungfraujoch abgeschätzte Schweizer Emissionen von ozonzerstörenden brominierten Substanzen, welche durch das Montreal-Protokoll reguliert sind (als arithmetisches Mittel über 3 Jahre). Zusätzlich sind ab 2011 die 25%/75%-Quartile angegeben.

4.1.3 Chlorierte Lösemittel

Die abgeschätzten Schweizer Emissionen der chlorierten Lösemittel sind langfristig am Sinken (Abb. 32). In den letzten Jahren hat jedoch eine Stabilisierung auf tieferem Niveau stattgefunden oder es kann wie im Fall von Methylenchlorid (CH_2Cl_2) sogar ein kleiner Wiederanstieg gesehen werden. Methylenchlorid (CH_2Cl_2) weist auch die höchsten Emissionen auf, gefolgt von Perchlorethen (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.

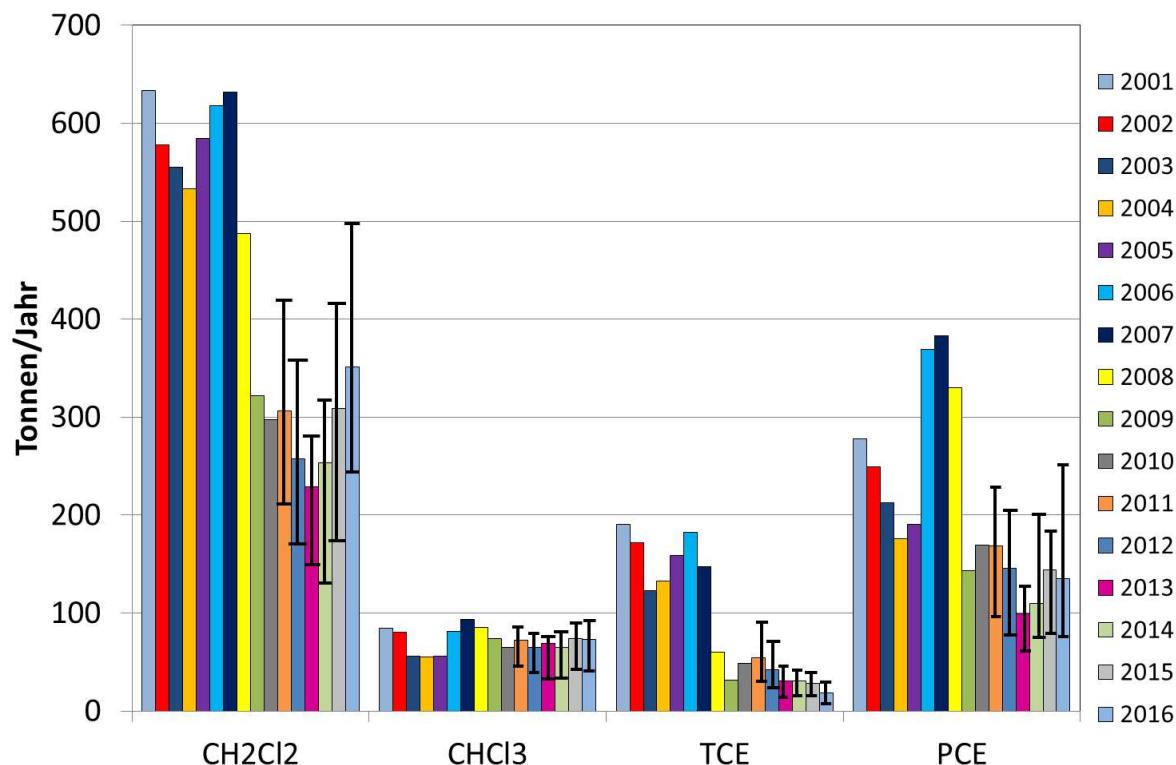


Abb. 32: Mit Messungen auf dem Jungfraujoch abgeschätzte Schweizer Emissionen von chlorierten Lösemitteln (als arithmetisches Mittel über 3 Jahre). Zusätzlich sind ab 2011 die 25%/75%-Quartile angegeben.

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 Treibhauspotentialen (Global Warming Potentials, GWPs) aus dem Fourth Assessment Report verrechnet. Während die im Kyoto-Protokoll aufgeführten fluorinierten Gase 2016 einen relativen Anteil von 64 % erreichen, sind die bereits im Montreal-Protokoll verbotenen chlorierten und bromierten Substanzen immer noch für ca. 36 % zuständig. Der grösste Anteil bei den HFKW 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.

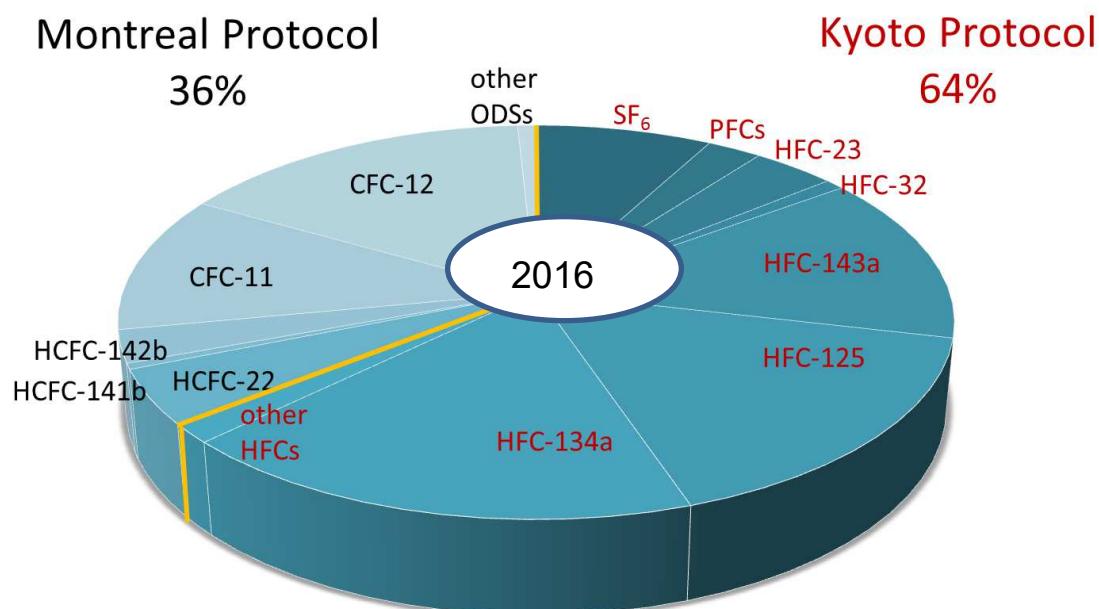


Abb. 33: Summe der klimarelevanten Schweizer Emissionen in 2016 (als CO₂-Äquivalente) von halogenierten Verbindungen, welche entweder im Montreal-Protokoll oder im Kyoto-Protokoll aufgeführt werden.

4.2 Abschätzung von europäischen Quellen

4.2.1 Methode zur Bestimmung der europäischen Quellgebiete

Die hier verwendete Methode zur räumlichen Zuordnung der europäischen Quellen wurde erstmals im Projekt HALCLIM-5 verwendet. Sie basiert auf Rückwärtssimulationen mit dem Lagrange'schen Partikeldispersionsmodell (LPDM) FLEXPART, das neben dem advektiven auch den turbulenten und konvektiven Transport berücksichtigt. Das Modell wird mit Windfeldern des Europäischen Zentrums für Mittelfristvorhersage (ECMWF) angetrieben. Das Modell berechnet sogenannte *Footprints* des Kontakts der gemessenen Luftmassen mit der Erdoberfläche. Diese Footprints werden anschliessend mit den gemessenen Konzentrationen durch ein Verfahren verknüpft, das als Trajektorienstatistik bezeichnet wird und qualitative Karten der Herkunft der Spurengase liefert. 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. Details zur Methode und zur Definition der Footprints sind in Brunner et al. (2013) beschrieben.

Im Wesentlichen erfolgt die Berechnung der Karten 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 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. Die Methode kann außerdem iteriert werden, indem die Footprints $(\tau_{ij}/\rho_{ij})_k$ mit der Verteilung (Q_{ij}) aus der vorangegangenen Iteration gewichtet werden (Stohl et al., Atmos. Environ., 1996). Damit wird berücksichtigt, dass nur der Aufenthalt der Luftmassen über Gebieten, in denen tatsächlich Emissionen stattfinden, zu den gemessenen Konzentrationen beiträgt. In unserem Fall wird nur ein Iterationsschritt durchgeführt.

4.2.2 Abschätzung europäischer Quellgebiete

Die abgeschätzten Quellregionen sind für die Jahre 2001 bis 2017 in den Abb. 34 bis 39 als 3- bzw. 4-Jahresmittel dargestellt für die Jahre 2001-2004, 2005-2008, 2009-2011, 2012-2014, und 2015-2017. Resultate für die erst seit der Einführung der Medusa in 2008 gemessenen Substanzen sind in den Abb. 37-39 für die 3-Jahresmittel 2009-2011, 2012-2014, und 2015-2017 dargestellt. Für sämtliche Karten wurden sowohl Messungen vom Jungfraujoch als auch von Mace Head verwendet. Einzige Ausnahme ist die Substanz CH₃Br, bei der die Daten von Mace Head nicht verwendet werden können, da sie durch natürliche lokale Quellen aus dem Meer kontaminiert sind.

Wie bereits in den letzten Berichten erwähnt, dürften die hohen Werte entlang der nördlichen Atlantikküste Frankreichs und der Niederlande (zu sehen etwa bei HFKW-134a) ein Artefakt der Methode sein, da die Station Mace Head Emissionen aus diesen Regionen 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 oft 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 ihre Langzeit-Entwicklung. Bei HFKW-134a zeigt sich über die 16 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, während Emissionen von der iberischen Halbinsel eher rückläufig waren.

HFKW-125, welches vor allem in Kühlmisschungen eingesetzt wird, zeigt eine ähnliche Verteilung wie HFKW-134a, hat über die Jahre aber stark zugenommen und scheint nun auch vermehrt in Osteuropa zum Einsatz zu kommen. Emissionen des Schäumungsmittels HFKW-152a sind nördlich der Alpen nach 2008 weitgehend verschwunden, konzentrierten sich danach auf Norditalien, und sind dort seit 2015 ebenfalls praktisch verschwunden. Die als Ersatz für das verbotene HFCKW-141b zur Schaumstoffherstellung eingesetzten HFKW-245fa und HFKW-365mfc zeigen eine recht unterschiedliche räumliche Verteilung. Die Emissionen von HFKW-245fa konzentrierten sich vor allem auf Norditalien, wobei in den letzten 3 Jahren erhöhte Emissionen auch nördlich der Alpen (Nordfrankreich bis Westdeutschland) zu finden sind. Im Unterschied zu HFKW-245fa scheinen die bedeutendsten Quellen von HFKW-365mfc in Frankreich, Grossbritannien und eventuell den Benelux-Ländern zu liegen. 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 Jahren 2012-2017 eher grösser waren als zuvor.

Die Emissionen des in Europa seit 2003 verbotenen HFCKW-141b sind nach 2004 sehr stark zurückgegangen, was auf eine relativ gute Einhaltung des Montreal-Protokolls in Europa hinweist. Einzig in Grossbritannien scheinen bis heute geringe Quellen vorhanden zu sein.

Ebenfalls massiv abgenommen haben in Europa die Quellen des im Montreal-Protokoll in den Industrieländern verbotenen CH₃Br (Abb. 36), 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 Jungfraujoch aber praktisch keine Verschmutzungereignisse mehr registriert. Natürliche Emissionen aus dem Mittelmeer sind gegenüber den früheren Emissionen aus der Landwirtschaft offensichtlich vernachlässigbar.

Bei den nicht verbotenen aber auch potentiell ozonabbauenden chlorierten Lösungsmitteln CH₂Cl₂ und C₂Cl₄ (Abb. 35) zeigt sich über die Jahre ein deutlicher Rückgang der gesamt-europäischen Emissionen. Bei CH₂Cl₂ stammen die verbleibenden Emissionen hauptsächlich aus Norditalien und Grossbritannien, während bei C₂Cl₄ ein deutlicher Rückgang in den Ländern nördlich der Alpen und in Spanien mit relativ stabilen italienischen Emissionen kontrastiert. In den letzten 3 Jahren waren aber auch die Emissionen in Italien stark rückläufig.

