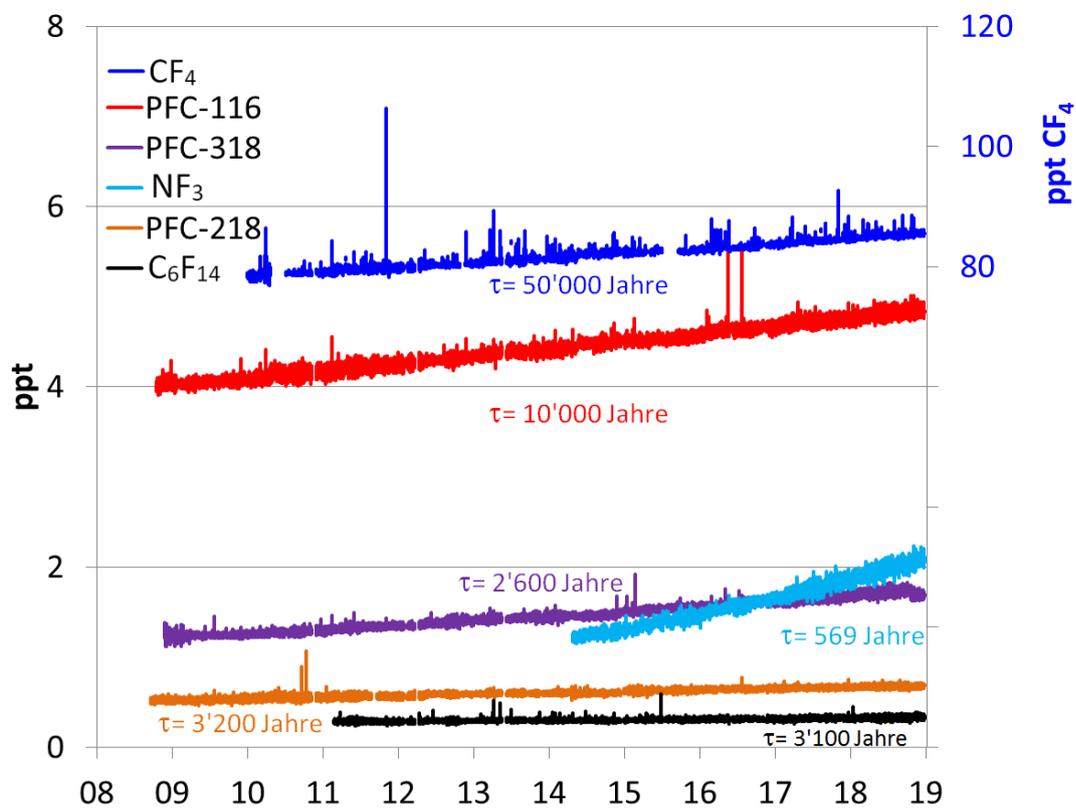


## CLIMGAS-CH

### Kontinuierliche Messung der Nicht-CO<sub>2</sub>-Treibhausgase auf dem Jungfraujoch und in Beromünster

#### 1. Zwischenbericht

Juli 2019



Zeitreihen der sehr potenten perfluorierten Treibhausgase auf dem Jungfraujoch.

**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.

<b>1. Zusammenfassungen.....</b>	<b>4</b>
1.1 Zusammenfassung.....	4
1.2 Résumé.....	7
1.3 Riassunto.....	10
1.4 Summary.....	13
<b>2. Einleitung.....</b>	<b>16</b>
2.1 Gesetzliche Grundlage der Messungen.....	16
2.2 Messungen von Nicht-CO <sub>2</sub> -Treibhausgasen in der Schweiz.....	16
2.2.1 Jungfrauoch.....	17
2.2.2 Beromünster.....	18
2.3 Weltweite Messung von Nicht-CO <sub>2</sub> -Treibhausgasen.....	19
2.4 Emissionsmodellierung.....	21
<b>3. Kontinuierliche Messung der Nicht-CO<sub>2</sub>-Treibhausgase.....</b>	<b>22</b>
3.1 Konzentrationen und Trends von halogenierten Substanzen.....	22
3.1.1 Konzentrationen und Trends auf dem Jungfrauoch.....	22
3.1.2 Vergleich mit europäischen AGAGE-Stationen.....	26
3.2 Kontinuierliche Messungen von Kohlendioxid (CO <sub>2</sub> ), Methan (CH <sub>4</sub> ) und Lachgas (N <sub>2</sub> O).....	43
<b>4. Modellierung der Schweizer Emissionen.....</b>	<b>47</b>
4.1 Abschätzung der Schweizer Emissionen von halogenierten Substanzen.....	47
4.1.1 Im Kyoto-Protokoll aufgeführte halogenierte Treibhausgase.....	49
4.1.2 Ozonerstörende, im Montrealer Protokoll reglementierte Verbindungen.....	54
4.1.3 Chlorierte Lösemittel.....	56
4.1.4 Zusammenfassende Klimawirksamkeit der Schweizer Emissionen.....	56
4.2 Abschätzung der Schweizer Emissionen von Methan und Lachgas.....	58
4.2.1 Methan.....	59
4.2.2 Lachgas.....	62
<b>5. Abschätzung von europäischen Quellen.....</b>	<b>66</b>
5.1 Methode zur Bestimmung der europäischen Quellgebiete.....	66
5.2 Abschätzung europäischer Quellgebiete.....	67
<b>6. Publikationen HALCLIM und CLIMGAS-CH (2014-19).....</b>	<b>76</b>
<b>7. Appendix.....</b>	<b>81</b>
7.1 Analytische Details der Messungen.....	81
7.2 Kalibration, Messpräzision und Datenverfügbarkeit.....	82
7.3 Methode zur Abschätzung der Schweizer Emissionen (mit CO als Tracer).....	86
7.4 Glossar.....	90

# 1. Zusammenfassungen

## 1.1 Zusammenfassung

Der durch den Menschen verursachte Anstieg der atmosphärischen Treibhausgase hat bereits zu einer messbaren Erwärmung der bodennahen Atmosphäre und der Erdoberfläche beigetragen. Diese Erwärmung soll in der Zukunft 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, damit die vereinbarte Temperaturobergrenze nicht überschritten wird. Das Ziel der Schweiz ist es, die Treibhausgasemissionen bis 2030 um 50 % gegenüber 1990 zu reduzieren, wobei ein Teil der Reduktionen im Ausland stattfinden soll, z. B. durch sogenannte Internationally Transferred Mitigation Outcomes (IT-MOs).

Neben Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>), dem wichtigsten vom Menschen direkt beeinflussten Treibhausgas, tragen auch anthropogene Nicht-CO<sub>2</sub>-Treibhausgase zur globalen Erwärmung bei. Gemessen in CO<sub>2</sub>-Äquivalenten, betrug im Jahr 2017 der Anteil von Methan (CH<sub>4</sub>) am gesamten schweizerischen Ausstoss von Treibhausgasen rund 10 Prozent, derjenige von Lachgas (N<sub>2</sub>O) rund 5 Prozent. Zudem sind in den letzten 20 Jahren die Emissionen der halogenierten organischen Substanzen um ein Vielfaches angestiegen und betragen 2017 knapp 4 Prozent der Schweizer Treibhausgasemissionen. Der grösste Teil dieses Anstiegs geht auf teilfluorierte Kohlenwasserstoffe (HFKW) zurück, welche unter dem Kyoto-Protokoll von 1997 rapportiert werden.

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. Das Montrealer Protokoll wurde im Jahr 2016 durch das sogenannte Kigali Amendment erweitert, und so unterliegen seit 1. Januar 2019 auch die nicht-ozonabbauenden HFKW dem Montrealer Protokoll. Dieses sieht für die HFKW eine schrittweise Verminderung des Verbrauchs in den nächsten Jahrzehnten vor.

Dieser Bericht behandelt die langjährigen Messungen von Nicht-CO<sub>2</sub>-Treibhausgasen (halogenierten organischen Substanzen, Methan und Lachgas) auf dem Jungfraujoch und in Beromünster, sowie die Verwendung dieser Messungen zur Abschätzung von Emissionen aus der Schweiz und umliegenden Ländern („top-down“ Methode). Dies ergänzt die von den Ländern aufgrund von Aktivitätsdaten und Emissionsfaktoren erstellten Treibhausgasinventare („bottom-up“ Methode). Die Messstation auf dem Jungfraujoch (3580 m.ü.M.) ist für die top-down Abschätzung der schweizerischen und europäischen Emissionen geeignet, da sie abseits von lokalen Emissionsquellen liegt aber regelmässig von Luftmassen beeinflusst wird, welche mit Emissionen aus den umliegenden Gebieten belastet sind. Beromünster ist, zusammen mit anderen tiefer gelegenen Stationen, andererseits sehr gut geeignet, um die Schweizer Emissionen von Methan und Lachgas räumlich aufgelöst abzuschätzen.

Die langjährigen Messungen der halogenierten Substanzen zeigen exemplarisch den Einfluss des Montrealer Protokolls auf die Konzentrationsverläufe dieser ozonabbauenden und klimawirksamen Gase (Abbildung S1). Nach dem Ersatz der FCKWs mit HFCKWs gingen zuerst die Konzentrationen von FCKW-11 zurück und anschliessend diejenigen von HFCKW-141b. Das als Ersatzsubstanz gebrauchte nicht-ozonabbauende HFKW-134a steigt als Folge dieser Entwicklung immer noch stark an. Da diese HFKWs jedoch einen erheblichen Einfluss auf das Klima haben, werden sie in den nächsten Jahren zu-

nehmend durch die neuen kurzlebigen HFOs (Hydrofluor-Olefine) ersetzt. Dies führte seit 2012 zu messbaren Konzentrationen von HFO-1234yf auf dem Jungfraujoch.

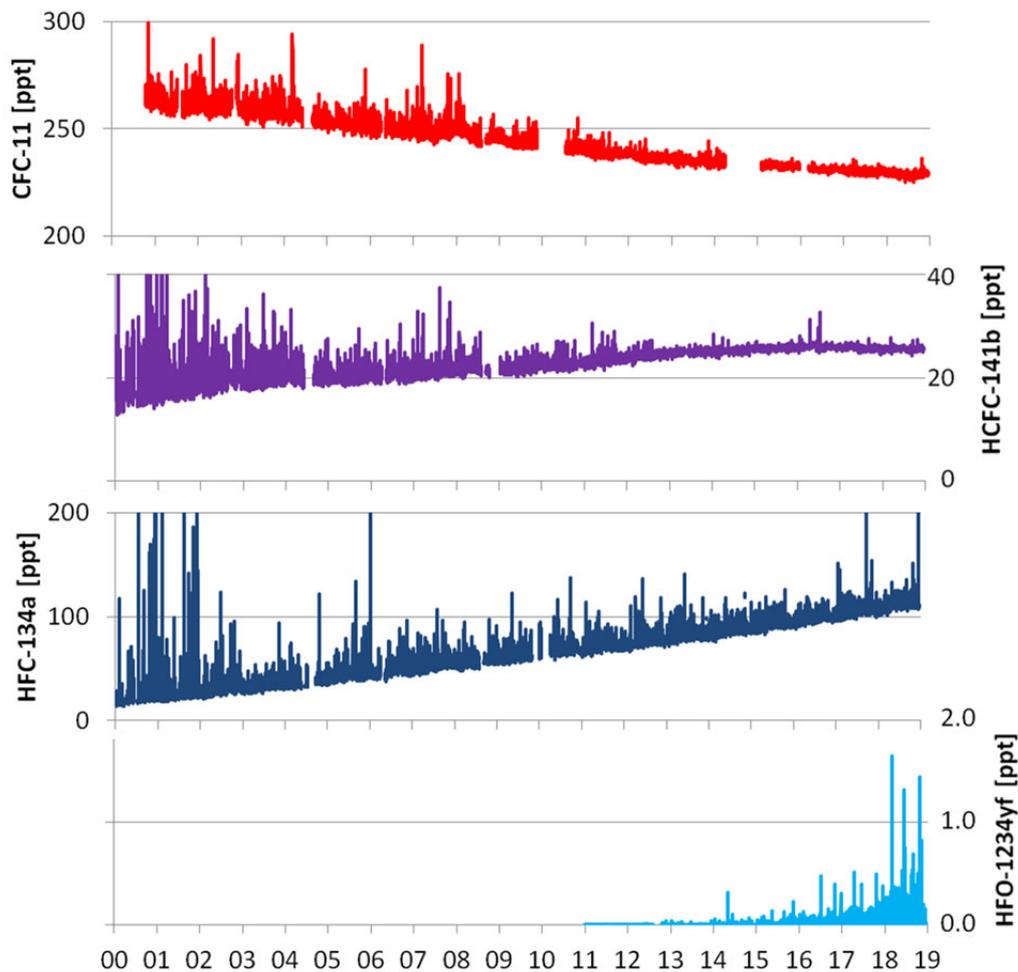


Abbildung S1: Langjährige Messungen der halogenierten organischen Substanzen an der Messstation Jungfraujoch zeigen den Einfluss des Montrealer Protokolls auf die atmosphärischen Konzentrationen der geregelten Substanzen sowie ihrer Ersatzstoffe.