In den Abb. 37 bis 39 sind für die Jahre 2009-2011, 2012-2014 und 2015-2017 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 zeigten bis 2014 eine relative ähnliche Verteilung wie die Substanzen HFKW-125 und HFKW-134a. Seit 2015 sind Emissionen nördlich der Alpen jedoch fast vollständig verschwunden (HFKW-32) oder stark zurückgegangen (HFKW-143a).

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 (Keller et al., 2011). Die Grösse dieser Quelle scheint in den letzten Jahren deutlich abgenommen zu haben, wie auch von Simmons et al. (2018) festgestellt wurde.

Für das äusserst langlebige und klimaschädliche SF₆, mit Emissionen aus elektrischen Hochspannungsschaltanlagen und der Metallherstellung, zeigen sich mit Abstand die grössten Quellen in Deutschland, gelegentlich auch in Norditalien. In Deutschland scheinen die Emissionen über die Jahre zugenommen zu haben.

Potentielle Quellen für das ebenfalls sehr langlebige CF₄ sind die Aluminiumherstellung, die Elektroindustrie und möglicherweise die Produktion von HFCKW-22. Für Europa scheint die Herstellung von HFCKW-22 dominant zu sein, da CF₄ der gleichen Quellregion wie HFKW-23 zugewiesen wird und die meisten Verschmutzungereignisse 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 3 Jahren sind die Emissionen von FCKW-12 fast vollständig verschwunden, während es von FCKW-11 noch immer nicht vernachlässige Emissionen gibt. Halon-1211, welches nur noch in Ausnahmefällen zugelassen ist (z.B. als Lösungsmittel in Flugzeugen), scheint überwiegend in Italien und

Grossbritannien emittiert worden zu sein, wobei die Emissionen in Grossbritannien nach 2015 verschwunden und diejenigen in Italien deutlich zurückgegangen sind.

Bei SO₂F₂, welches in gewissen Anwendungsbereichen als Ersatz von CH₃Br eingesetzt wird, sind die Emissionen auf wenige, zeitlich stark begrenzte Ereignisse konzentriert, die bisher vor allem in Deutschland, Italien und Spanien auftraten.

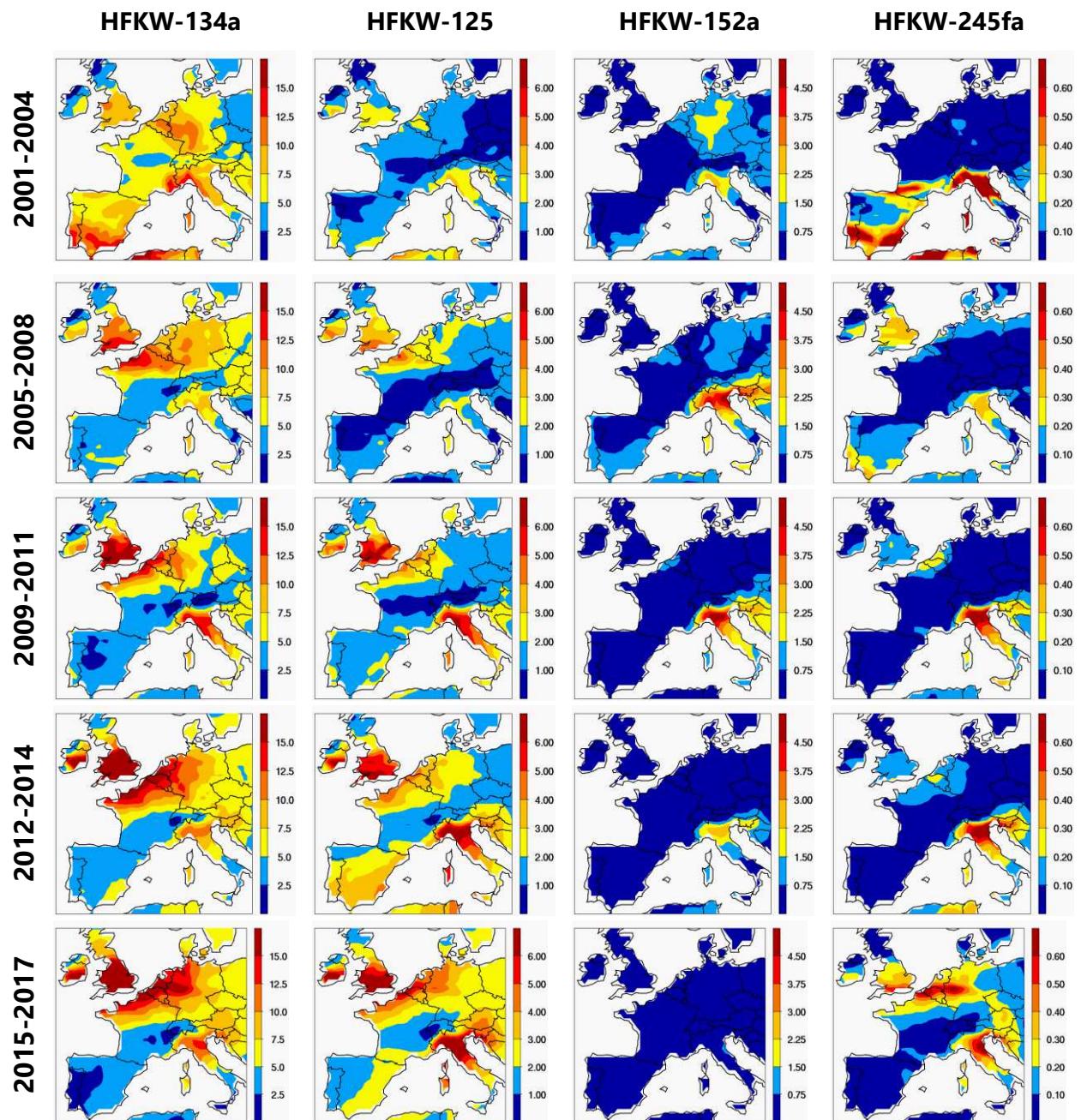


Abb. 34: Potentielle europäische Quellregionen von HFKW-134a, -125, -152a, und -245fa. Die Werte bezeichnen Emissionsraten in Einheiten von $\text{kg km}^{-2} \text{ Jahr}^{-1}$. Die Bilder dienen zur qualitativen Darstellung potentieller Quellregionen. Die Unsicherheiten dieser Schätzungen nehmen mit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

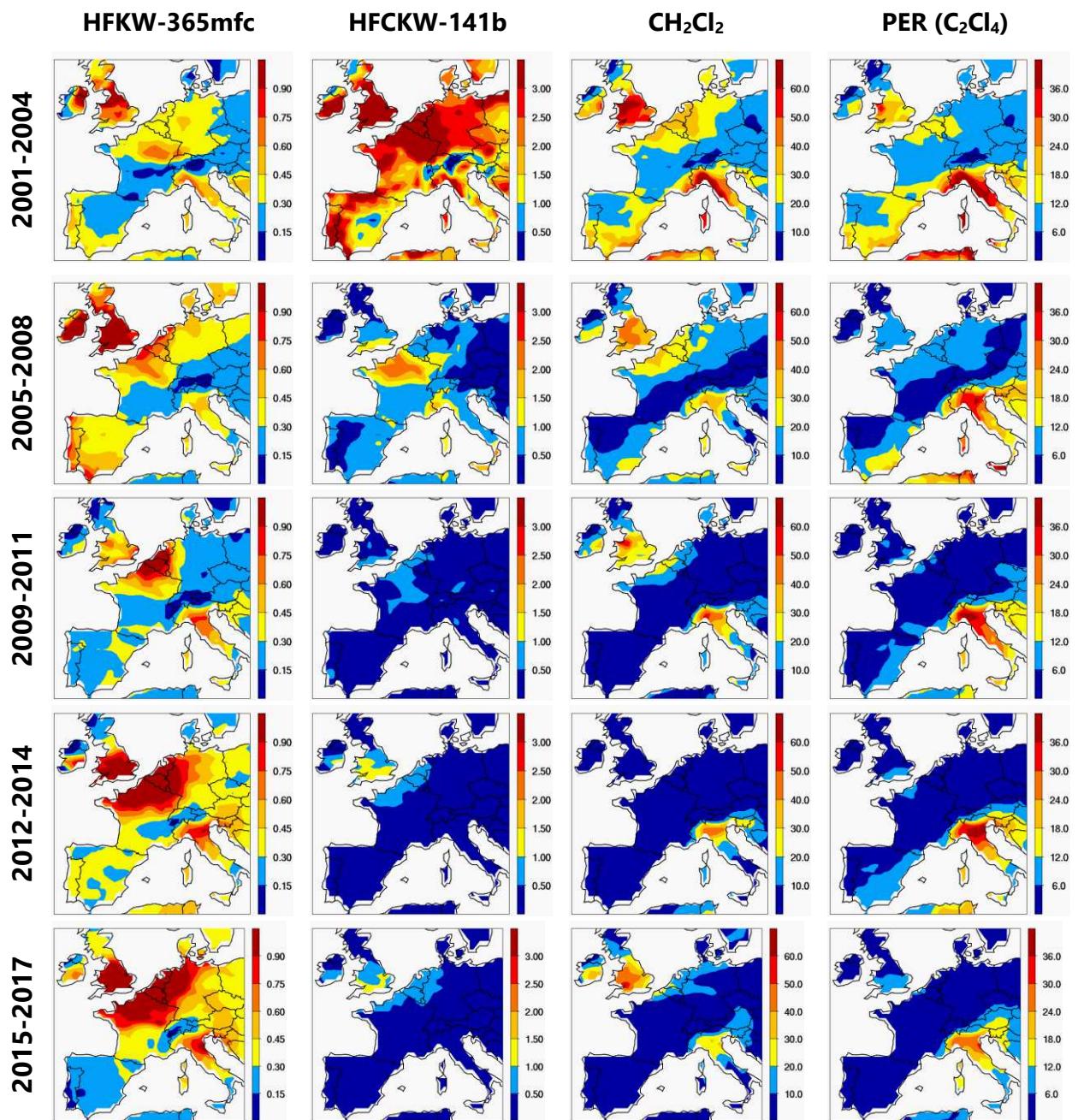


Abb. 35: Analog zu Abb. 34 aber für HFKW-365mfc, HFCKW-141b, sowie die Lösemittel CH_2Cl_2 und C_2Cl_4 .

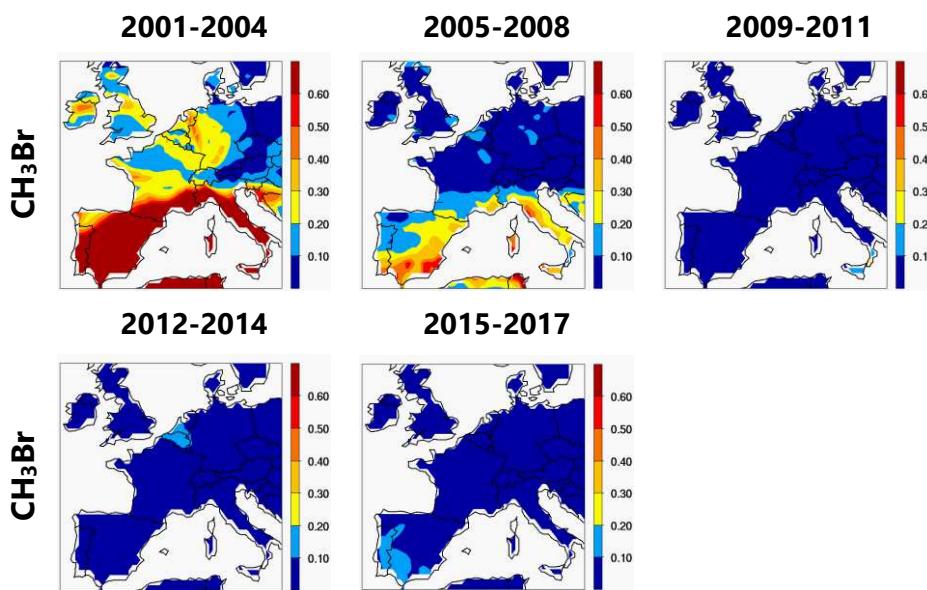


Abb. 36: Analog zu Abb. 34 aber für Methylbromid (CH_3Br). Die Werte bezeichnen Emissionsraten in Einheiten von $\text{kg km}^{-2} \text{ Jahr}^{-1}$.

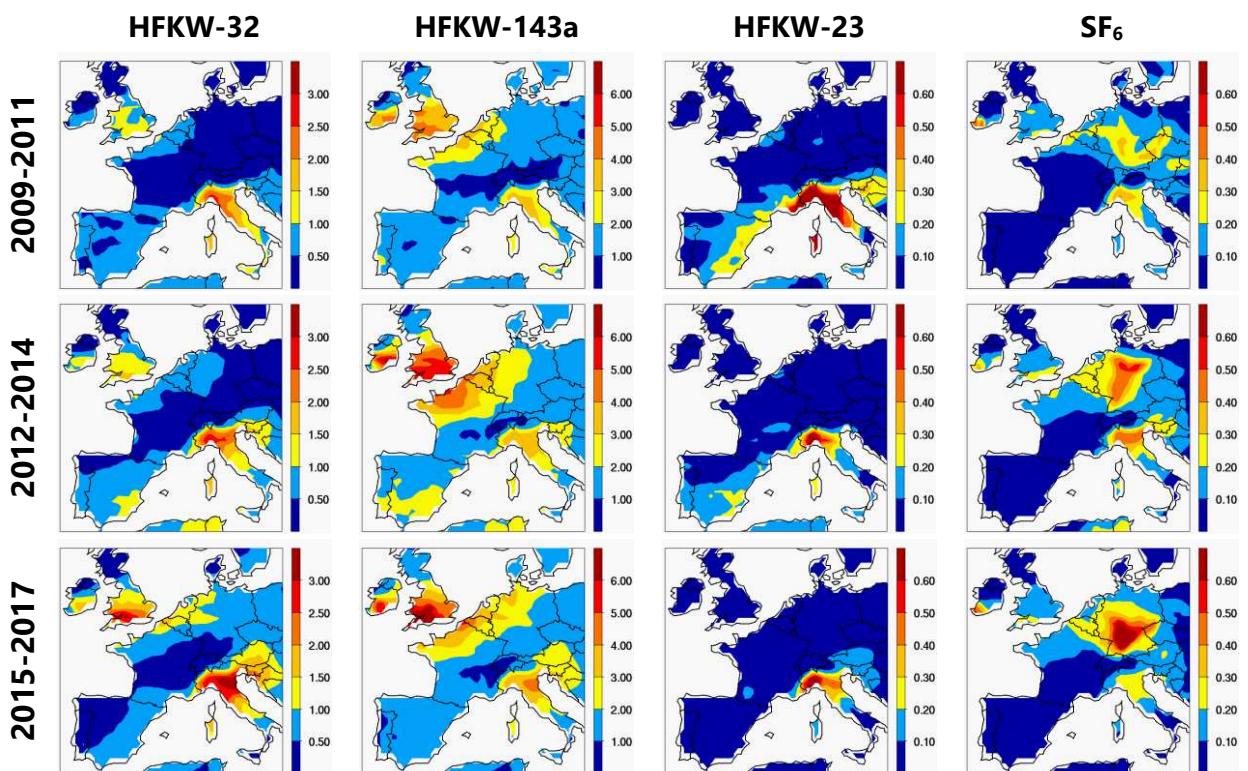


Abb. 37: Analog zu Abb. 34 aber für wichtige ab 2008 entweder neu gemessenen Substanzen oder solche, bei welchen die Messgenauigkeit ab 2008 verbessert werden konnte. Die Werte bezeichnen Emissionsraten in Einheiten von $\text{kg km}^{-2} \text{ Jahr}^{-1}$.

5 Zusätzliche Treibhausgas – Messungen

5.1 Kontinuierliche Messungen von Kohlendioxid (CO_2), Methan (CH_4) und Lachgas (N_2O)

Nebst den halogenierten Verbindungen werden auf dem Jungfraujoch auch Kohlendioxid (CO_2), Methan (CH_4) und Lachgas (N_2O) gemessen (Abb. 38). Kontinuierliche CO_2 -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 parallel dazu ein Infrarotspektrometer („Cavity Ringdown Spectrometer“; CRDS) installiert, welches Messungen von CO_2 und CH_4 mit einem Gerät erlaubt. 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 CO_2 -Zeitreihen der Uni Bern und der Empa hat erlaubt, die CO_2 -Messungen mit dem schnellen und präzisen CRDS Instrument fortzusetzen, ohne die Homogenität der langjährigen Zeitreihe zu gefährden.

Für CH_4 und N_2O wurden die Messungen ab 2005 quasi-kontinuierlich mit einem Gas-Chromatographen (GC-FID/ECD) und einer Zeitauflösung von 30 min durchgeführt. Mit der Installation des CRDS Spektrometers zur kombinierten Messung von CH_4 und CO_2 im Dezember 2009 wurden zusätzlich CH_4 -Messungen im Sekundentakt und sehr guter Präzision möglich. Aufgrund der besseren Qualität der CH_4 -Messungen mit Infrarotspektrometrie werden seit Januar 2010 diese Daten als die primäre CH_4 -Datenreihe verwendet. Die CH_4 -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 N_2O 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 Gas-Chromatographie 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 N_2O Messung mit dem Laserspektrometer als primäre N_2O -Datenreihe verwendet und Messungen mit dem GC-ECD wurden im Sommer 2016 eingestellt.

Die in Abb. 38 dargestellten CO_2 - und CH_4 -Daten beziehen sich auf die GAW-Kalibrationsskalen (WMO X2007 für CO_2 bzw. WMO X2004A für CH_4). Für N_2O 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.

Die Daten der von der Empa betriebenen Messungen werden monatlich an der Empa prozessiert. Um eine bestmögliche Vergleichbarkeit der Daten verschiedener Stationen zu erreichen, werden die Rohdaten der CO₂, CH₄, N₂O und CO-Messungen täglich auch 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.

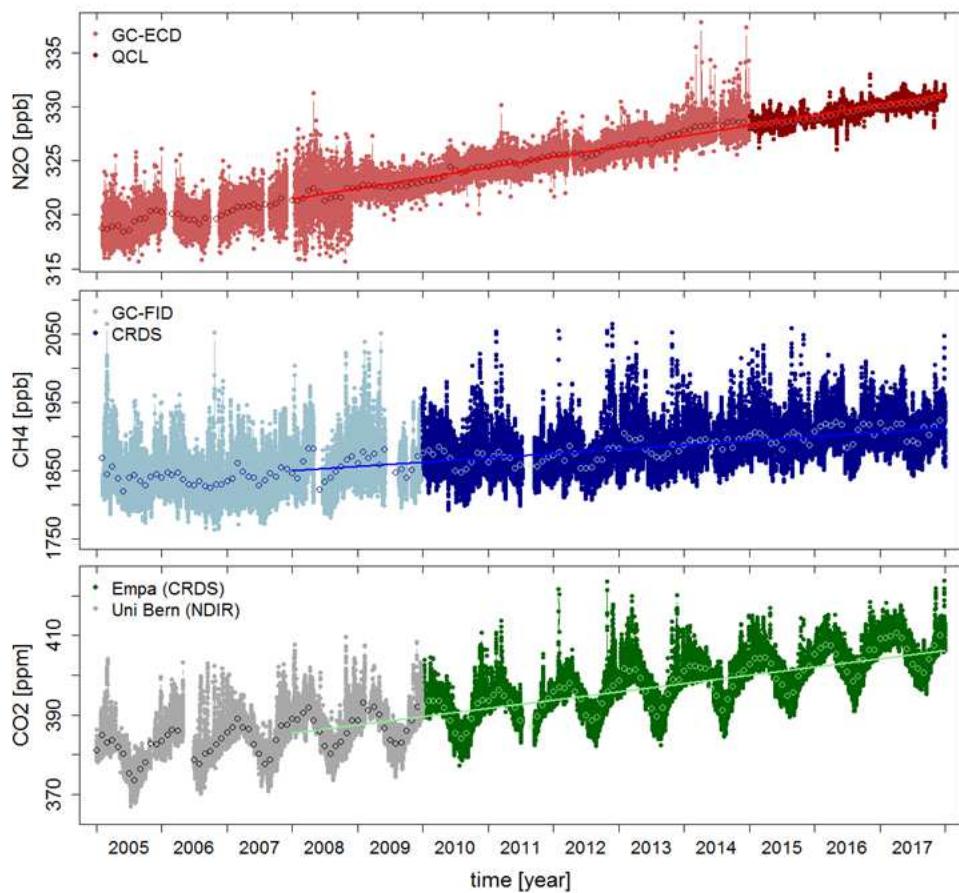


Abb. 38: Zeitreihe der Stundenmittelwerte von CO₂, CH₄, und N₂O auf dem Jungfraujoch. Offene Symbole stellen die Monatsmittel dar. Die Trendlinien illustrieren die mittleren Trends über die letzten 10 Jahre. Für CO₂ wurden die Messungen der Universität Bern im Januar 2010 durch Messungen der Empa ergänzt. Für CH₄ wurde ein Wechsel der Messtechnik im Januar 2010 vorgenommen, für N₂O im Januar 2015. Die CO₂-Messungen der Universität Bern sind weiterhin operationell. Die ursprünglichen CH₄- und N₂O-Messungen wurden zur Qualitätskontrolle bis Sommer 2016 weitergeführt.

Die gemessenen Konzentrationen in 2017 bestätigen den anhaltenden positiven Trend aller drei Treibhausgase. 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 über die letzten 10 Jahre (2008 – 2017) beträgt 2.08 ppm/Jahr und ist damit leicht geringer als der global gemittelte Trend der letzten 10 Jahre (2.21 ppm/Jahr; WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2017; siehe:

<https://public.wmo.int/en/resources/library/wmo-greenhouse-gas-bulletin>). 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 eher geringen Einfluss von El Nino auf die Messungen auf dem Jungfraujoch schliessen lässt.

Nach einer globalen Stagnation der CH₄-Konzentrationen zu Beginn der 21. Jahrhunderts (circa 2000 bis 2006) werden in den letzten Jahren weltweit wieder zunehmende CH₄-Konzentrationen beobachtet. Die Stagnation kann in der CH₄-Zeitreihe auf dem Jungfraujoch aufgrund des Beginns der Messungen im Jahr 2005 nur teilweise beobachtet werden. Seit 2008 sind variable globale Wachstumsraten von 4 bis 11 ppb/Jahr zu verzeichnen (WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2017), die in ähnlichem Masse und ähnlicher Variabilität auch auf dem Jungfraujoch gemessen werden. Die Messungen auf dem Jungfraujoch weisen zwischen 2008 und 2017 einen mittleren ansteigenden Trend von 6.3 ppb/Jahr auf. Der globale Trend über die letzten 10 Jahre wird mit 6.8 ppb/Jahr angegeben (WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2017).

Die Resultate für N₂O 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 wie im Jahr 2016 auch 2017 einige kürzere Episoden mit auffallend tiefen N₂O-Konzentrationen zu sehen, die auf Einfluss von stratosphärischen Luftmassen zurückzuführen sind. Die Konzentrationen sind weiterhin ansteigend und der Trend beträgt auf dem Jungfraujoch im Mittel über die letzten 10 Jahre 0.97 ppb/Jahr. Die Zunahme auf dem Jungfraujoch ist damit weiterhin etwas höher als der mittlere globale Trend über die letzten 10 Jahre (0.90 ppb/Jahr) (WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2017).

Im Rahmen des von der Europäischen Kommission finanzierten Projekts InGOS (Integrated non-CO₂ Greenhouse Gas Observing System) sind CH₄-Daten aus den Jahren vor 2015 von 18 Europäischen Stationen einer strengen einheitlichen Qualitätskontrolle unterzogen worden, um einen harmonisierten Datensatz der atmosphärischen CH₄-Konzentrationen in Europa zu erstellen. Dieser Datensatz diente im Anschluss als Grundlage für eine Vergleichsstudie sieben verschiedener inverser Modelle und um die bestehenden CH₄-Emissionsinventare zu evaluieren (Bergamaschi et al., 2018). Die inversen Modelle berechneten totale europäische CH₄-Emissionen von 26.8 (20.2–29.7) Tg CH₄/Jahr (Mittelwert und 10- und 90%-Perzentile aller Inversionen) für die Jahre 2006 – 2012 (siehe Abb. 39). Diese Berechnungen sind höher

als die Summe der an die UNFCCC rapportierten Werte von 21.3 bzw. 18.8 Tg CH₄/Jahr für die Jahre 2006 und 2012. Ein möglicher Grund dieser Diskrepanz sind die natürlichen CH₄-Quellen wie Moore, Feuchtgebiete und feuchte Böden, die im UNFCCC-Inventar nicht enthalten sind. Diese Hypothese wird einerseits durch europäische Emissionsabschätzungen von Feuchtgebieten in der Grösse von 4.3 (2.3–8.2) Tg CH₄/Jahr unterstützt. Andererseits deuten einige inverse Modelle auf charakteristische Jahresgänge in den Emissionsstärken mit Maxima im Sommer hin, die grösstenteils auf variable Emissionen aus Feuchtgebieten zurückgeführt werden könnten, in Westeuropa allerdings ausgeprägter waren, als von einem Prozessmodell vorhergesagt. Daher könnte ein Teil des invers bestimmten Jahresgangs auch von der Variabilität der anthropogenen CH₄-Emissionen stammen.