In den letzten Jahren wurden auf dem Jungfraujoch einige halogenierte Substanzen weltweit zum ersten Mal gemessen. Hervorzuheben sind HFO-1234yf, HFO-1234ze(E) und HFCO-1233zd(E), welche in der Atmosphäre Lebensdauern von nur einigen Tagen haben. HFO-1234yf wird in Autoklimaanlagen als Ersatzprodukt für das langlebige, sehr klimawirksame HFKW-134a vermehrt eingesetzt. Dieser Technologiewechsel ist im internationalen Kontext zu sehen (F-Gas Verordnung der Europäischen Union, Kigali Amendment), wo die sehr klimaschädlichen langlebigen halogenierten organischen Substanzen mittelfristig durch kurzlebige Produkte ersetzt werden sollen. Die neuen Substanzen bauen sich zwar in der Atmosphäre sehr schnell ab, die Abbauprodukte sind jedoch teilweise sehr stabil (z.B. Trifluoressigsäure) und sollten deshalb in der Umwelt beobachtet werden.

Die Summe der vom Jungfraujoch abgeschätzten Schweizer Emissionen der wichtigsten HFKW, welche im Kyoto-Protokoll aufgeführt sind (HFKW-32, -125, -134a, -143a und -152a), betrug 2017 1.1 Mio. t CO<sub>2</sub>-Äquivalente. Dies ist tiefer als die ca. 1.5 Mio. t CO<sub>2</sub>-Äquivalente/Jahr, welche im Schweizer Treibhausgasinventar ausgewiesen werden. Die Differenz ist vor allem durch den Unterschied in der Emissionsabschätzung von HFKW-134a bedingt und ist aktuell Gegenstand weiterer Abklärungen.

Der Beitrag der übrigen HFKW, SF<sub>6</sub> und PFKW betrug 0.3-0.4 Mio. t CO<sub>2</sub>-Äquivalente, was gut mit dem Inventar übereinstimmt. Für die neu in der zweiten Verpflichtungsperiode des Kyoto-Protokolls rapportierten Schäumungsmittel HFKW-365mfc und HFKW-245fa bestehen beträchtliche Unterschiede zum Inventar, welche jedoch in der Gesamtbilanz eine untergeordnete Rolle spielen.

Die Emissionen der im Montrealer Protokoll verbotenen ozonabbauenden Substanzen, welche gemäss internationalen Richtlinien im Treibhausgasinventar der Schweiz nicht berücksichtigt werden, betragen 2017 0.7 Mio. t CO<sub>2</sub>-Äquivalente. Die Summe der über die Messungen abgeschätzten Emissionen aller halogenierten Treibhausgase betrug 2017 1.9 Mio. t CO<sub>2</sub>-Äquivalente, was ca. 4 Prozent der gesamten Schweizer Treibhausgasemissionen gemäss Treibhausgasinventar entspricht.

Nationale Emissionen von CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O wurden mit Hilfe von zusätzlichen Konzentrationsmessungen im Schweizer Mittelland (Beromünster, Lägern Hochwacht) und im Schwarzwald (Schauinsland, DE) und inverser Modellierung ermittelt. Dabei wurde für beide Substanzen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten im Schweizer Treibhausgasinventar festgestellt. Für CH<sub>4</sub> ergab sich eine fast perfekte Übereinstimmung für die Jahre 2013 bis 2017 (Abbildung S2). Der im Schweizer Treibhausgasinventar leicht negative Trend in den CH<sub>4</sub> Emissionen kann bislang aufgrund der Unsicherheiten in der inversen Modellierung (noch) nicht bestätigt werden. Für N<sub>2</sub>O waren 2017/2018 keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Methoden vorhanden. Für beide Substanzen wurden ausgeprägte jahreszeitliche Schwankungen in den Emissionen festgestellt, die jeweils gut mit dem momentanen Verständnis der Hauptemissionsprozesse übereinstimmen.

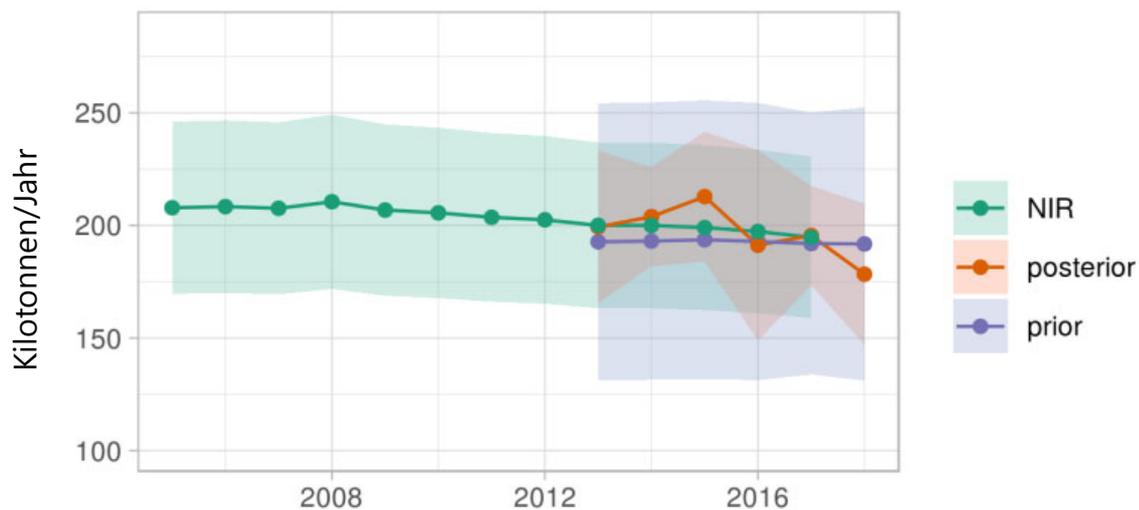


Abbildung S2: Zeitlicher Verlauf der Schweizer CH<sub>4</sub> Emissionen: (grün, NIR; National Inventory Report) Treibhausgasinventar, (violett) als a priori verwendeter Startwert in der inversen Modellierung und (orange) Ergebnis (a posteriori) der inversen Modellierung.

## 1.2 Résumé

L'augmentation des concentrations atmosphériques de gaz à effet de serre provoquée par les activités humaines a déjà entraîné un réchauffement mesurable de la basse atmosphère et de la surface terrestre. Selon l'accord de Paris sur le climat (décembre 2015), ce réchauffement doit être limité à +1,5°C, au pire à +2,0°C. A cette fin, les pays signataires annoncent les réductions d'émissions qu'ils entendent réaliser: ce sont les „contributions déterminées au niveau national“ (NDCs). L'objectif de la Suisse est de réduire ses émissions de gaz à effet de serre à 50% de leur niveau de 1990, en partie par le biais de réductions effectuées à l'étranger, par exemple par des „résultats d'atténuation transférés au niveau international“ (ITMOs).

Outre le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) – principal gaz à effet de serre produit par les activités humaines – d'autres gaz anthropogènes à effet de serre contribuent au réchauffement global. En 2017, exprimée en tonnes d'équivalents CO<sub>2</sub>, la part du méthane (CH<sub>4</sub>) s'élevait à quelque 10% et celle du protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) à environ 5% des rejets de gaz à effet de serre en Suisse. À cela s'ajoutent les composés organiques halogénés dont les émissions – plusieurs fois supérieures à ce qu'elles étaient il y a 20 ans – représentaient environ 4% des gaz à effet de serre en 2017. La majeure partie de cette augmentation est due aux hydrofluorocarbures (HFC), qui doivent être rapportés selon dans le cadre du Protocole de Kyoto de 1997.

En plus de réchauffer la planète, plusieurs composés organiques halogénés comprenant du chlore, tels que les CFC et les halons bromés, s'attaquent à la couche d'ozone stratosphérique („trou d'ozone“). C'est pourquoi ils ont été interdits par le Protocole de Montréal, ce qui a permis d'améliorer progressivement 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 non nuisibles à la couche d'ozone y sont également soumis depuis le 1er janvier 2019. L'amendement prévoit la réduction progressive de la consommation des HFC au cours des prochaines décennies.

Le présent rapport porte sur les mesures de gaz à effet de serre autres que le CO<sub>2</sub> (substances organiques halogénées, méthane et protoxyde d'azote) effectuées depuis de nombreuses années sur le Jungfraujoch et à Beromünster, ainsi que sur l'utilisation de ces données dans l'évaluation des émissions provenant de Suisse et des pays voisins (méthode "top-down"). Elles viennent compléter les inventaires nationaux de gaz à effet de serre basés sur les statistiques d'activités et les facteurs d'émission (méthode "bottom-up"). La station de mesure du Jungfraujoch (3580 m) convient bien à l'évaluation top-down des émissions suisses et européennes car elle est éloignée des sources d'émission locales mais sous l'influence régulière de masses d'air chargées des émissions des régions avoisinantes. Beromünster et les autres stations de basse altitude sont, elles, très bien placées pour localiser l'origine des émissions suisses de méthane et de protoxyde d'azote.

Les mesures sur le long terme de substances halogénées mettent clairement en évidence l'influence du Protocole de Montréal sur l'évolution des concentrations de ces gaz nuisibles à la couche d'ozone et à effet de serre (fig. S1). A la suite du remplacement des CFC par des HCFC, les concentrations en CFC-11 baissent régulièrement, suivies depuis peu par celles des HCFC-141b. La concentration en HFC-134a, substitut inoffensif pour la couche d'ozone, est toujours en augmentation. Mais cet hydrofluorocarbure a un lourd impact sur le climat et doit être progressivement remplacé dans les années à venir par les nouveaux HFO (hydrofluoroléfines) de courte durée de vie. Cela s'est traduit dès 2012 par des concentrations mesurables de HFO-1234yf sur le Jungfraujoch.