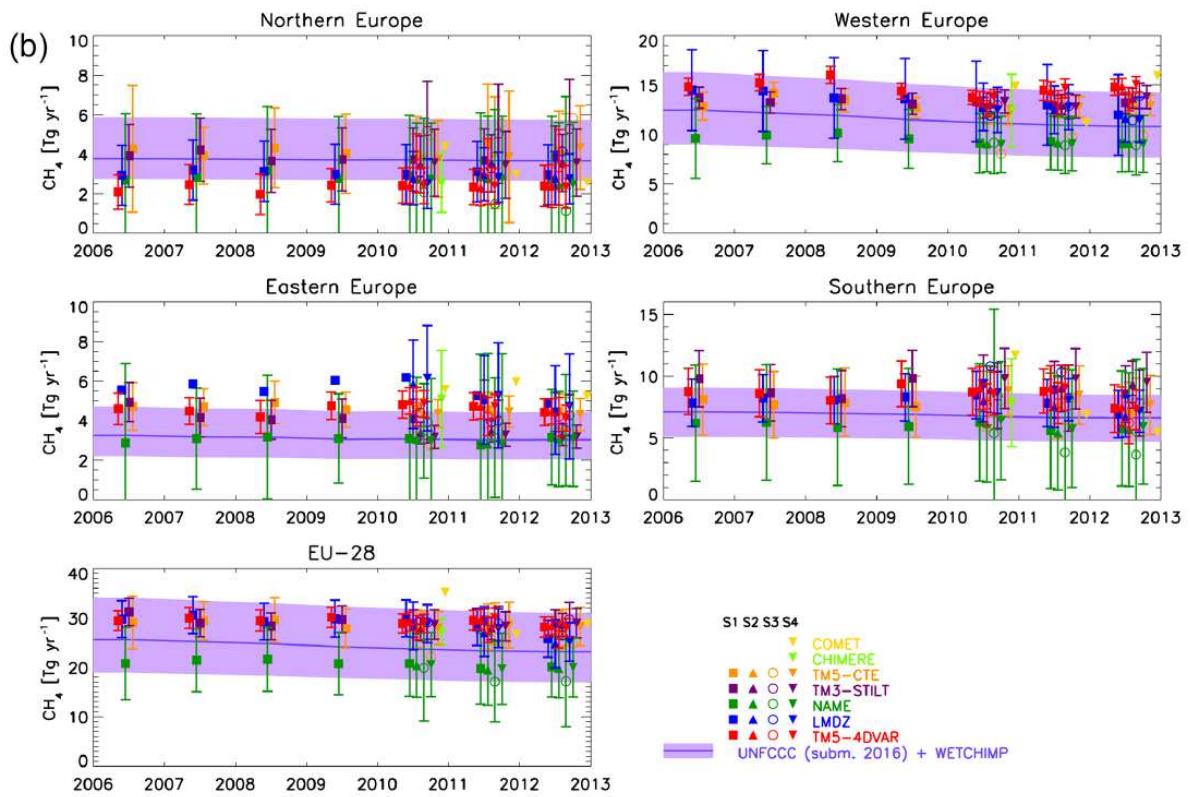


Abb. 39: Jährliche CH₄-Emissionen für Nord-, West-, Ost-, Süd- und Gesamteuropa, abgeschätzt mit verschiedenen inversen Modellen. Zum Vergleich sind die Summen der an die UNFCCC rapportierten Emissionen und der natürlichen Emissionen von Feuchtgebieten (WETCHIMP) eingezeichnet (Bergamaschi et al., 2018).

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 Verbindungen verwendeten Methode (Kap. 7.3) abgeschätzt (Abb. 40). Für CO₂ ist dieser Ansatz aufgrund der starken Wechselwirkung mit der Vegetation (Quellen und Senken) nicht möglich.

Für beide Gase waren die mit der vereinfachten Methode abgeschätzten Emissionen geringer als die Werte aus dem Inventar. Dabei ist jedoch eine erhebliche Unsicherheit bedingt durch die nur im Sommer anwendbare Methode zu beachten. Qualitativ bessere Abschätzungen mit Hilfe von Stationen im Mitteland werden in Kapitel 5.3 diskutiert.

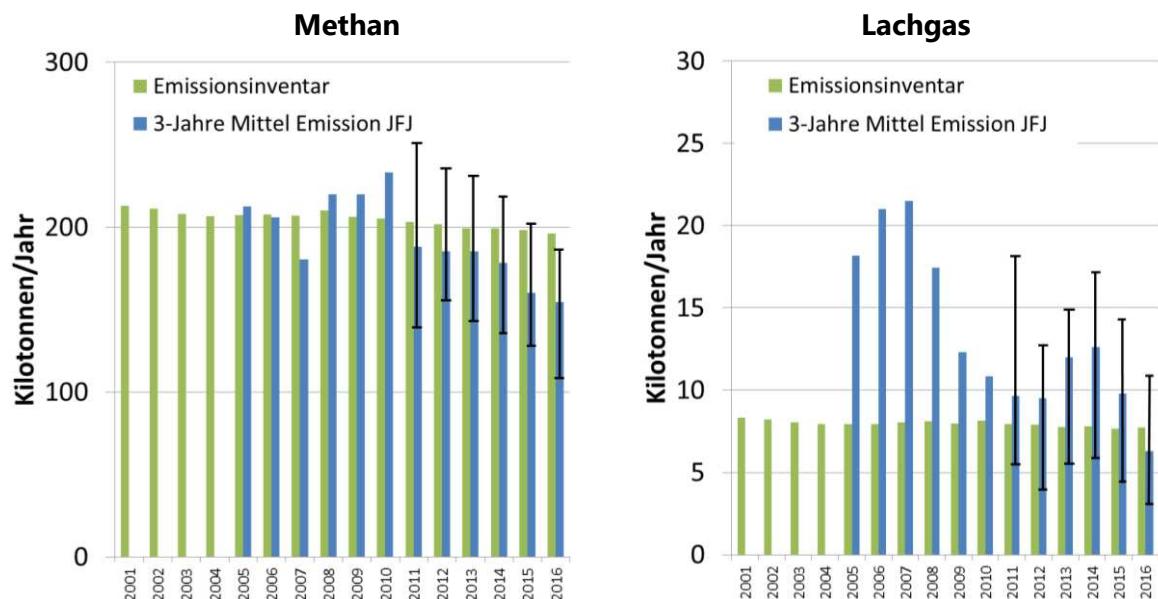


Abb. 40: Vergleich der Abschätzungen der schweizerischen Emissionen von Methan (CH₄) und Lachgas (N₂O). Emissionsinventar bezieht sich auf die Daten aus dem Schweizer Treibhausgasinventar, welches die Schweiz jährlich bei der UNFCCC einreicht. JFJ zeigt die aus den Messdaten vom Jungfraujoch abgeschätzten 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 vier Stationen aufgebaut. Eine Übersicht über das CarboCount CH Messnetz und weitere Messungen von Treibhausgasen in der Schweiz ist in Abb. 41 dargestellt. Die Messungen in Früebüel wurden per Projektende 2015 eingestellt, diejenigen in Beromünster, Gimmiz und Lägern jedoch bis heute fortgeführt.

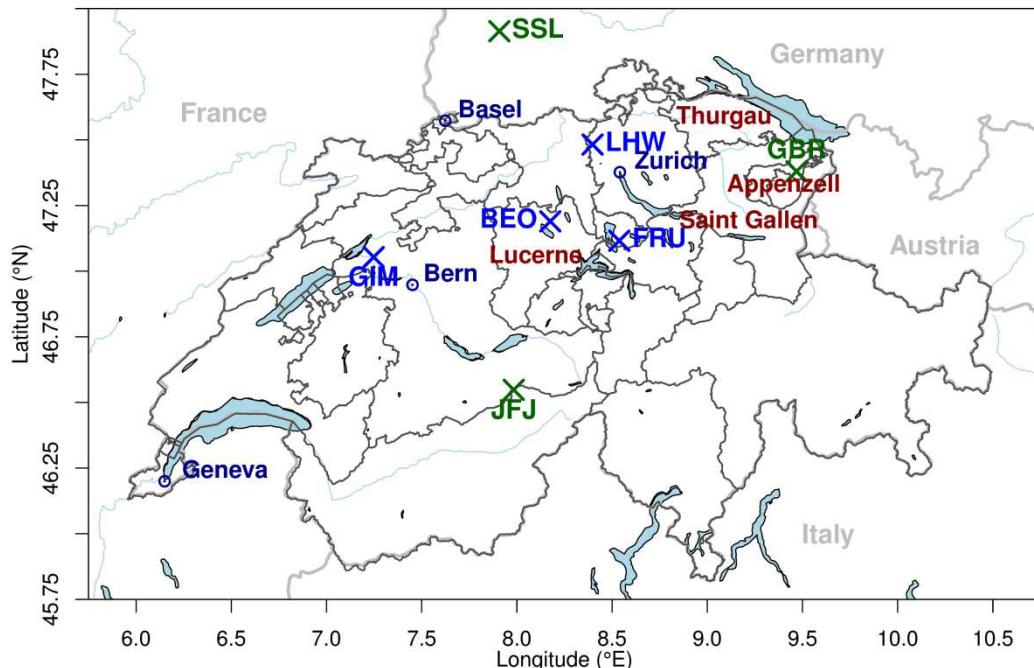


Abb. 41: Übersicht über das Messnetz von CarboCount CH (blau) mit den vier Standorten Lägern-Hochwacht (LHW, seit Aug. 2012), Beromünster (BEO, Nov. 2012), Früebüel (FRU, Nov. 2012-Dec. 2015) und Gimmiz (GIM, Feb. 2013) sowie weiteren Messstellen (Jungfraujoch, JFH, kontinuierlich; Schauinsland, SSL, kontinuierlich; Gärbris, GBR, Mai-November 2016).

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 zwei durch das BAFU finanzierten Zusatzprojekten detaillierter untersucht. Das Hauptziel der Projekte 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 für das Jahr 2013 rapportierten CH₄ Emissionen des Schweizer Treibhausgasinventars (206 ± 33 Gg yr⁻¹, 1σ Konfidenzintervall) und denen aus der inversen Modellierung gewonnenen (196 ± 18 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 CH₄ Emissionen festgestellt als für die übrigen Jahreszeiten. Außerdem konnten leicht geringere Emissionen in den intensiv landwirtschaftlich genutzten Regionen der nördlichen Voralpen ermittelt werden (Abbildung 42). Zusammen wurde daraus der Schluss gezogen, dass die tatsächlichen CH₄ 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.

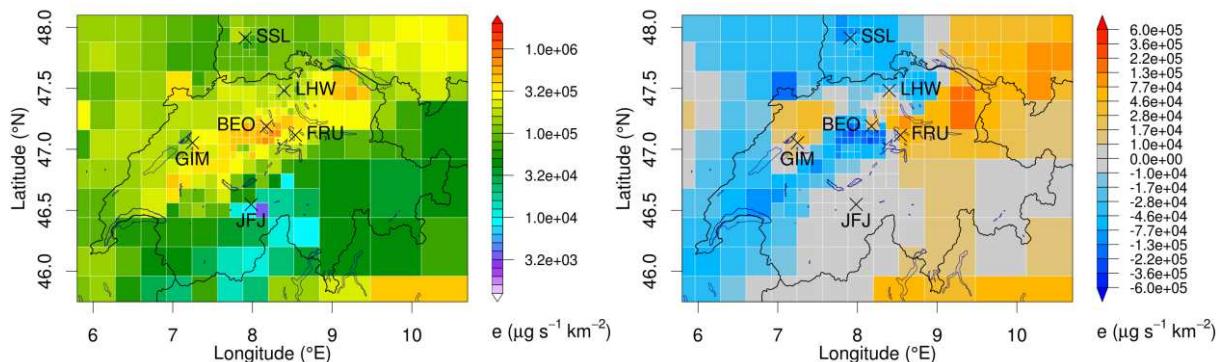


Abb. 42: (links) Räumliche Verteilung der Schweizer CH₄ Emissionen nach Hiller et al. (2014) und (rechts) Emissionsdifferenz der aus der inversen Modellierung gewonnenen Verteilung. Dabei weisen blaue (rote) Regionen auf geringere (stärkere) Emissionen als im Inventar hin.

Weiterhin konnte mit Hilfe der inversen Modellierung gezeigt werden, dass die niedrigen CH₄ 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.

In einer zweiten Studie wurde der Untersuchungszeitraum auf die Jahre 2013 bis 2016 ausgedehnt. Dabei konnten die Ergebnisse aus der ersten Studie in Bezug auf die totalen Schweizer Methanemissionen bestätigt werden. Die mittleren Methanemissionen für diesen Zeitraum wurden mit Hilfe der inversen Modellierung zu 202 ± 17 kt yr⁻¹ ($1-\sigma$ Konfidenzintervall)

vall des Mittelwerts) bestimmt. Diese Zahl stellt ein Mittel über alle Sensitivitätsinversionen und Jahre dar und stimmt sehr gut mit den im Schweizer Treibhausgasinventar rapportierten Werten von 200 bis 197 kt yr⁻¹ (CRF Table10s3) überein. Für letztere wurde für das Jahr 2016 eine Unsicherheit von ± 18 kt yr⁻¹ rapportiert. Der im Schweizer Treibhausgasinventar rapportierte leichte Rückgang der Methanemissionen über die letzten Jahre kann aufgrund der involvierten Unsicherheiten in der inversen Modellierung zurzeit noch nicht statistisch robust validiert werden. Zusätzliche Beobachtungen weiterer Jahre werden notwendig sein, um diese Tendenz zu bestätigen.

Neben den Emissionstotalen für die Schweiz wurden auch die Ergebnisse der ersten Studie bzgl. räumlicher Verteilung und saisonaler Variabilität weitgehend für den erweiterten Zeitraum bestätigt. In Bezug auf die räumliche Verteilung konnte für alle Jahre ein West/Ost-Kontrast in den Emissionsdifferenzen (a posteriori minus a priori) festgestellt werden, welcher höher als vermutete Emissionen in der Nord-Ost-Schweiz und niedrigere Emissionen in der Westschweiz aufzeigte (Abb. 43). Das hier verwendete a priori Inventar entsprach dem der Vorgängerstudie (Abb. 42). Dieses Ergebnis wurde auch bestätigt, wenn ein aufwändigeres Verfahren zur Bestimmung des Methanrandwerts für die inverse Modellierung verwendet wurde. Statt wie bisher diesen Randwert aus den Messungen zu schätzen, wurde er direkt von einem globalen Methanmodell entnommen. Ein Unterschied in der räumlichen Verteilung ergab sich dadurch allerdings nicht, so dass kein grundlegendes Defizit in der bisherigen Randwertbestimmung erkannt werden konnte. Zusätzlich wurden für das Jahr 2016 Methanmessungen in der Nord-Ost-Schweiz (Gäbris, Abb. 41) durchgeführt. Wurden diese ebenfalls in der inversen Modellierung verwendet, ergab sich eine Verschiebung der hohen Emissionsdifferenzen in den süddeutschen Raum, während die Gesamtemissionen für die Schweiz relativ konstant blieben und auch weiterhin geringere Emissionen im Mittelland westlich von Beromünster bestimmt wurden. Daraus wurde gefolgert, dass die hohen Emissionsdifferenzen in der Nord-Ost-Schweiz zumindest teilweise ein Artefakt der inversen Modellierung sind, dieses allerdings das Ergebnis für die totalen Schweizer Emissionen nicht in Frage stellt.

Weiterhin bestätigte die zweite Studie ebenfalls die bereits beobachtete saisonale Variabilität in den Schweizer Methanemissionen (Abb. 44). Diese waren für alle Jahre insbesondere in den Wintermonaten deutlich reduziert, während sich über alle Jahre gemittelt die höchsten Emissionen in den Frühlingsmonaten einstellten. Wie oben bereits erwähnt, entspricht dies der Erwartung reduzierter Emissionen aus der Hofdüngerhaltung bei kälteren Temperaturen sowie höherer Emissionen während der Kalbungsperiode und Phase erhöhter Milchproduktivität im Frühjahr.

Neben der inversen Modellierung der Schweizer Methanemissionen finanziert das BAFU zurzeit ein weiteres Zusatzprojekt zur inversen Modellierung der Schweizer Lachgasemissionen. Zu diesem Zweck werden seit Januar 2017 kontinuierliche Lachgasmessungen am Messturm in Beromünster durchgeführt. Zusätzlich wurde ein detailliertes, räumlich aufgelöstes a priori Inventar der Lachgasemissionen von MeteoTest erstellt. Die Messungen, als auch weitere Lachgasmessungen an den Standorten Jungfraujoch und Schauinsland (UBA), werden

zurzeit mit einer angepassten Methodik für die inverse Modellierung von Lachgasemissionen in der Schweiz ausgewertet.

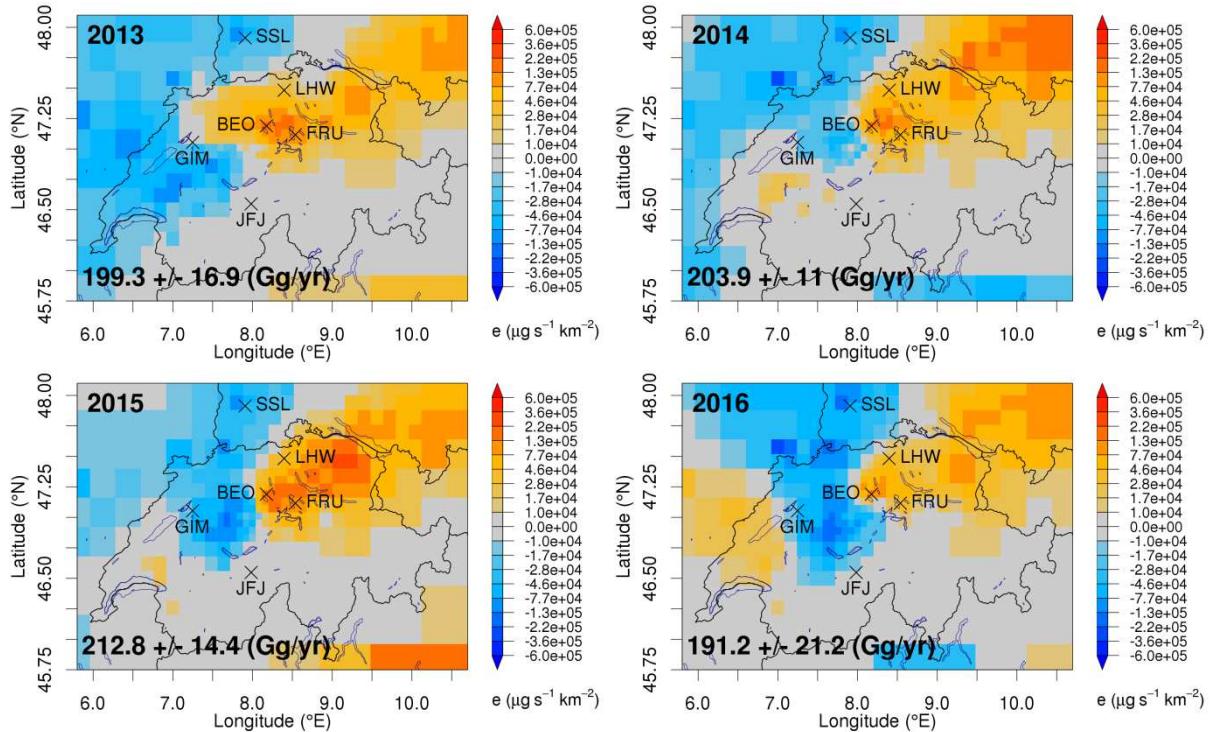


Abb. 43: Räumliche Verteilung der Methanemissionsdifferenz der aus der inversen Modellierung gewonnenen Verteilung zur a-priori Verteilung des Inventars für die Jahre 2013 bis 2016. Dabei weisen blaue (rote) Regionen auf geringere (stärkere) Emissionen als im Inventar hin. Die Zahlen geben die totalen Schweizer Methanemissionen und deren Unsicherheit ($1-\sigma$ Level) des jeweiligen Jahres an.

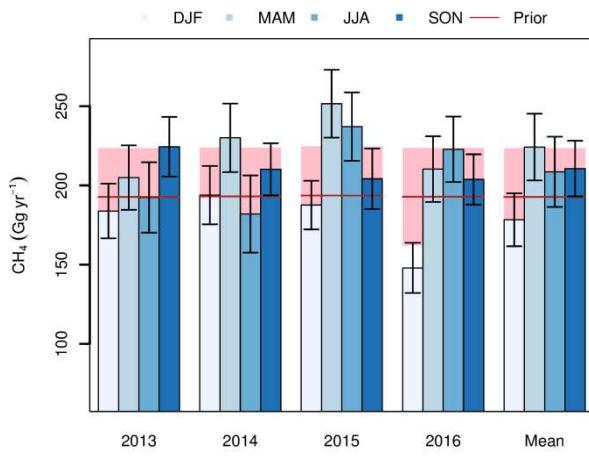


Abb. 44: Totale saisonale Methanemissionen in der Schweiz (DJF: Dezember, Januar, Februar; MAM: März, April, Mai; JJA: Juni, Juli, August; SON: September, Oktober, November). A priori Werte und deren Unsicherheiten sind als rote Linie und schattierte Fläche gezeigt, während die Resultate der inversen Modellierung als blaue Balken gezeigt sind.

6 Publikationen in HALCLIM-4 bis HALCLIM-6 (2009-18)

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

2018

Simmonds, P.G., M. Rigby, A. McCulloch, **M.K. Vollmer**, S. Henne, J. Mühle, B.R. Miller, S. O'Doherty, A.J. Manning, P.B. Krummel, P.J. Fraser, D. Young, R.F. Weiss, P.K. Salameh, C.M. Harth, **S. Reimann**, C.M. Trudinger, L.P. Steele, R.H.J. Wang, D. Ivy and R.G. Prinn, B. Mitrevski, D.M. Etheridge, Recent increases in the growth rate and emissions of HFC-23 (CHF_3) and the link to HCFC-22 (CHClF_2) production, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 4153–4169, 2018.

Vollmer, M.K., D. Young, C.M. Trudinger, J. Mühle, **S. Henne**, M. Rigby, S. Park, S. Li, M. Guillevic, B. Mitrevski, C.M. Harth, B.R. Miller, **S. Reimann**, B. Yao, L.P. Steele, **S.A. Wyss**, C. Lunder, J. Arduini, A. McCulloch, S. Wu, T S Rhee, R.H.J. Wang, P.K. Salameh, O. Hermansen, **M. Hill**, R.L. Langenfelds, D. Ivy, S. O'Doherty, P.B. Krummel, M. Maione, D.M. Etheridge, L. Zhou, P.J. Fraser, R.G. Prinn, R.F. Weiss and P.G. Simmonds, Atmospheric histories and emissions of chlorofluorocarbons CFC-13 (CClF_3), $\Sigma\text{CFC-114}$ ($\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$), and CFC-115 (C_2ClF_5), *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 979–1002, 2017.

2017

Brunner, D. T. Arnold, **S. Henne**, A. Manning, R.L. Thompson, M. Maione, S. O'Doherty and **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.*, 17, 10651–10674, 2017.

Graziosi, F., J. Arduini, F. Furlani, U. Giostra, P. Cristofanelli, O. Hermansen, X. Fang, C. Lunder, G. Maenhout, S. O'Doherty, **S. Reimann**, N. Schmidbauer, **M.K. Vollmer**, and D. Young, European emissions of the powerful greenhouse gases hydrofluorocarbons inferred from atmospheric measurements and their comparison with annual national reports to UNFCCC, *Atmos. Environ.*, 158, 85–97, 2017.

Lejeune; B., E. Mahieu, M.K. Vollmer, **S. Reimann**, P.F. Bernath, C.D. Boone, K.A. Walker, and 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**, and 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, *J. Quant. Spec. Radiat. Trans.*, 186, 96–105, 2017.