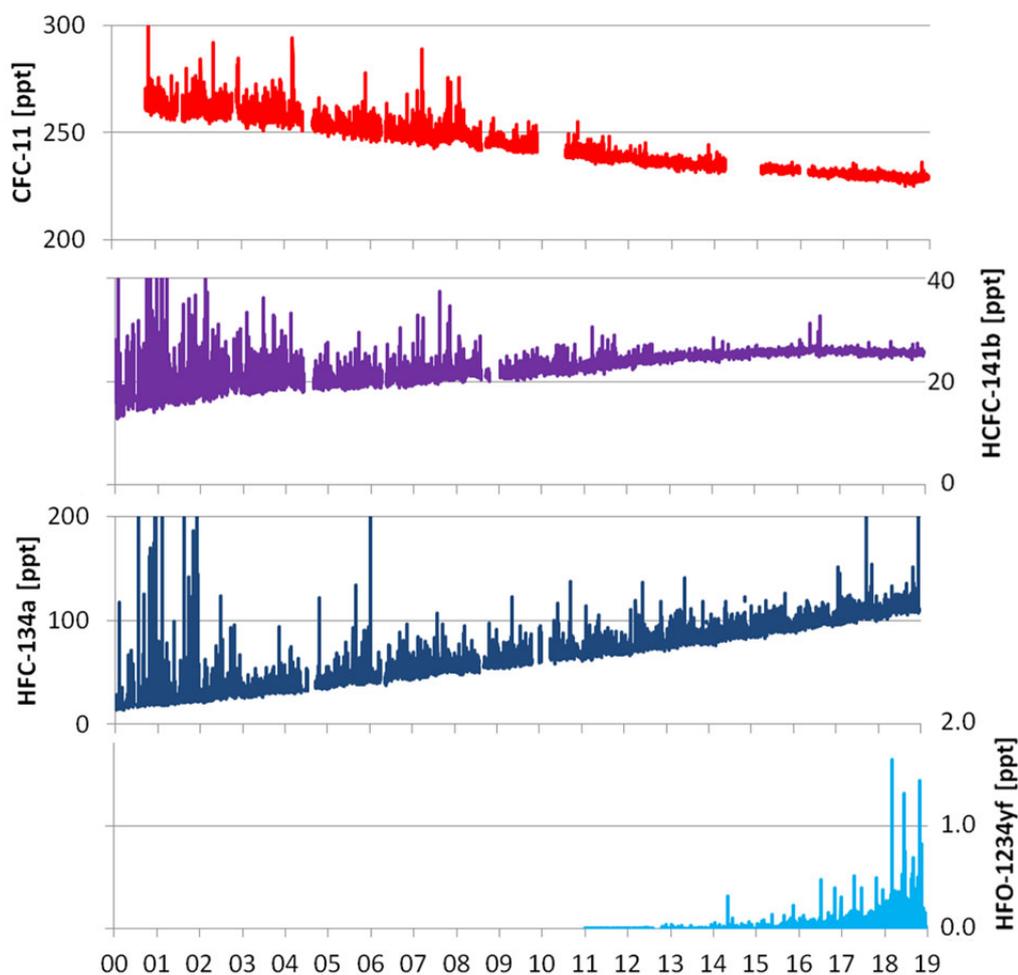


Fig. S1: Les mesures pluriannuelles de substances organiques halogénées à la station du Jungfraujoch mettent en évidence l'influence du Protocole de Montréal sur leur concentration atmosphérique et celle de leurs substituts.

Ces dernières années, des composés halogénés ont été détectés pour la première fois dans le monde au Jungfraujoch. Mentionnons en particulier les HFO-1234yf, HFO-1234ze(E) et HCFO-1233zd(E) dont la durée de vie dans l'atmosphère n'est que de quelques jours. Le HFO-1234yf connaît un usage croissant dans la climatisation automobile, en remplacement du HFC-134a de longue durée de vie et d'un lourd impact climatique. Ce changement de technologie doit être interprété 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 persistantes 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 être surveillés dans l'environnement.

La somme des émissions suisses évaluées au Jungfraujoch des principaux HFC soumis au Protocole de Kyoto (HFC-32, -125, -134a, -143a et -152a) équivalait en 2017 à 1,1 million de tonnes d'équivalents CO<sub>2</sub>. Ce chiffre est inférieur au 1,5 million de tonnes reporté dans l'inventaire suisse des gaz à effet de serre. La différence tient essentiellement à un écart d'évaluation des émissions de HFC-134a dont on cherche actuellement la raison.

La part des autres HFC, PFC et du SF<sub>6</sub> équivaut à 0,3-0,4 million de tonnes d'équivalents CO<sub>2</sub>, chiffre en bon accord avec l'inventaire. Pour ce qui concerne les agents moussants HFC-365mfc et HFC-245fa qui

relèvent depuis peu de la 2ème période d'engagement du Protocole de Kyoto, les écarts avec l'inventaire sont importants mais ces agents ne jouent qu'un rôle réduit dans le bilan global.

Les émissions de substances nuisibles à la couche d'ozone interdites par le Protocole de Montréal et qui, conformément aux directives internationales, ne sont pas prises en compte dans l'inventaire suisse des gaz à effet de serre, se sont élevées en 2017 à l'équivalent de 0,7 millions de tonnes d'équivalents CO<sub>2</sub>. La somme des émissions de gaz à effet de serre halogénés évaluée sur la base des mesures a atteint en 2017 l'équivalent de 1,9 million de tonnes d'équivalents CO<sub>2</sub>, soit environ 4% des émissions globales suisses de gaz à effet de serre retenues par l'inventaire.

Le niveau des émissions nationales de CH<sub>4</sub> et de N<sub>2</sub>O a été obtenu à l'aide de mesures supplémentaires de concentrations sur le Plateau suisse (Beromünster, Hochwart de Lägern) et dans la Forêt noire (Schauinsland, DE) ainsi que par modélisation inverse. Les émissions de ces deux substances correspondent bien aux valeurs de l'inventaire suisse des gaz à effet de serre. Pour le CH<sub>4</sub>, l'accord est presque parfait entre 2013 et 2017 (fig. S2). La légère tendance à la baisse des émissions de CH<sub>4</sub> dans l'inventaire n'a pas (encore) pu être confirmée en raison des incertitudes de la modélisation inverse. Quant au N<sub>2</sub>O, on n'observe en 2017/2018 aucune différence significative entre les résultats des deux méthodes. Les émissions des deux substances montrent de nettes fluctuations saisonnières, correspondant bien à la compréhension actuelle des principaux processus d'émission.

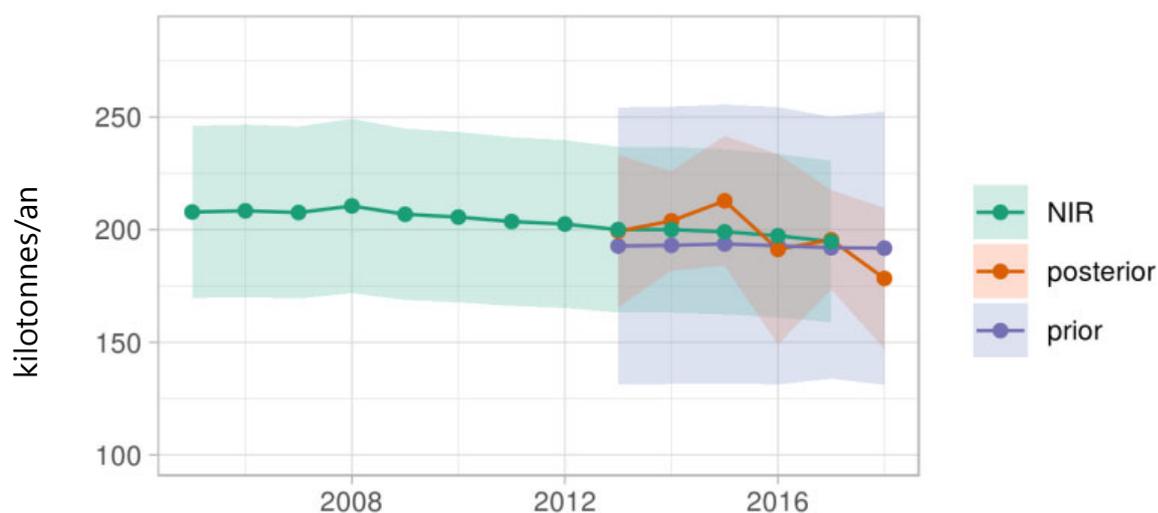


Fig. S2: Evolution des émissions suisses de CH<sub>4</sub>. Vert: inventaire suisse des gaz à effet de serre (NIR); violet: valeurs initiales (a priori) de la modélisation inverse; orange: résultats (a posteriori) de la modélisation inverse.

### 1.3 Riassunto

L'aumento delle concentrazioni di gas serra antropici nell'atmosfera ha già contribuito a un surriscaldamento misurabile dell'atmosfera vicina al suolo e della superficie terrestre. Questo surriscaldamento in futuro deve essere limitato a + 1,5°C fino a un massimo di + 2.0°C, secondo gli obiettivi dell'accordo di Parigi (dicembre 2015). In quest'accordo i paesi propongono delle diminuzioni delle emissioni, le cosiddette „Nationally Determined Contributions“ (NDC), in modo che il limite massimo dell'aumento della temperatura concordato non venga superato.

L'obiettivo della Svizzera è di ridurre entro il 2030 le emissioni di gas serra del 50% rispetto al 1990, in parte anche grazie a delle riduzioni effettuate all'estero, ad es. mediante i cosiddetti Internationally Transferred Mitigation Outcomes (ITMOs).

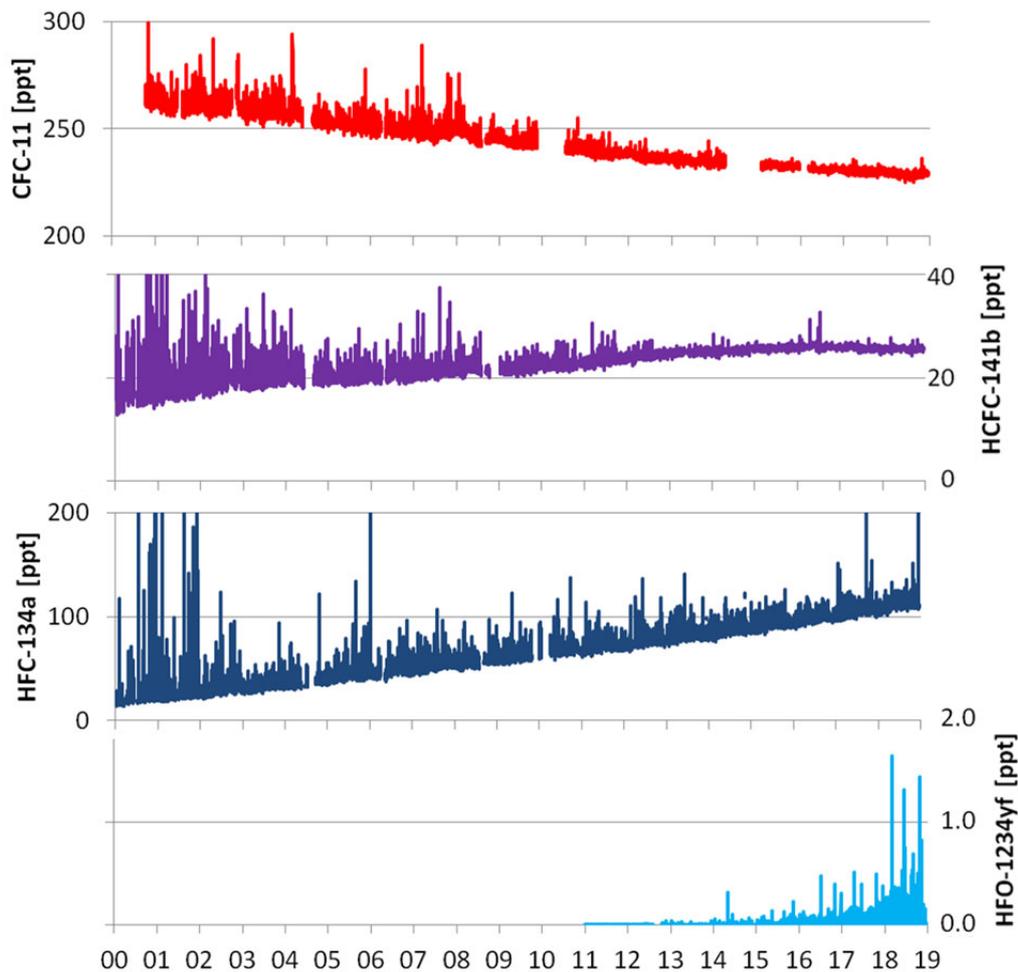
Oltre al diossido di carbonio (CO<sub>2</sub>), il più importante gas serra influenzato direttamente dall'uomo, anche i gas serra antropogenici diversi dal CO<sub>2</sub> contribuiscono al surriscaldamento globale. Misurata in CO<sub>2</sub> equivalenti, nel 2017, la percentuale di metano (CH<sub>4</sub>) nell'emissione complessiva di gas serra ammontava al 10% circa, e quella causata dal gas esilarante (N<sub>2</sub>O) al 5% circa. Inoltre, negli ultimi 20 anni le emissioni di sostanze organiche alogenate sono di gran lunga aumentate e nel 2017 ammontavano a circa il 4 per cento delle emissioni di gas serra in Svizzera. La maggior parte di quest'aumento è da ricondurre ai fluorocarburi parzialmente alogenati (HFC), le cui emissioni devono essere riportate secondo il protocollo di Kyoto del 1997.

Oltre a contribuire al surriscaldamento del pianeta parecchie sostanze organiche alogenate come i CFC, contenenti cloro, e i fluorocarburi bromati (halon), causano un impoverimento dello strato di ozono nella stratosfera ("buco nell'ozono"). Queste sostanze distruttrici dello strato di ozono sono state vietate dal protocollo di Montreal, e questo ha portato a un lento miglioramento della situazione. Il protocollo di Montreal è stato ampliato nel 2016 con il cosiddetto emendamento di Kigali, così che dal 1° gennaio 2019 anche gli HFC, che non impoveriscono lo strato di ozono, sono soggetti al protocollo di Montreal. Questo protocollo prevede una riduzione graduale dell'utilizzo di HFC nei prossimi decenni.

Il presente rapporto affronta il tema delle misurazioni dei gas serra diversi dal CO<sub>2</sub> (sostanze organiche alogenate, metano e gas esilarante) sullo Jungfraujoch e a Beromünster, e dell'utilizzo di queste misurazioni per la stima delle emissioni provenienti dalla Svizzera e dai paesi limitrofi (metodo "top-down"). Queste stime fungono da complemento per gli inventari dei gas serra stilati dalle nazioni sulla base dei dati di attività e dei fattori di emissione (metodo "bottom-up"). La stazione di misurazione sullo Jungfraujoch (3580 m.s.l.m.) è adatta per la stima top-down delle emissioni svizzere ed europee, visto che si trova all'esterno delle fonti di emissioni locali ma viene influenzata regolarmente dalle masse d'aria cariche di emissioni provenienti dalle regioni limitrofe. Beromünster, insieme ad altre stazioni situate ad altitudini inferiori, è molto adatta per la valutazione delle emissioni svizzere di metano e di gas esilarante.

Le misurazioni delle sostanze alogenate effettuate nel corso degli anni mostrano in modo esemplare l'influsso del protocollo di Montreal sull'andamento delle concentrazioni di questi gas che impoveriscono lo strato di ozono e influiscono sul clima (immagine S1). In seguito alla sostituzione dei CFC con gli HFC, le concentrazioni di CFC e, in un secondo momento, quelle di HFC 141b, sono diminuite. Le concentrazioni di HFC-134a, sostanza di sostituzione che non impoverisce lo strato di ozono, sono invece aumentate. Ma siccome gli HFC influiscono considerevolmente sul clima, nel corso dei prossimi anni verranno sempre più frequentemente sostituiti con gli HFO (idrofluoroolefine), sostanze

che possiedono una breve vita nell'atmosfera. Questo ha portato dal 2012 a concentrazioni misurabili di HFO-1234yf sullo Jungfraujoch.



*Immagine 1: Le misurazioni delle sostanze organiche alogenate effettuate nel corso degli anni presso la stazione di misurazione sullo Jungfraujoch mostrano l'influsso del protocollo di Montreal sulle concentrazioni atmosferiche delle sostanze regolamentate e dai loro sostituti.*

Negli ultimi anni, diverse sostanze alogenate sono state misurate per la prima volta in tutto il mondo sullo Jungfraujoch. In particolare gli HFO-1234yf, HFO-1234ze(E) e HFCO-1233zd(E), la cui durata di vita nell'atmosfera è solo di alcuni giorni. L'HFO-1234yf viene sempre più utilizzato nei sistemi di climatizzazione per automobili come prodotto sostitutivo dell'HFC-134a, che possiede una lunga durata di vita nell'atmosfera e possiede un potenziale ad effetto serra elevato. Questo cambiamento di tecnologia è percepibile nel contesto internazionale (regolamento sui gas fluorurati dell'Unione Europea, emendamento di Kigali), che prevede la sostituzione a lungo termine delle sostanze organiche alogenate persistenti nell'atmosfera e molto nocive per il clima con prodotti che possiedono una breve durata di vita nell'atmosfera. Le nuove sostanze si decompongono velocemente nell'aria ma i prodotti di degradazione sono tuttavia in parte molto stabili (ad es. l'acido trifluoroacetico) e dovrebbero quindi essere sorvegliati nell'ambiente.

Le emissioni totali della Svizzera stimate dallo Jungfraujoch per i più importanti HFC elencati nel Protocollo di Kyoto (HFC-32, -125, -134a - 143a e 152a), ammontavano nel 2017 a 1.1 milioni di tonnellate di CO<sub>2</sub> equivalenti. Ciò è inferiore ai circa 1.5 milioni di tonnellate di CO<sub>2</sub> equivalenti all'anno ri-

portati nell'inventario svizzero dei gas serra. La discrepanza è dovuta soprattutto alla differenza nella stima delle emissioni di HFC-134a ed è attualmente oggetto di ulteriori accertamenti.

Il contributo degli altri HFC, dei PFC e dell'SF<sub>6</sub> ammontava a 0.3-0.4 milioni di tonnellate di CO<sub>2</sub> equivalenti e coincide bene con i dati dell'inventario. Per quanto riguarda gli agenti schiumogeni HFC-365mfc e HFC-365fa, recentemente riportati nel secondo periodo d'impegno del protocollo di Kyoto, sussistono delle differenze considerevoli tra le misure e quanto riportato nell'inventario. Queste differenze rivestono tuttavia un ruolo secondario nel bilancio complessivo.

Le emissioni delle sostanze che impoveriscono lo strato di ozono che, secondo le direttive internazionali, non vengono prese in considerazione nell'inventario svizzero dei gas serra, ammontavano nel 2017 a 0.7 milioni di tonnellate di CO<sub>2</sub> equivalenti. Le emissioni totali stimate tramite le misurazioni di tutti i gas serra alogenati ammontavano nel 2017 a 1.9 milioni di tonnellate di CO<sub>2</sub> equivalenti, il che corrisponde circa al 4 per cento di tutte le emissioni di gas serra in Svizzera secondo l'inventario svizzero dei gas serra.

Le emissioni nazionali di CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O sono state rilevate mediante ulteriori misurazioni nell'Altopiano svizzero (Beromünster, Lägern Hochwacht) e nella Foresta Nera (Schauinsland, DE), e con l'ausilio della modellazione inversa. Nelle misurazioni è stata riscontrata per entrambe le sostanze, una buona congruenza con i valori dell'inventario dei gas serra svizzero. Il risultato delle misurazioni di CH<sub>4</sub> corrisponde molto bene ai risultati delle misurazioni effettuate tra il 2013 e il 2017 (Immagine S2). Il trend leggermente negativo nell'inventario svizzero dei gas serra per le emissioni di CH<sub>4</sub> non può per ora (ancora) essere confermato a causa delle insicurezze nella modellazione inversa. Per il N<sub>2</sub>O nel 2017/2018 non sono state riscontrate differenze significative tra i due metodi. Per entrambe le sostanze sono state riscontrate forti oscillazioni stagionali delle emissioni, che corrispondono alla comprensione attuale dei principali processi di emissione.



Immagine 2: Evoluzione delle emissioni di CH<sub>4</sub> in Svizzera: (verde, NIR; National Inventory Report) inventario dei gas serra, (viola) come valore a priori utilizzato nella modellazione inversa e (arancione) risultato (a posteriori) della modellazione inversa.

## 1.4 Summary

The increase in atmospheric greenhouse gases caused by humans has already contributed to a measurable warming of the ground-level atmosphere and the Earth's surface. According to the Paris Agreement (December 2015) the future global warming should be smaller than +1.5°C and a maximum of +2.0°C. Countries which are party to the convention propose emission reductions or so-called nationally determined contributions (NDCs) to ensure that the agreed upper temperature limit is not exceeded. Switzerland aims to reduce greenhouse gas emissions up to 2030 by 50% when compared to 1990, with part of this reduction being achieved abroad through, for example, so-called internationally transferred mitigation outcomes (ITMOs).

In addition to carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), the most important greenhouse gas directly influenced by humans, anthropogenic non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases also contribute to global warming. Measured in CO<sub>2</sub> equivalents, methane (CH<sub>4</sub>) accounted for approximately 10 per cent of Switzerland's overall greenhouse gas emissions in 2017, and nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) representing around 5 per cent. In addition, there has been a manifold increase in emissions created by halogenated organic substances over the past 20 years, with these accounting for around 4% of Switzerland's greenhouse gas emissions in 2017. The lion's share of this increase is due to partially fluorinated hydrocarbons (HFC) listed in the Kyoto Protocol of 1997.

In addition to contributing to global warming, many halogenated organic substances such as chlorinated CFCs and brominated halons are also responsible for the depletion of the ozone layer in the stratosphere (the ozone hole). These ozone-depleting substances were prohibited by the Montreal Protocol, resulting in a gradual improvement in the situation. The Montreal Protocol was extended in 2016 through the so-called Kigali Amendment. As a result, HFCs that are not classified as ozone-depleting substances are also regulated by the Montreal Protocol as of 1 January 2019. The Amendment provides for an incremental reduction in consumption of the HFCs over the coming decades.

This report addresses measurements of non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases (halogenated organic substances, methane and nitrous oxide) recorded over many years on the Jungfrauoch and in Beromünster, and the use of these measurements to estimate emissions emanating from Switzerland and surrounding countries (the top-down method). This supplements the greenhouse gas inventories created by the countries on the basis of activity data and emission factors (the bottom-up method). The monitoring station on the Jungfrauoch (3580 metres above sea level) is well suited for the top-down estimation of Swiss and European emissions as though it is located at a distance from local emission sources it is also regularly influenced by air masses polluted by emissions from adjacent regions. On the other hand, Beromünster and other stations at a lower level are ideal for spatially resolved estimation of Swiss methane and nitrous oxide emissions.