Meinshausen, M., E. Vogel, A. Nauels, K. Lorbacher, N. Meinshausen, D. Etheridge, P. Fraser, S.A. Montzka, P. Rayner, C. Trudinger, P. Krummel, U. Beyerle, J.G. Cannadell, J.S. Daniel, I. Enting, R.M. Law, S. O'Doherty, R.G. Prinn, **S. Reimann**, M. Rubino, G.J.M. Velders, **M.K. Vollmer**, and R. Weiss, Historical greenhouse gas concentrations, under review in *Geoscientific Model Development*, 10, 2057–2116, 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. Walker, R.F. Weiss, A. Wiegele, 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.

Helming, D., S. Rossabi, J. Hueber, P. Tans, S.A. Montzka, K. Masarie, K. Thoning, C.-Plass Duelmer, 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, 2015.

Vollmer, M. K., S. Reimann, M. Hill, D. Brunner, First observations of the fourth generation synthetic halocarbons HFC-1234yf, HFC-1234ze(E), and HCFC-1233zd(E) in the atmosphere, *Environ. Sci. & Technol.*, 2015.

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 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$) in the atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 42, 8702–8710, 2015.

Bergamaschi P., M. Corazza, U. Karstens, M. Athanassiadou, R. L. Thompson, I. Pison, A. J. Manning, P. Bousquet, A. Segers, A. T. Vermeulen, G. Janssens-Maenhout, M. Schmidt, M. Ramonet, F. Meinhardt, T. Aalto, L. Haszpra, J. Moncrieff, M. E. Popa, D. Lowry, **M. Steinbacher**, A. Jordan, S. O'Doherty, S. Piacentino, E. J. Dlugokencky, Top-down estimates of European CH_4 and N_2O 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, D. 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 CO_2 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 (CH_3CF_3) and HFC-32 (CH_2F_2) 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 (CCl_4) 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 (CF_4) 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 CH_4 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. Chevalier, 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 N_2O model inter-comparison, Part 2: Atmospheric inversion estimates of N_2O 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. Berkhouit, 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, B.R. 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 grösse 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 Luftpunktmessung.

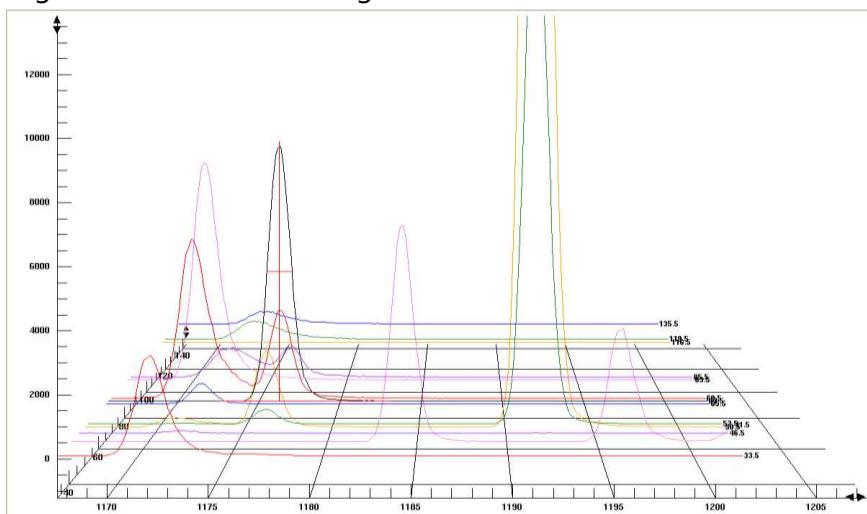


Abb. A1: 3-Dimensionales Spektrogramm für Fenster 4 der Medusa. Die x-Achse zeigt die Retentionszeiten der Substanzen (in sec), die y-Achse die Detektor Response (arbiträre Einheiten), und die z-Achse die m/z der Fragmente. Beispielsweise zeigen die beiden grossen Peaks bei 1191 das Haupt ($m/z = 52$)-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

7.2 Kalibration, Messpräzision und Datenverfügbarkeit

Aufgrund der ändernden Empfindlichkeit der GC-MS Detektion muss das System oft kalibriert werden. Die Kalibration wird durch Messung eines Arbeitsstandards durchgeführt, welcher alternierend zu den Aussenluftmessungen gemessen wird, d.h. für jede Aussenluftmessung gibt es ein Paar eingrenzender Messungen eines Arbeitsstandards. Diese Praxis wurde 2010 leicht abgeändert, sodass zur Zeit zwei Luftperspektiven nacheinander durchgeführt werden, bevor wieder ein Arbeitsstandard gemessen wird. Arbeitsstandards sind in elektropolierten Edelstahlflaschen abgefüllte Luftproben mit Spurengaskonzentrationen, die in der gleichen Größenordnung wie die Aussenluftmessungen liegen. Diese Arbeitsstandards reichen typischerweise ca. 6 Monate, bevor sie ersetzt werden müssen. Arbeitsstandards werden an der Empa während einer Periode mit relativ sauberer Luft mit Hilfe einer modifizierten öl-freien Taucherpumpe abgefüllt. 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 in den Jahren 2009/10 aber nicht auf dem Jungfraujoch, sondern in Mace Head gefüllt. Seit 2012 werden nun die Arbeitsstandards an der Station Rigi während Perioden mit sauberen Luftbedingungen gefüllt. Für einige der neuen Substanzen werden 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 Kalibrationsskalen des Scripps Institution of Oceanography (SIO, UC San Diego) aber auch auf Skalen der Empa, Universität Bristol, oder METAS. Das war z.B. der Fall für die neueren HFKW (Skala Empa-03 für HFKW-365mfc, Empa-05 für HFKW-227ea und -245fa und Empa-09 für HFKW-236fa), diese wurden allerdings 2014 in SIO Skalen überführt.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen (engl. *precision*) der einzelnen Substanzen wird durch die Standardabweichung der Arbeitsstandard Messungen angegeben und ist in Tab. A1 aufgeführt. Die Reproduzierbarkeit charakterisiert ausschliesslich das Messinstrument. 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 sind. So ist die Reproduzierbarkeit z.B. für HFKW-134a und die häufigeren FCKW unter 1 % während z.B. diejenigen der neuen HFKW (HFKW-245fa, -365mfc, -227ea) wegen der kleinen Peaks im Bereich von 5 % sind. Weil die Konzentrationen in den Arbeitsstandards oft sehr ähnlich zu den Aussenluftkonzentrationen sind, ist die Präzi-

sion der Standards in erster Annäherung derjenigen der Luftmessung ähnlich. Das stimmt allerdings nicht bei denjenigen Substanzen, welche den Arbeitsstandards zugeführt werden, um die Peaks zu vergrössern, z.B. bei den HFO. Das wird gemacht um die Änderungen der MS-Empfindlichkeiten besser zu charakterisieren.

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 (HFKW-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 wurde auf dem Jungfraujoch alle 4 Stunden eine Aussenluftmessung gemacht (std-air-std mit 2-stündlichen Messungen). Mit der Medusa war in den ersten Jahren die Messsequenz std-air-std mit 1-stündlichen Messungen. Dies wurde vor ein paar Jahren in std-air-air-std gewechselt. Die realistische maximale Verfügbarkeit der eigentlichen Messungen liegt im Bereich von 80–90 %, bedingt durch Defekte am Messgerät, Stromausfälle und andere Störungen. Die nach der Datenbearbeitung erreichten Verfügbarkeiten sind in Tab. A1 aufgeführt. Sie liegen im Bereich von 70-80 %. Während der Datenbearbeitung werden die durch mögliche lokale Kontamination (Gebäudekomplex) oder durch andere Ursachen beeinträchtigte Resultate eliminiert.

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

Substanz	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
NF ₃	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	1.7 (1409) [50]	1.5 (1928) [69]	1.1 (1964) [76]			
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 (1880) [71]	0.1 (1840) [74]
PFKW-116	2.8 (1414) [55]	0.6 (2479) [44]	0.6 (3355) [71]	0.6 (2342) [77]	0.7 (2527) [84]	0.5 (2444) [74]	0.5 (2142) [70]	0.5 (2140) [78]	0.5 (1949) [73]	0.5 (1994) [75]
PFKW-218	NaN (NaN) [0]	2.4 (2497) [26]	2.5 (3311) [71]	2.6 (2392) [77]	2.5 (2532) [80]	1.7 (2504) [75]	1.7 (2185) [71]	1.9 (2167) [72]	2.0 (1956) [73]	1.7 (1991) [75]
PFKW-318	NaN (NaN) [0]	3.5 (416) [11]	1.2 (3261) [69]	1.0 (2334) [77]	1.0 (2543) [84]	1.0 (2475) [75]	1.0 (2199) [71]	1.0 (2148) [78]	1.0 (1995) [73]	1.1 (2050) [76]
C ₆ F ₁₄	NaN (NaN) [0]	3.1 (2148) [71]	2.6 (2468) [75]	2.3 (2244) [72]	2.4 (2188) [78]	2.6 (1968) [73]	2.8 (1961) [76]			
C ₄ F ₁₀	NaN (NaN) [0]	2.4 (2235) [26]	5.8 (3363) [70]	6.6 (2336) [77]	6.6 (2511) [83]	7.2 (2445) [57]	6.2 (2171) [71]	7.1 (2134) [77]	6.3 (1958) [73]	7.0 (1991) [75]
SF ₆	2.1 (1405) [53]	0.3 (2463) [44]	0.3 (3208) [68]	0.3 (2333) [77]	0.3 (2493) [84]	0.3 (2454) [74]	0.3 (2095) [70]	0.3 (2094) [78]	0.5 (1952) [73]	0.6 (2054) [76]
SO ₂ F ₂	NaN (NaN) [0]	1.2 (2465) [26]	0.9 (3228) [71]	1.0 (2325) [78]	1.0 (2548) [84]	0.9 (2455) [75]	0.9 (2188) [71]	0.8 (2153) [78]	0.7 (1959) [73]	0.6 (1957) [76]
HFKW-23	4.7 (1453) [0]	0.5 (2592) [26]	0.4 (3336) [70]	0.4 (2369) [77]	0.6 (2302) [59]	0.3 (2427) [68]	0.4 (2127) [71]	0.4 (2103) [78]	0.5 (1910) [57]	0.5 (2030) [76]
HFKW-32	NaN (NaN) [0]	1.5 (2466) [21]	1.3 (3272) [71]	1.7 (2353) [72]	1.4 (2581) [82]	1.3 (2486) [74]	1.1 (2185) [71]	0.7 (2137) [78]	0.7 (1951) [73]	0.5 (1928) [75]
HFKW-125	0.6 (1501) [75]	0.3 (2422) [42]	0.4 (3407) [66]	0.3 (2269) [61]	0.3 (2479) [83]	0.3 (2460) [74]	0.3 (2062) [70]	0.3 (2067) [77]	0.3 (1847) [69]	0.2 (1869) [74]
HFKW-134a	0.3 (1493) [76]	0.2 (2247) [43]	0.2 (3061) [47]	0.3 (2287) [45]	0.2 (2505) [83]	0.2 (2474) [74]	0.3 (2037) [70]	0.3 (2032) [77]	0.2 (1963) [73]	0.2 (1861) [75]
HFKW-143a	NaN (NaN) [0]	0.6 (2441) [26]	0.6 (3173) [62]	0.6 (2240) [66]	0.5 (2478) [84]	0.4 (2475) [75]	0.5 (2143) [71]	0.5 (2147) [78]	0.8 (1858) [73]	0.7 (1822) [74]
HFKW-152a	0.7 (1461) [75]	0.6 (2467) [50]	0.6 (3094) [67]	0.8 (2307) [77]	0.7 (2444) [84]	0.6 (2430) [74]	0.6 (2094) [71]	0.5 (2114) [78]	0.6 (1972) [73]	0.6 (1980) [75]
HFKW-227ea	3.8 (1558) [78]	1.8 (2363) [49]	1.8 (3326) [71]	2.1 (2357) [77]	2.1 (2551) [84]	1.9 (2510) [75]	1.6 (2229) [72]	1.3 (2151) [79]	1.3 (1991) [73]	1.2 (1984) [76]
HFKW-236fa	NaN (NaN) [0]	1.8 (2225) [26]	1.9 (3285) [69]	4.5 (2236) [77]	4.6 (2433) [84]	3.7 (2412) [61]	4.9 (2216) [71]	5.4 (2158) [78]	4.5 (2002) [73]	4.1 (1963) [76]
HFKW-245fa	1.7 (1447) [73]	2.3 (2437) [44]	1.5 (3276) [71]	2.0 (2319) [77]	2.0 (2435) [84]	1.3 (2481) [75]	1.2 (2216) [72]	1.1 (2173) [78]	1.0 (1980) [73]	1.0 (1954) [76]
HFKW-365mfc	1.9 (1519) [77]	3.5 (2491) [49]	2.7 (3346) [71]	3.0 (2388) [77]	2.5 (2506) [84]	1.9 (2472) [75]	1.8 (2154) [71]	1.5 (2128) [78]	1.3 (1971) [73]	1.4 (1963) [76]
HFKW-4310mee	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	7.9 (1053) [34]	7.0 (2552) [84]	4.0 (2466) [71]	4.4 (2234) [72]	4.2 (2182) [78]	3.9 (1975) [73]	4.4 (1960) [76]
HFCKW-22	0.3 (1418) [0]	0.5 (2311) [0]	0.3 (3247) [0]	0.3 (2384) [0]	0.2 (2485) [0]	0.2 (2490) [32]	0.2 (2059) [70]	0.2 (2049) [77]	0.2 (1967) [70]	0.2 (1922) [75]
HFCKW-123	NaN (NaN) [0]	1.2 (2184) [0]	1.1 (2372) [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 (3339) [71]	2.0 (2320) [78]	1.7 (2558) [84]	1.9 (2437) [75]	1.7 (2217) [72]	1.8 (2191) [78]	1.6 (1970) [73]	1.8 (2051) [76]
HFCKW-141b	0.3 (1518) [77]	0.5 (1356) [29]	0.4 (3191) [67]	0.4 (2436) [77]	0.4 (2539) [82]	0.3 (2472) [74]	0.4 (2100) [71]	0.3 (2071) [78]	0.2 (1933) [73]	0.3 (1961) [75]
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 (1920) [70]	0.3 (2012) [75]
FCKW-11	0.2 (1520) [78]	0.2 (2556) [47]	0.2 (3326) [58]	0.2 (2384) [32]	0.3 (2463) [79]	0.2 (2272) [68]	0.2 (2039) [66]	0.2 (2078) [26]	0.2 (1993) [58]	0.2 (1886) [57]
FCKW-12	0.7 (1388) [73]	0.1 (2539) [49]	0.1 (3230) [58]	0.1 (2357) [52]	0.1 (2436) [70]	0.1 (2409) [69]	0.1 (1974) [61]	0.1 (2008) [25]	0.1 (1915) [64]	0.1 (1896) [57]
FCKW-13	NaN (NaN) [0]	1.0 (2525) [11]	1.0 (3369) [71]	1.3 (2447) [78]	1.0 (2538) [84]	1.0 (2482) [75]	1.0 (2174) [71]	1.1 (2167) [78]	1.0 (1980) [73]	0.9 (1973) [76]
FCKW-113	0.2 (1495) [76]	0.2 (2598) [35]	0.2 (3269) [0]	0.2 (2383) [50]	0.2 (2518) [81]	0.2 (2418) [26]	0.2 (2006) [68]	0.2 (2033) [26]	0.2 (1913) [58]	0.2 (1996) [57]
FCKW-114	0.4 (1542) [0]	0.2 (2449) [26]	0.2 (3158) [70]	0.3 (2316) [77]	0.2 (2467) [81]	0.2 (2473) [67]	0.3 (2038) [69]	0.3 (2132) [26]	0.2 (1921) [61]	0.3 (1925) [58]
FCKW-115	0.9 (1535) [60]	0.6 (2407) [17]	0.5 (3131) [18]	0.7 (2341) [72]	0.5 (2478) [80]	0.5 (2469) [74]	0.5 (2123) [60]	0.4 (2118) [78]	0.4 (1926) [72]	0.4 (1933) [75]
H-1211	0.4 (1538) [78]	0.5 (2459) [35]	0.4 (3096) [64]	0.4 (2307) [77]	0.4 (2431) [81]	0.4 (2447) [74]	0.5 (2109) [71]	0.4 (2092) [26]	0.5 (1993) [67]	0.5 (1966) [75]
H-1301	2.6 (1511) [65]	1.4 (2459) [50]	1.2 (3209) [71]	1.4 (2375) [78]	1.2 (2555) [84]	1.2 (2465) [75]	1.1 (2193) [67]	1.3 (2156) [78]	1.4 (1982) [73]	1.1 (1949) [76]
H-2402	3.9 (1526) [77]	1.8 (2475) [50]	1.4 (3238) [71]	1.8 (2450) [77]	1.3 (2521) [84]	1.1 (2460) [75]	1.4 (2162) [71]	1.2 (2142) [78]	1.3 (1957) [73]	1.5 (1948) [76]