Measurements of halogenated substances conducted over many years provide an example of the impact of the Montreal Protocol on concentrations of these ozone-depleting and climate-impacting gases (Fig. S1). The replacement of CFCs through HCFCs initially resulted in a drop in CFC-11 concentrations and, subsequently, those of HCFC-141b. HFC-134a, which is not classified as ozone depleting and is used as a substitute substance, is still rising sharply as a consequence of this development. However, as the impact of these HFCs on the climate is considerable, they will be increasingly replaced in the coming years through new short-lived HFOs (hydrofluoroolefins). This has resulted in measurable concentrations of HFO-1234yf on the Jungfrauoch since 2012.

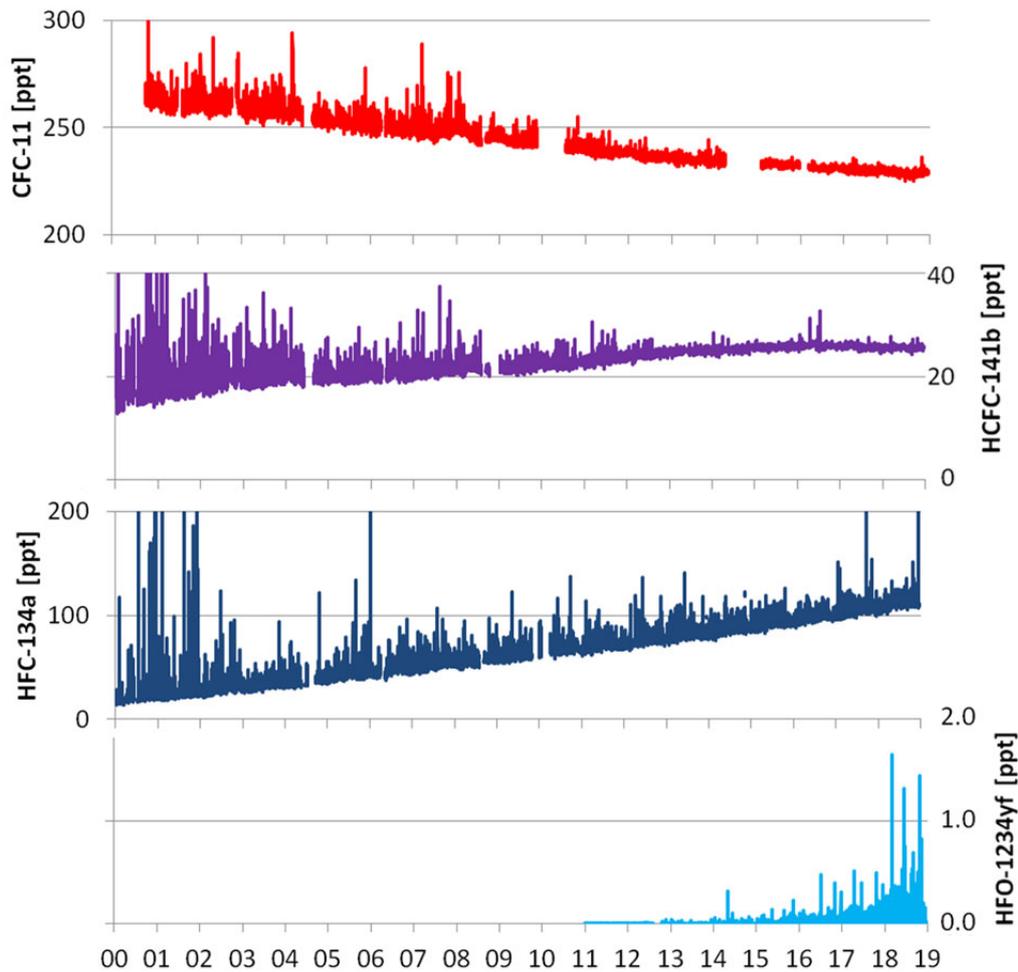


Figure S1: Measurements of halogenated substances conducted over many years at the Jungfraujoch monitoring station demonstrate the impact of the Montreal Protocol on atmospheric concentrations of regulated substances and their replacements.

In recent years, certain halogenated substances were measured for the first time worldwide on the Jungfraujoch. These include in particular HFO-1234yf, HFO-1234ze(E) and HCFO-1233zd(E), substances that have lifetimes of just a few days in the atmosphere. HFO-1234yf is increasingly used in vehicle air-conditioning systems as a replacement for the long-lived HFC-134a that has a severe impact on the climate. This change in technology should be viewed in an international context (F-Gas Regulation of the European Union, Kigali Amendment), where the aim is to replace long-lived halogenated organic substances that are extremely harmful to the climate with short-lived products in the medium term. 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 subjected to environmental monitoring.

Estimates of the sum of Swiss emissions of the most important HFCs listed in the Kyoto Protocol (HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-143a and HFC-152a) made on the Jungfraujoch amounted to 1.1 million tonnes of CO<sub>2</sub> equivalents in 2017. This is lower than the approximately 1.5 million tonnes of CO<sub>2</sub> equivalents per annum indicated in the Swiss Greenhouse Gas Inventory. The gap is primarily explained by the difference in the estimated emissions for HFC-134a, and this is currently the subject of further clarifications.

Contributions made by other types of HFCs, SF<sub>6</sub> and PFCs amounted to 0.3-0.4 million tonnes of CO<sub>2</sub> equivalents, corresponding closely to figures in the inventory. Significant differences to the inventory are evident for the HFC-365mfc and HFC-245fa, foaming agents newly reported in the second Kyoto commitment period, but these play a subordinate role in the overall balance.

Emissions of ozone-depleting 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 0.7 million tonnes of CO<sub>2</sub> equivalents in 2017. The total for emissions of all halogenated greenhouse gases estimated through measurements was 1.9 million tonnes of CO<sub>2</sub> equivalents in 2017, corresponding to approximately 4 per cent of all Swiss greenhouse gas emissions pursuant to the Greenhouse Gas Inventory.

National emissions of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O were determined with the aid of additional concentration measurements realised in central Switzerland (Beromünster, Lägern-Hochwacht) and on the Schauinsland in Germany's Black Forest and through inverse modelling. Values for both substances were found to correspond very closely to those in the Swiss Greenhouse Gas Inventory in this respect. Those for CH<sub>4</sub> were almost a perfect match in the years from 2013 to 2017 (Fig. S2). The slightly negative trend for CH<sub>4</sub> emissions in the Swiss Greenhouse Gas Inventory has not (yet) been confirmed due to uncertainties associated with inverse modelling. No significant differences between the two methods were evident for N<sub>2</sub>O in 2017/2018. Pronounced seasonal fluctuations in emissions were determined for both substances that correspond well with the current understanding of the main emission processes.

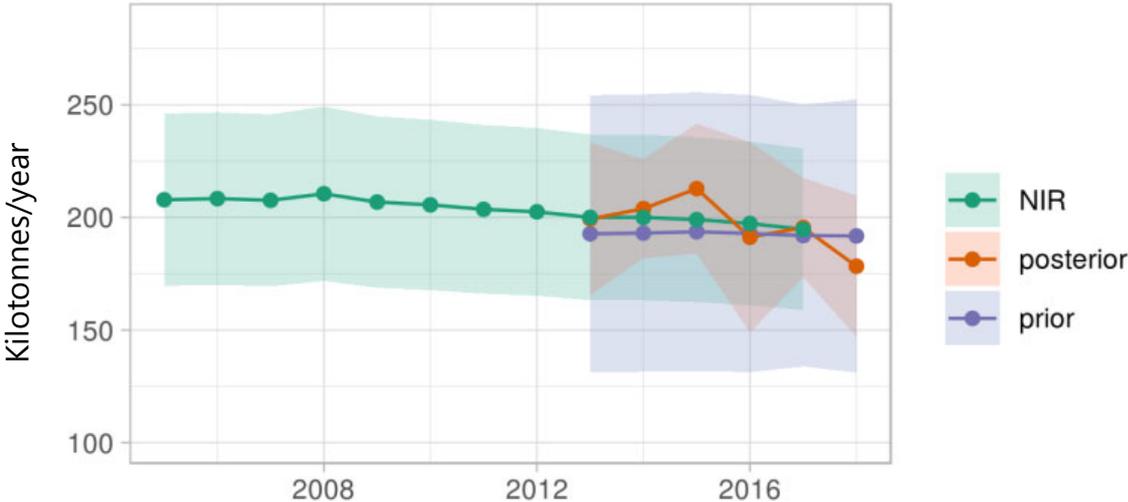


Figure S2: Chronological sequence of Swiss CH<sub>4</sub> emissions: (green, NIR; National Inventory Report) Greenhouse Gas Inventory, (violet) as an a priori start value in inverse modelling and (orange) as a result (a posteriori) of inverse modelling.

## **2. Einleitung**

Die Messungen und Analysen des ab dem Jahr 2000 laufenden HALCLIM Projektes werden ab 2018 im neuen CLIMGAS-CH Projekt fortgeführt, was die langfristige Identifikation von Trends und Trendänderungen gewährleistet. In CLIMGAS-CH werden die kontinuierlichen Messungen von Nicht-CO<sub>2</sub>-Treibhausgasen auf dem Jungfraujoch (halogenierte Substanzen, Methan, Lachgas) 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.

### **2.1 Gesetzliche Grundlage der Messungen**

Die Schweiz hat das Rahmenübereinkommen über Klimaänderungen (UNFCCC), das Kyoto-Protokoll und das zugehörige Doha Amendment für die zweite Verpflichtungsperiode des Kyoto-Protokolls, sowie – am 6. Oktober 2017 – das Übereinkommen von Paris ratifiziert. Dabei verpflichtete sich die Schweiz, die nationalen Emissionen von CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O und langlebigen, fluorierten Stoffen zu rapportieren. Das Bundesamt für Umwelt (BAFU) erstellt das Treibhausgasinventar nach den Richtlinien des UNFCCC. Dabei ist das Bundesgesetz über die Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen (CO<sub>2</sub>-Gesetz; SR 641.71) der gesetzliche Rahmen. Daneben regelt das Montrealer Protokoll (SR 0.814.021) halogenierte Substanzen, welche neben ihrer Wirkung als Treibhausgase zusätzlich zum Abbau der Ozonschicht beitragen. Der Umgang mit diesen Stoffen ist in der Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung (ChemRRV, SR 814.81) geregelt. Neu wird die Verwendung der langlebigen F-Gase ebenfalls im Montrealer Protokoll (Kigali Amendment) geregelt und langfristig limitiert.

### **2.2 Messungen von Nicht-CO<sub>2</sub>-Treibhausgasen in der Schweiz**

An der hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch werden die halogenierten Treibhausgase seit dem Jahr 2000 und Lachgas sowie Methan seit 2004 kontinuierlich gemessen. Diese Messungen bilden die Grundlage für die Abschätzung der schweizerischen Emissionen dieser Gase (siehe Kapitel 2.2.1 und 3) mit Hilfe von Umweltdaten. Mit den neu installierten Messungen in Beromünster für Methan und Lachgas konnten die Abschätzungen dieser vor allem aus der Landwirtschaft und im Mittelland emittierten Treibhausgase erheblich verbessert werden. Abbildung 1 zeigt die Lage der Standorte Jungfraujoch und Beromünster in der Schweiz und ihre Position zum Mittelland.

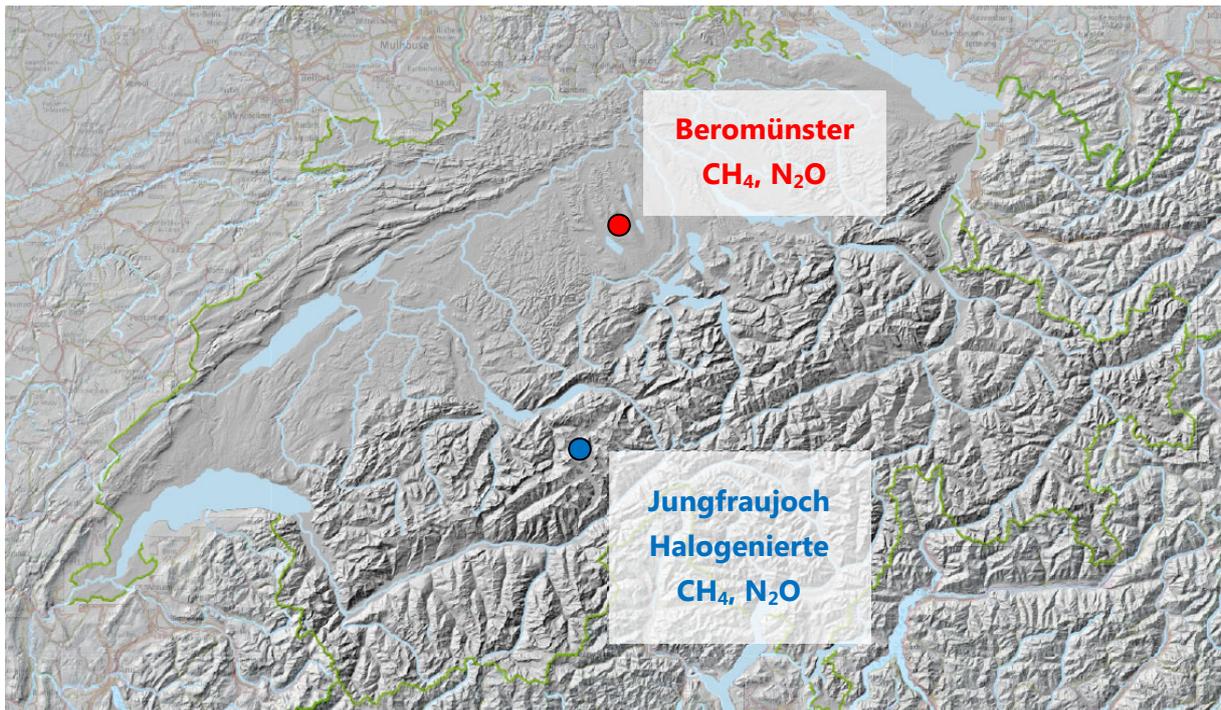


Abbildung 1: Kontinuierliche Messung von Nicht-CO<sub>2</sub>-Treibhausgasen in der Schweiz: Halogenierte Treibhausgase, Methan und Lachgas an der hochalpinen Station Jungfraujoch (3580 m.ü.M) sowie Methan und Lachgas in Beromünster (797 m.ü.M) im Schweizer Mittelland.

### 2.2.1 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<sub>2</sub>- bis C<sub>7</sub>-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.

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.

Nebst den halogenierten Verbindungen werden auf dem Jungfraujoch auch Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Methan (CH<sub>4</sub>) und Lachgas (N<sub>2</sub>O) gemessen (Abb. 38). Kontinuierliche CO<sub>2</sub>-Messungen auf dem Jungfraujoch werden seit Dezember 2004 von der Abteilung 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<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>-Zeitreihen des Instituts für Klima und Umweltphysik der Uni Bern und der Empa hat erlaubt, die CO<sub>2</sub>-Messungen mit dem schnellen und präzisen CRDS Instrument fortzusetzen, ohne die Homogenität der langjährigen Zeitreihe zu gefährden.

Für CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O 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<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> im Dezember 2009 wurden zusätzlich CH<sub>4</sub>-Messungen im Sekundentakt und sehr guter Präzision möglich. Aufgrund der besseren Qualität der CH<sub>4</sub>-Messungen mit Infrarotspektrometrie werden seit Januar 2010 diese Daten als die primäre CH<sub>4</sub>-Datenreihe verwendet. Die CH<sub>4</sub>-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<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>O-Messung mit dem Laserspektrometer als primäre N<sub>2</sub>O-Datenreihe verwendet und Messungen mit dem GC-ECD wurden im Sommer 2016 eingestellt.

### **2.2.2 Beromünster**

Die Messstation Beromünster wurde am ehemaligen Funkturm des Schweizer Landessenders Beromünster im Jahr 2012 von der Universität Bern im Rahmen des SNF Sinergia Projekts CarboCount CH eingerichtet. Die Station wurde mit einem PICARRO G2402 (Santa Clara, California, USA) „cavity ring-down“ Spektrometer (CRDS) ausgerüstet, das parallel CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O und CO misst. Zusätzliche meteorologische Sensoren (Temperatur, Feuchte, Druck, Wind) wurden ebenfalls installiert (Gill MetPak II, Gill Instruments Ltd., Hampshire, United Kingdom). Diese Treibhausgasmessungen werden laufend gegen internationale Standards kalibriert (WMO X2007 für CO<sub>2</sub>, WMO X2004 für CH<sub>4</sub> und WMO X2004 für

CO). Die dafür verwendeten Kalibrationsgasflaschen wurden an der Empa befüllt und eingemessen. Zusätzlich zu den Kalibrationsgasen wird regelmässig ein Target Gas vermessen, welches nicht in der Kalibration verwendet wird. Letztere Messungen erlauben eine unabhängige Abschätzung der Genauigkeit des Messsystems auf  $<0.1$  ppm für  $\text{CO}_2$ ,  $<0.5$  ppb für  $\text{CH}_4$  und  $<2$  ppb für CO. Der Turm verfügt über eine Gesamthöhe von 217 Metern mit Gaseinlässen und meteorologischen Instrumenten auf 5 verschiedenen Höhen über Grund (12, 45, 72, 132, 212 m).

2016 wurde der Standort Beromünster in das Messnetz des Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL) aufgenommen und um diverse Messungen der Luftqualität ergänzt. Seit März 2017 werden  $\text{N}_2\text{O}$ -Messungen von der höchsten Einlasshöhe des Turms durchgeführt. Dazu wurde ein weiteres PICARRO CRDS zur parallelen Messung von  $\text{N}_2\text{O}$  und CO (G5310, Piccaro Inc., Santa Clara, California, USA) installiert. Analog zu den anderen Treibhausgasmessungen wurden auch für die  $\text{N}_2\text{O}$ -Messungen Kalibrationsgasflaschen befüllt, an der Empa eingemessen und an der Station als Kalibrationsgase und Target Gas verwendet. Das G5310 Spektrometer zeigte im Feld eine Genauigkeit von  $<0.05$  ppb für  $\text{N}_2\text{O}$  und  $<0.1$  ppb für CO. Während der ersten zwei Jahre des Betriebs traten zwei längere Unterbrüche der Messungen aufgrund von Gerätefehlern auf: von September 2017 bis Anfang November 2017 aufgrund einer defekten Pumpe der Laserkühlung und von Oktober 2018 bis Februar 2019 aufgrund eines Defekts des Detektors. Im letzteren Fall war es notwendig, das Instrument vom Hersteller in den USA reparieren zu lassen.

### **2.3 Weltweite Messung von Nicht- $\text{CO}_2$ -Treibhausgasen**

Die seit dem Jahr 2000 betriebenen kontinuierlichen Messungen der halogenierten Treibhausgase auf dem Jungfraujoch sind seit dem Jahr 2010 in das weltweite AGAGE-Messnetz integriert. AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment) ist das führende Messnetz für die kontinuierliche Messung dieser klimawirksamen- und ozonabbauenden Substanzen und besteht aus 12 Stationen (Abbildung 2). Neben dem Jungfraujoch werden die halogenierten Treibhausgase in Europa an drei weiteren Stationen des AGAGE-Netzwerkes kontinuierlich gemessen. Die Station in Mace Head (Irland) ist eine globale Hintergrundstation im Nordwesten Europas, welche aber periodisch von Emissionen aus England und Frankreich beeinflusst wird. Sie stellte bis 2010 das Bindeglied vom Jungfraujoch zum globalen AGAGE-Messnetz dar. Die Station auf dem Monte Cimone (Italien) ist wie das Jungfraujoch eine Hochgebirgsstation (2160 m.ü.M.). Sie ist von grosser Bedeutung für die Lokalisierung und Quantifizierung von Emissionen aus Norditalien. Zusätzlich werden die halogenierten Treibhausgase in Ny-Ålesund (Spitzbergen) gemessen. Diese Station ist wichtig zur Bestimmung der Hintergrundkonzentration in der nördlichen Hemisphäre.

Das weltweite AGAGE Messnetz ist verlinkt mit demjenigen der NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration, USA), welche ein weltweites Messnetz unterhält, in dem in wöchentlichem Abstand Luftproben in Gaskanistern gesammelt werden, welchen anschliessend in einem zentralen Labor analysiert werden.

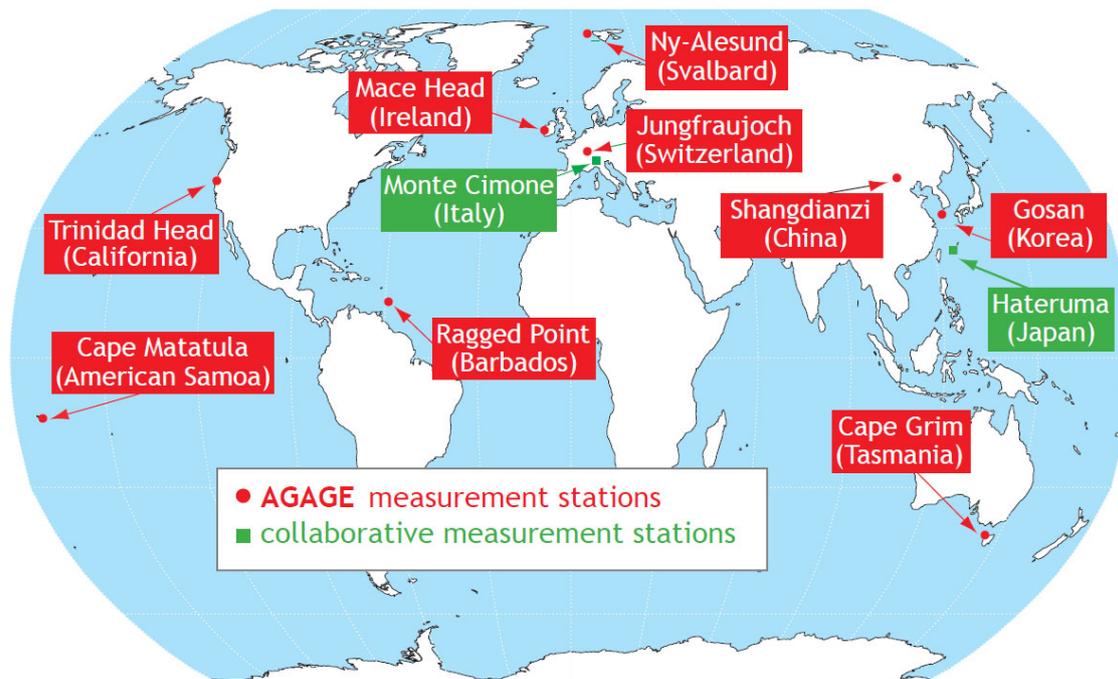


Abbildung 2: Weltweite kontinuierliche Messungen zur Analyse der Nicht-CO<sub>2</sub>-Treibhausgase innerhalb von AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment) und der assoziierten Messstationen.