CH ₃ Cl	0.8 (1417) [73]	0.2 (2496) [44]	0.2 (3297) [70]	0.2 (2276) [77]	0.3 (2432) [82]	0.2 (2436) [74]	0.2 (2002) [69]	0.2 (2030) [77]	0.2 (1907) [72]	0.2 (1874) [74]
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 (2454) [74]	0.5 (2114) [70]	0.4 (2117) [78]	0.4 (1969) [73]	0.4 (2028) [76]
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 (2035) [76]
CH ₂ Cl ₂	0.4 (1505) [77]	0.9 (2518) [50]	1.0 (3325) [69]	1.0 (2392) [78]	1.0 (2567) [84]	0.9 (2501) [73]	1.2 (2226) [71]	1.3 (2184) [78]	1.2 (1967) [73]	1.4 (2049) [76]
CHCl ₃	0.4 (1525) [78]	1.0 (2472) [48]	1.1 (3395) [68]	1.1 (2359) [77]	1.0 (2543) [84]	1.1 (2463) [74]	1.2 (2220) [71]	1.2 (2161) [78]	1.3 (1978) [73]	1.3 (1989) [76]
CCl ₄	0.4 (1423) [0]	0.9 (2280) [0]	0.9 (3401) [0]	0.9 (2438) [50]	0.9 (2643) [82]	0.9 (2467) [74]	0.9 (2215) [71]	1.0 (2154) [26]	1.1 (1964) [73]	1.1 (1996) [75]
CH ₂ Br ₂	NaN (NaN) [0]	1.8 (2456) [26]	1.5 (3263) [71]	1.5 (2358) [77]	1.5 (2546) [84]	1.7 (2503) [75]	1.6 (2227) [71]	1.8 (2159) [79]	1.7 (1995) [73]	1.9 (1981) [69]
CHBr ₃	NaN (NaN) [0]	1.5 (2545) [22]	0.6 (3292) [68]	0.8 (2348) [77]	1.1 (2503) [83]	2.8 (2402) [75]	2.8 (2072) [71]	4.2 (1969) [76]	6.8 (1805) [39]	8.7 (1180) [0]
CH ₂ CCl ₃	0.5 (1389) [71]	1.0 (2474) [46]	0.9 (3299) [60]	1.0 (2387) [48]	0.9 (2537) [84]	1.0 (2399) [74]	1.1 (2189) [71]	1.3 (2159) [78]	1.4 (1986) [73]	1.4 (1975) [76]
TCE	0.8 (1463) [56]	1.6 (2202) [18]	2.7 (3206) [1]	3.1 (2250) [76]	3.2 (2422) [82]	1.0 (2422) [72]	1.3 (2167) [70]	0.9 (2115) [77]	1.1 (2040) [72]	1.4 (1951) [76]
PCE	0.7 (1477) [76]	0.5 (2541) [23]	0.5 (3380) [49]	1.6 (2522) [77]	0.5 (2378) [83]	0.5 (2545) [74]	0.4 (1354) [48]	0.3 (2072) [78]	0.4 (1653) [60]	0.5 (1889) [74]
Ethin	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]	5.7 (230) [0]
Ethen	NaN (NaN) [0]	0.8 (2423) [25]	1.2 (2490) [0]	0.5 (2296) [77]	0.4 (2424) [83]	0.5 (1654) [46]	0.5 (2034) [69]	0.4 (2164) [75]	0.6 (1229) [45]	4.1 (1844) [46]
Ethan	NaN (NaN) [0]	0.2 (2421) [26]	0.3 (3197) [70]	0.2 (2250) [77]	0.3 (2387) [83]	0.3 (2421) [69]	0.4 (2079) [70]	0.2 (2016) [77]	0.2 (1880) [72]	0.3 (1894) [74]
Propan	NaN (NaN) [0]	0.7 (2489) [23]	0.8 (3431) [70]	1.0 (2329) [77]	0.8 (2542) [84]	0.8 (2464) [67]	0.8 (2131) [71]	0.8 (2176) [78]	0.8 (1975) [73]	0.8 (1977) [75]
c-Propan	NaN (NaN) [0]	1.3 (1452) [1]	18.8 (513) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	1.2 (1523) [51]	1.4 (2215) [69]	1.1 (2160) [78]	1.2 (1977) [73]	1.0 (1982) [75]
n-Butan	0.6 (1493) [74]	0.9 (2531) [48]	0.9 (2302) [43]	1.0 (363) [11]	0.9 (2547) [83]	1.0 (2523) [68]	1.0 (2208) [71]	1.0 (2138) [78]	1.1 (1975) [73]	1.1 (2006) [75]
i-Butan	1.1 (1510) [71]	0.8 (2445) [39]	0.9 (1687) [30]	2.5 (2153) [76]	0.9 (2532) [81]	0.8 (2494) [74]	0.9 (2186) [71]	0.9 (2173) [78]	0.9 (1953) [72]	0.9 (1962) [73]
n-Pentan	0.6 (1486) [53]	1.1 (2585) [37]	1.2 (3365) [69]	1.2 (2390) [77]	1.3 (2554) [84]	1.1 (2521) [75]	1.1 (2216) [70]	1.2 (2140) [78]	1.3 (2040) [73]	1.3 (2012) [75]
i-Pentan	0.3 (1460) [51]	1.0 (2495) [15]	1.1 (3457) [57]	1.1 (2342) [76]	1.3 (2481) [45]	1.1 (2471) [0]	1.0 (2160) [0]	1.3 (2088) [0]	1.2 (1875) [0]	1.1 (1997) [8]
Benzol	0.4 (1491) [63]	0.2 (2484) [34]	0.3 (3167) [68]	0.3 (2235) [76]	0.2 (2427) [83]	0.2 (2411) [74]	0.3 (2016) [69]	0.2 (2019) [77]	0.2 (1872) [73]	0.2 (1821) [74]
Toluol	0.4 (1406) [72]	0.2 (2497) [47]	0.4 (3325) [63]	2.2 (2135) [76]	2.3 (2144) [71]	0.2 (2333) [71]	0.4 (2039) [69]	0.3 (1959) [68]	0.4 (1104) [41]	0.4 (1832) [74]
Hexan	0.7 (1487) [68]	NaN (NaN) [19]	NaN (Nan) [0]	4.1 (1058) [34]	2.8 (2459) [82]	1.5 (2491) [74]	1.4 (2188) [69]	1.6 (2155) [76]	1.5 (1977) [73]	1.5 (1960) [75]
COS	7.6 (1490) [77]	0.1 (2554) [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) [68]	0.2 (1800) [74]
HFKW-1234zeE	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (Nan) [0]	23.1 (-60) [0]	4.6 (754) [29]	10.8 (2103) [68]	4.5 (2240) [71]	2.6 (2249) [78]	2.3 (2043) [73]	2.4 (2044) [76]
HFKW-1234yf	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (Nan) [0]	7.4 (-13) [0]	11.7 (2255) [79]	10.0 (2037) [63]	4.9 (2198) [71]	3.2 (2244) [78]	2.5 (1975) [74]	2.8 (2052) [76]
HFKW-1233zdE	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	3.1 (1997) [68]	1.6 (2217) [77]	1.3 (2053) [72]	1.3 (1977) [75]

Tab. A1: Messpräzision und Datenverfügbarkeit der Jungfraujoch GC-MS Messungen während der letzten 10 Jahre. Die erste Zahl in jeder Spalte 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 %, wobei die theoretisch mögliche Anzahl Luftmessungen als 100% gesetzt werden. Eine Datenverfügbarkeit von 0 % bedeutet, dass die Qualität der Messungen ungenügend war. Die Messpräzision wurde aus den Standardmessungen berechnet. Für Substanzen, welche in den Standards stark erhöht sind gegenüber der Außenluft ('gespikte' Standards für HFO) ist diese Messpräzision eine ungeeignete Abbildung für die Präzision der eigentlichen Luftmessung.