Neben den halogenierten Substanzen werden im Projekt ICOS-CH kontinuierliche Messungen der Treibhausgase Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Methan (CH<sub>4</sub>) und Lachgas (N<sub>2</sub>O) auf dem Jungfrauoch durchgeführt. Diese Aktivitäten sind Bestandteil des europäischen Forschungsinfrastruktur-Projektes ICOS (Integrated Carbon Observation System), welches mit Hilfe von Messungen die Quantifizierung und das Verständnis der Treibhausgas-Bilanz in Europa unterstützt.

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 IG<sup>3</sup>IS Projekt der WMO vorgesehen sind.

Die Mitarbeit und das Einbringen des Expertenwissens in internationale Berichte (wie z.B. bei den 4-jährlichen Ozone Assessments der WMO/UNEP) soll weitergeführt werden. Zusätzlich werden die bestehenden Kontakte zur internationalen Forschungsgemeinschaft dazu genutzt, die Messungen auf dem Jungfrauoch in wissenschaftlich begutachteten Publikationen einzubringen.

Die hervorragende Zusammenarbeit der Empa mit internationalen Forschungsprojekten (AGAGE, ICOS) und der Industrie ist von grösster Bedeutung. Die weltweiten Messungen der halogenierten Treibhausgase tragen ausserdem zu globalen Emissionsabschätzungen bei, welche in Publikationen und internationalen Berichten verwendet werden.

## 2.4 Emissionsmodellierung

Die in den vorhergehenden HALCLIM Projekten entwickelten Analysemethoden werden in CLIMGAS-CH 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 die Identifizierung geeigneter Situationen mit hoher Verweildauer der Luftmassen über der Schweiz mit Hilfe hochaufgelöster FLEXPART-COSMO Simulationen erfolgen. Diese ergänzenden und verfeinerten Methoden werden jeweils gegenüber der ursprünglichen CO-Tracer Methode evaluiert.

Für die Abschätzung europäischer Emissionen der halogenierten Treibhausgase 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 Empa wird prüfen, in wie weit das verbesserte COSMO-Modell mit 1 km x 1 km Auflösung (vorher 2 km x 2 km) zur Emissionsmodellierung verwendet werden kann. Diese hochaufgelösten Windfelder sollten die Qualität der Transportsimulation zum Jungfraujoch verbessern und damit längerfristig für den routinemässigen Einsatz verwendet werden könnten.

Bei der Abschätzung der Schweizer Emissionen von Methan und Lachgas werden in CLIMGAS-CH die Messungen im Schweizer Mittelland mit dem Hauptgewicht in Beromünster durchgeführt. Dabei kommen Methoden zur inversen Modellierung zum Tragen, die in Vorläuferprojekten entwickelt wurden.

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 Treibhausgasinventars. Als Ausgangspunkt für die inverse Modellierung dient das detaillierte MAIOLICA-Inventar für 2011, das jeweils auf die im Schweizer Treibhausgasinventar publizierten totalen Emissionen skaliert wird.

### **3. Kontinuierliche Messung der Nicht-CO<sub>2</sub>-Treibhausgase**

#### **3.1 Konzentrationen und Trends von halogenierten Substanzen**

##### **3.1.1 Konzentrationen und Trends auf dem Jungfraujoch**

In Tabelle 1 sind die auf dem Jungfraujoch gemessenen halogenierten Treibhausgase, deren Hintergrundkonzentrationen und ihre Veränderungen in den letzten 4 Jahren (2015-2018) 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 HFKW 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 Verschmutzungsereignisse an den europäischen Stationen fehlen für diese Substanz, was darauf hinweist, dass ihre Verwendung in Europa gering ist.

Für die extrem langlebigen perfluorierten Verbindungen SF<sub>6</sub>, PFKW-116, PFKW-218 und PFKW-318 ist bei den Hintergrundkonzentrationen ein relativer Anstieg von mehreren Prozent pro Jahr festzustellen. Den absolut gesehen grössten Anstieg weist jedoch mit 0.8 ppt/Jahr CF<sub>4</sub> auf. Die Konzentrationen der langlebigen C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> und C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>, 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 SF<sub>6</sub> zeigte sich in den letzten Jahren global ein konstantes Wachstum. Aufgrund der Langlebigkeit und des sehr hohen GWPs (23'500) sind Bestrebungen im Gange, SF<sub>6</sub> 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. Bezüglich der Reduktion des totalen Chlorgehalts in der Atmosphäre (als Indikator für den stratosphärischen Ozonabbau) nehmen seit einigen Jahren FCKW-11 und FCKW-12 die wichtigsten Rollen ein. Für diese beiden Substanzen werden globale Emissionen von immer noch 50 – 100

kt/Jahr abgeschätzt und es existieren messbare Unterschiede zwischen der Nord- und der Südhemisphäre, was auf immer noch bedeutende Quellen in der Nordhemisphäre hinweist. Diese sind ab 2013 für FCKW-11 wieder am Ansteigen mit dem Schwerpunkt der neuen Emissionen aus Südostasien. Für die anderen FCKW sind innerhalb der Messunsicherheit keine interhemisphärischen Gradienten mehr feststellbar.

Die ebenfalls im Montrealer Protokoll enthaltenen 1,1,1-Trichlorethan zeigt 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 Montrealer Protokolls). Für das Tetrachlorkohlenstoff ( $\text{CCl}_4$ ) sind weltweit immer noch beträchtliche Emissionen von über 30 kt/Jahr vorhanden, welche vor allem in China lokalisiert sind. Die Konzentrationen des in der Schädlingsbekämpfung eingesetzten Methylbromid ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) sind weiterhin abnehmend. Das in gewissen Anwendungsbereichen von  $\text{CH}_3\text{Br}$  als Ersatz verwendete Sulfurylfluorid ( $\text{SO}_2\text{F}_2$ ) steigt dagegen mit ca. 6 %/Jahr an.

Die hauptsächlich als Feuerlöschmittel eingesetzten Halone H-1301, H-1211 und H-2402 sind ebenfalls im Montrealer 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.

	Chemische Formel	Hintergrund <sup>e)</sup> Ende 2018 [ppt]	Änderung Hintergrundkonz. 1/2015– 12/2018 <sup>b)</sup>		Atmosphärische Lebenszeit <sup>a)</sup> [Jahre]	Treibhausgas- potential GWP (100 Jahre) <sup>f)</sup>	Verwendung	Varia
			[ppt/Jahr]	[%/Jahr]				
<b>PFKW und SF<sub>6</sub>:</b>								
Tetrafluormethan	CF <sub>4</sub>	85.5	0.80	1.0	50000	6630	z.T. geogen, Aluminiumindustrie	Kyoto Prot.
Perfluorethan, PFKW-116	CF <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	4.85	0.09	1.9	10000	11100	Leiterplattenindustrie	Kyoto Prot.
Octafluorpropan, PFKW-218	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	0.68	0.018	2.8	2600	8900	Leiterplattenindustrie	Kyoto Prot.
Octafluorocyc. butan, PFKW-318	CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	1.75	0.065	4.0	3200	9540	Leiterplattenindustrie	Kyoto Prot.
C <sub>4</sub> F <sub>10</sub>	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	0.19	0 <sup>d)</sup>	0 <sup>d)</sup>			Leiterplattenindustrie	
C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	0.31	0.004	1.4	3100	7910	Leiterplattenindustrie	
Schwefelhexafluorid	SF <sub>6</sub>	9.96	0.34	3.6	3200	23500	Elektr. Isolator, Mg-Industrie	Kyoto Prot.
Stickstofftrifluorid	NF <sub>3</sub>	2.08	0.20	11.7	500	16100	Elektronikindustrie	Kyoto Prot.
<b>HFKW:</b>								
HFKW-23	CHF <sub>3</sub>	32.6	1.0	3.4	222 (228)	12400	Nebenprodukt HFKW 22 Prod.	Kyoto Prot.
HFKW-32	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	23.6	3.0	16.9	5.2 (5.4)	677	Kältemittel	Kyoto Prot.
HFKW-125	CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	30.5	2.9	11.9	28.2 (31)	3170	Kältemittel	Kyoto Prot.
HFKW-134a	CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	112	6.3	6.3	13.4 (14)	1300	Kältemittel, Schäumung	Kyoto Prot.
HFKW-143a	CF <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	24.6	1.7	8.2	47.1 (51)	4800	Kältemittel	Kyoto Prot.
HFKW-152a	CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	10.0	0.1	1.3	1.5 (1.6)	174	Schäumung	Kyoto Prot.
HFKW-365mfc	CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1.28	0.04	3.0	8.7	804	Schäumung, Lösemittel	(Kyoto Prot.)
HFKW-227ea	CF <sub>3</sub> CHFCF <sub>3</sub>	1.65	0.16	11.8	38.9 (36)	3350	Feuerlöscher, Spray, Schäumung	Kyoto Prot.
HFKW-245fa	CHF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	3.35	0.24	8.3	7.7 (7.9)	858	Schäumung	(Kyoto Prot.)
HFKW-236fa	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	0.20	0.01	7.9	242	8060	Feuerlöscher, Kältemittel	Kyoto Prot.
HFKW-43-10mee	CF <sub>3</sub> CHFCHFCF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	0.30	0.006	2.2	16.1	1650	Reinigungsmittel in Elektroindustrie	Kyoto Prot.
<b>FCKW</b>								
FCKW-11	CCl <sub>3</sub> F	229	-0.9	-0.4	45 (52)	4460	Schaumstoffe, Sprays	Mont. Prot.
FCKW-12	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	508	-3.6	-0.7	100 (102)	10200	Kältemittel	Mont. Prot.
FCKW-13	CCIF <sub>3</sub>	3.25	0.020	0.62	640	13900	Kältemittel	Mont. Prot.
FCKW-113	CCl <sub>2</sub> FCCIF <sub>2</sub>	70.1	-0.60	-0.84	85 (93)	5820	Lösemittel, Elektroind.	Mont. Prot.
FCKW-114	CCIF <sub>2</sub> CCIF <sub>2</sub>	16.3	0.007	0.05	190 (189)	8590	Kältemittel	Mont. Prot.
FCKW-115	CF <sub>3</sub> CCIF <sub>2</sub>	8.64	0.06	0.7	1020 (540)	7670	Kältemittel	Mont. Prot.
<b>Halone</b>								
H-1301	CBrF <sub>3</sub>	3.38	-0.005	-0.15	65 (72)	6290	Feuerlöschmittel	Mont. Prot.
H-1211	CBrClF <sub>2</sub>	3.40	-0.11	-3.1	16	1750	Feuerlöschmittel	Mont. Prot.
H-2402	C <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	0.402	-0.007	-1.7	20 (28)	1470	Feuerlöschmittel	Mont. Prot.
<b>HFCKW</b>								
HFCKW-22	CHClF <sub>2</sub>	256	3.3	1.3	11.9	1760	Kältemittel, Schäumung	Mont. Prot.
HFCKW-124	CF <sub>3</sub> CHClF	1.01	-0.061	-5.4	5.9	725	Kältemittel	Mont. Prot.
HFCKW-141b	CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub>	25.7	0.05	0.20	9.2 (9.4)	782	Schäumung, Lösemittel	Mont. Prot.
HFCKW-142b	CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> Cl	23.4	-0.01	-0.05	17.2 (18)	1980	Schäumung	Mont. Prot.
HFCKW-133a	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	0.52	0.016	3.3	4.5	380	Zwischenprodukt HFKW Herstellung	Mont. Prot.