4.1 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 MeteoSchweiz 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 dieser 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 Schadstoffe vor dem Transport hinweist. Im Jahr 2017 wurden diese restriktiven Kriterien an 10 Tagen erfüllt, welches etwa im Mittel der vorhergehenden Jahre liegt (Tab. A2).

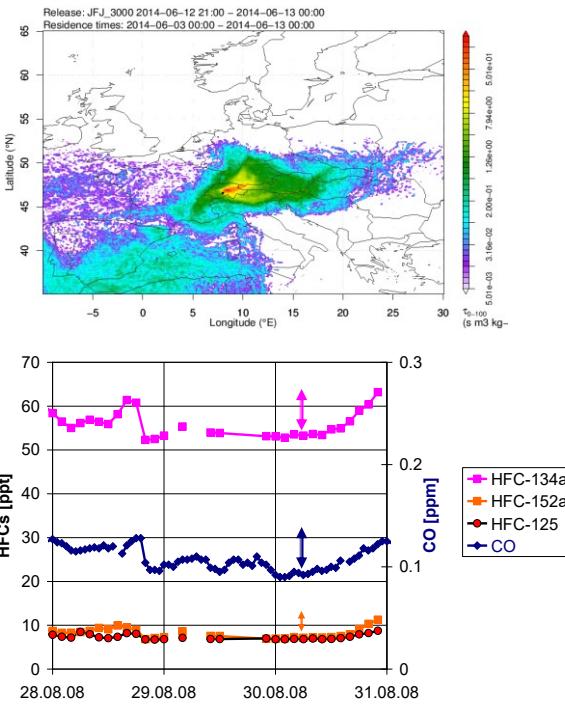
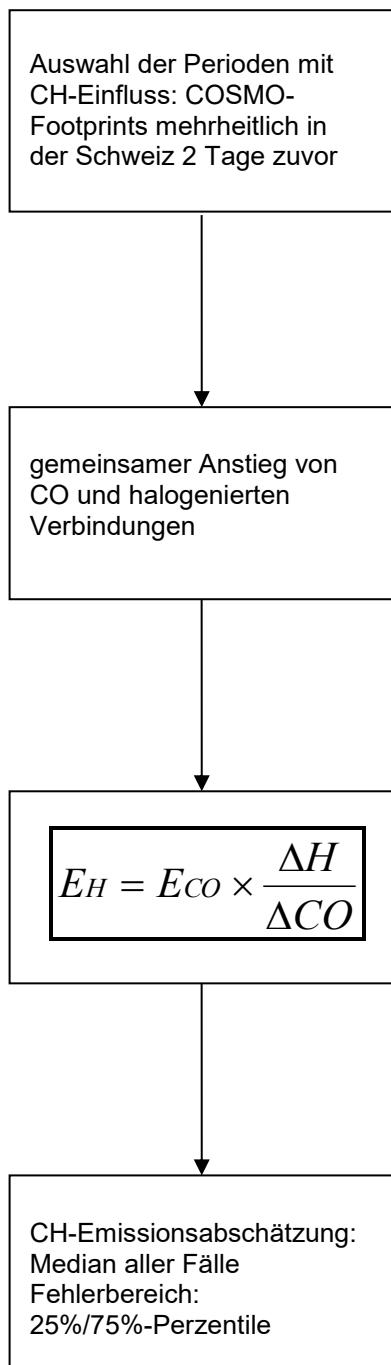
Jahr	Fälle	Daten
2003	7	07.07./08.07./11.07./12.07./13.07./14.07./05.08.
2004	11	18.02./24.02./06.03./07.03./08.04./16.07./25.07./29.07./02.08./04.08./16.09.
2005	10	10.06./18.06./20.06./21.06./06.07./06.08./07.08./30.08./02.09./03.09.
2006	9	07.06./08.06./30.06./01.07./02.07./05.07./10.07./12.07./20.07.
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.
2017	10	25.05./11.06./13.07./17.07./27.07./29.07./06.08./14.08./17.08./30.08.

Tab. A2: Anzahl und Daten der Fälle an denen die Schweizer Emissionen in den Jahren 2003-2017 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 Medi-

an der übrigen Werte angegeben und der Fehlerbereich mit den 25%/75% Perzentilen angegeben. In Abb. A3 sind die Abschätzungen für die HFKW 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 Mittelstand 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 2017
= 154 kt
 ΔH = Unterschied unbelastete-belastete Atmosphäre für halogenierte Verbindungen
 ΔCO = Unterschied unbelastete-belastete Atmosphäre für CO

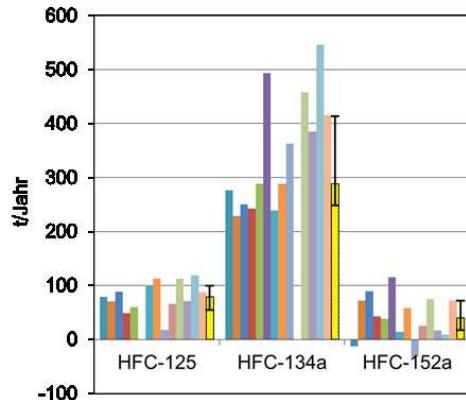


Abb. A2: Grafische Darstellung der Auswahlkriterien und des Vorgehens zur Bestimmung der Emissionen halogenierter Spurengase der Schweiz (im Jahr 2016 mit 10 Fällen).

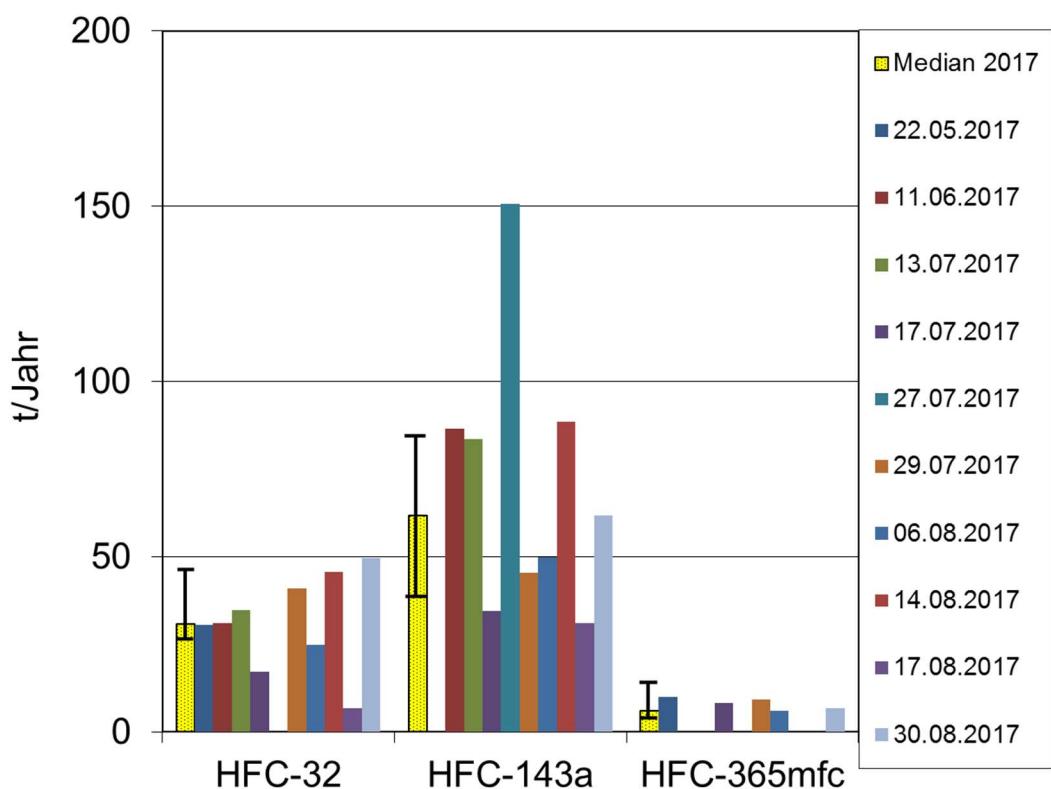
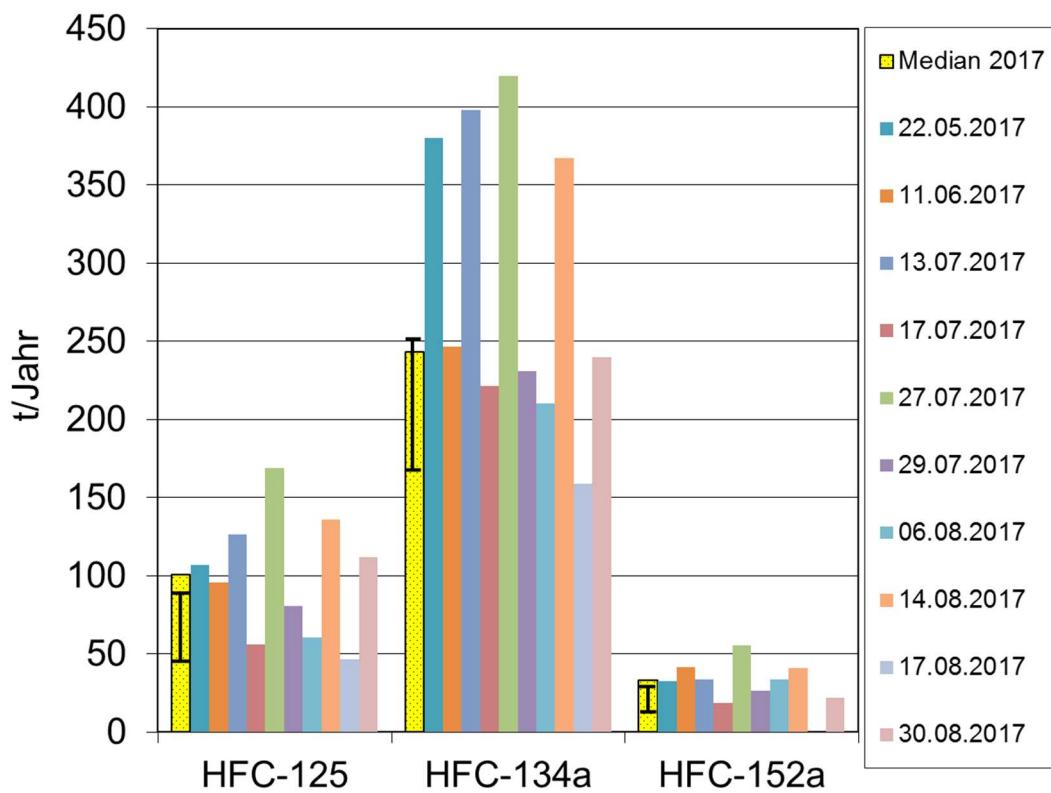


Abb. A3: Grafische Darstellung der auf dem Jungfraujoch abgeschätzten Schweizer Emissionen der HFKW im Jahr 2017 an den 10 Tagen an welchen das Jungfraujoch vornehmlich unter Einfluss von Emissionen aus der Schweiz stand. Die jährliche Abschätzung entspricht dem Median.

4.2 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 RE C ONcentration 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 c hlor k ohlen w asserstoffe (engl. CFC)
GAW	G lobal A tmosphere W atch
GC-MS	G as ch romatographie – M assenspektrometrie zur Messung von Spurengasen.
GWP	G lobal W arming P otential
HFCKW	H ydro f luor c hlor k ohlen w asserstoffe (engl. HCFC)
HFKW	H ydro f luor k ohlen w asserstoffe (engl. HFC)
HFO	Hydrofluorolefin (ungesättigtes HFKW)
Halone	bromierte halogenierte Kohlenwasserstoffe
IPCC	I nternational P anel for C limate C hange
Kontamination	Lokale (unerwünschte) Verunreinigung an der Mess-Station oder im Messgerät. Siehe auch Verschmutzung
LPDM	L angrangian P article D ispersion M odel. Bezeichnet eine Klasse von Modellen, die neben advektivem auch turbulenten und (meist) konvektiven Transport simulieren.
Medusa	(plural: Medusae): Eine Luftprobenaufbereitungseinheit gekoppelt mit GC-MS, welche mehrheitlich die älteren GC-MS-ADS Messgeräte abgelöst hat.
NIES	N ational I nstitute of E nvironmental S ciences (Japan)
NILU	N orsk I nstitutt for L uft r orskning (Norwegian Institute for Air Research)
NOAA	N ational OA 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 asserstoffe (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 Verschmutzungereignis: 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