	Chemische Formel	Hintergrund <sup>e)</sup> Ende 2018 [ppt]	Änderung Hintergrundkonz. 1/2015– 12/2018 <sup>b)</sup>		Atmosphärische Lebenszeit <sup>a)</sup> [Jahre]	Treibhausgas- potential GWP (100 Jahre) <sup>f)</sup>	Verwendung	Varia
			[ppt/Jahr]	[%/Jahr]				
<b>Halogenierte KW</b>								
1,1,1-Trichlorethan	CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	1.9	-0.36	-14	5.0	160	Lösemittel	Mont. Prot.
Tetrachlorkohlenstoff	CCl <sub>4</sub>	78.6	-0.35	-0.44	26	1730	Lösemittel	Mont. Prot.
Methylbromid	CH <sub>3</sub> Br	6.7 <sup>c)</sup>	-0.03	-0.37	0.8	2	z.T. biogen, Begasungsmittel	Mont. Prot.
Methylchlorid	CH <sub>3</sub> Cl	540 <sup>c)</sup>	0	0	1.0	12	z.T. biogen	—
Methyliodid	CH <sub>3</sub> I	0.3	0	0	~0.02		Biogen	—
Chloroform	CHCl <sub>3</sub>	12.0 <sup>c)</sup>	0.1	0.9	0.4	16	Lösemittel, z.T. biogen	—
Methylenchlorid	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	57.0 <sup>c)</sup>	0.5	0.9	0.4	9	Lösemittel	—
Trichlorethen, TCE	CCl <sub>2</sub> CHCl	0.30 <sup>c)</sup>	-0.05	-13	~0.05		Lösemittel	—
Tetrachlorethen, PER	CCl <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	2.5 <sup>c)</sup>	0	0	0.4		Lösemittel	—
Dibrommethan	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	1.1 <sup>c)</sup>	-0.01	-1	0.3	1	Biogen	
Bromoform	CHBr <sub>3</sub>	1.5 <sup>i)</sup>	0	0			Biogen	
<b>Narkosegase<sup>g)</sup></b>								
Halothan (H-2311)	CF <sub>3</sub> CHClBr	0.010	-0.001	-9	1.0	50	Narkosegas	Mont. Prot.
Desfluran	CF <sub>3</sub> CHFOCHF <sub>2</sub>	0.37	0.013	3.6	14	2540	Narkosegas	Mont. Prot.
Sevofluran	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOCH <sub>2</sub> F	0.20	0.001	0.6	1.1	130	Narkosegas	Mont. Prot.
Isoflurane	CF <sub>3</sub> CHClOCHF <sub>2</sub>	0.14	0.009	7.1	3.2	510	Narkosegas	Mont. Prot.
<b>Kurzlebige HFO/HCFO<sup>h)</sup></b>							Kältemittel	
HFO-1234yf	CF <sub>3</sub> CF=CH <sub>2</sub>	0.050 <sup>d)</sup>	0.012 <sup>d)</sup>	46 <sup>d)</sup>	11–16 Tage	<4.5		Mont. Prot.
HFO-1234ze(E)	t-CF <sub>3</sub> CH=CHF	0.054 <sup>d)</sup>	0.012 <sup>d)</sup>	39 <sup>d)</sup>	15–19 Tage	<7.5	Schäumung, Kältemittel	Mont. Prot.
HCFO-1233zd(E)	t-CF <sub>3</sub> CH=CHCl	0.080 <sup>d)</sup>	0.018 <sup>d)</sup>	42 <sup>d)</sup>	26–46 Tage	<14	Lösemittel, Schäumung	
<b>Sonstige</b>								
Sulfurylfluorid	SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	2.6	0.1	4.2	36	4090	Begasungsmittel, CH <sub>3</sub> Br Ersatz	—

Tabelle 1: Charakteristika der halogenierten Treibhausgase auf dem Jungfraujoch.

- a) Die Lebenszeit ist definiert als Gesamtreservoir einer Substanz im quasistationären Gleichgewicht in der Atmosphäre (Tonnen) über der mittleren globalen Senke (Tonnen/Jahr) (Myrre and Shindell, 2013). Werte in Klammern sind ein Update aus SPARC (2013).
- b) Prozentuale Veränderungen sind auf die Mittelwerte der Konzentrationen für die 4-Jahresperiode bezogen.
- c) Substanzen mit starken saisonalen Zyklen.
- d) Anstiegsraten basieren auf kürzerem Datensatz.
- e) Nordhemisphäre.
- f) Die Werte der hier angegebenen GWPs entsprechen denjenigen, welche im IPCC 5th AR publiziert wurden. Für die Berechnung der CO<sub>2</sub>-Äquivalente der Schweizer Emissionen wurden GWPs verwendet, welche im IPCC 4th AR 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) Hydrofluoroolefine (HFO, kurzlebige HFWK): Lebenszeiten und GWPs aus Referenzen in Vollmer et al. (2015).
- i) Bromoform (CHBr<sub>3</sub>): Wert von 2015, danach aus messtechnischen Gründen keine Werte.
- j) Basierend auf dem jährlichen Median.

### 3.1.2 Vergleich mit europäischen AGAGE-Stationen

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 Jungfrauoch gemessen.

#### 3.1.2.1 Hydrofluorkohlenwasserstoffe (HFKW)

In Abbildung 3 und Abbildung 4 ist der Konzentrationsverlauf der beiden Kältemittel HFKW-134a und HFKW-125 an den vier europäischen Stationen dargestellt. Während HFKW-125 praktisch nur in Mischungen in stationären Klimaanlage eingesetzt wird (z.B. als R-404A), stammen die Emissionen von HFKW-134a zusätzlich auch aus dessen Verwendung als Kältemittel in Auto-Klimaanlagen. Beide Substanzen weisen grosse jährliche Anstiege auf (12 %/Jahr für HFKW-125 und 6 %/Jahr für HFKW-134a). Emissionen aus Europa werden an allen drei kontinentalen Hintergrundstationen (Jungfrauoch, 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.

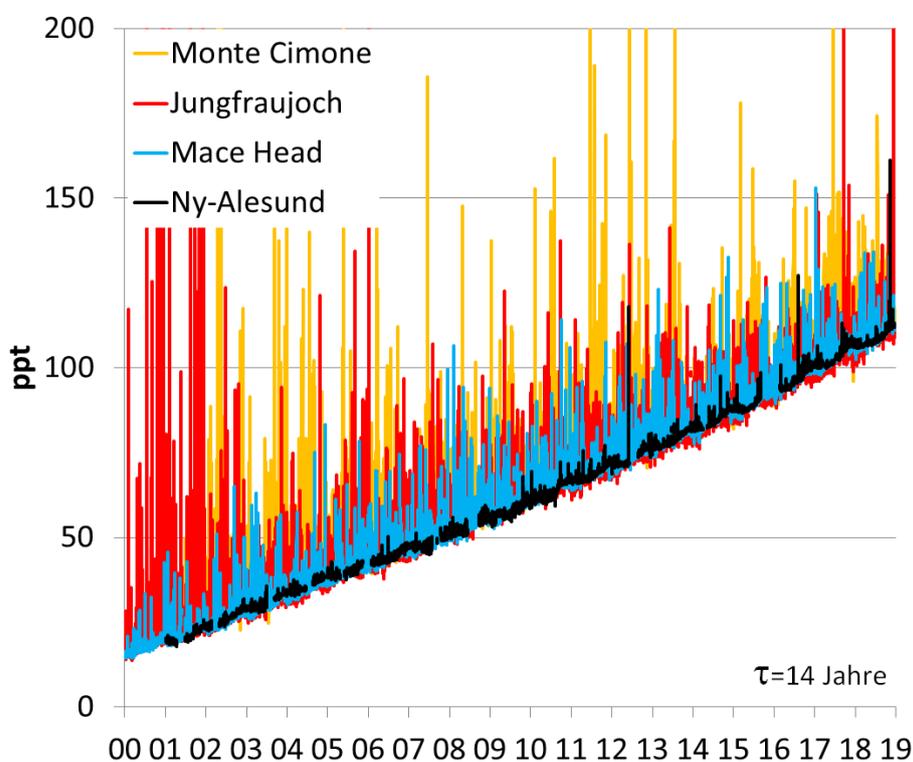


Abbildung 3: Zeitreihen von HFKW-134a an vier europäischen Hintergrundstationen.

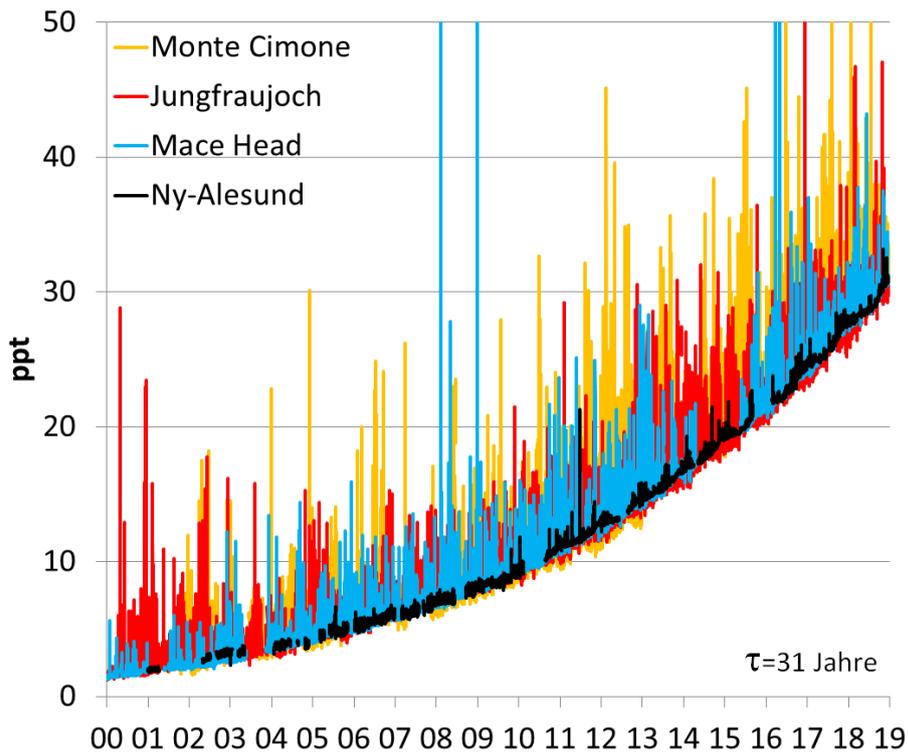


Abbildung 4: Zeitreihen von HFKW-125 an vier europäischen Hintergrundstationen.

HFKW-143a und HFKW-32 werden mehrheitlich (zusammen mit HFKW-125 und 134a) in Kältemittel-Mischungen eingesetzt (z.B. in R-407C). HFKW-143a zeigt einen stabilen Anstieg und die Spitzenkonzentrationen in Mace Head auf dem Jungfraujoch und in Monte Cimone sind ähnlich ausgeprägt, was auf eine relativ ausgeglichene Verteilung der europäischen Quellen hinweist (Abbildung 5). Für das HFKW-32 findet sich eine Zunahme der jährlichen Anstiegsrate. Diese Substanz wird wegen ihrem relativ kleinen GWP von 677 vermehrt in Kältemittel-Mischungen eingesetzt.

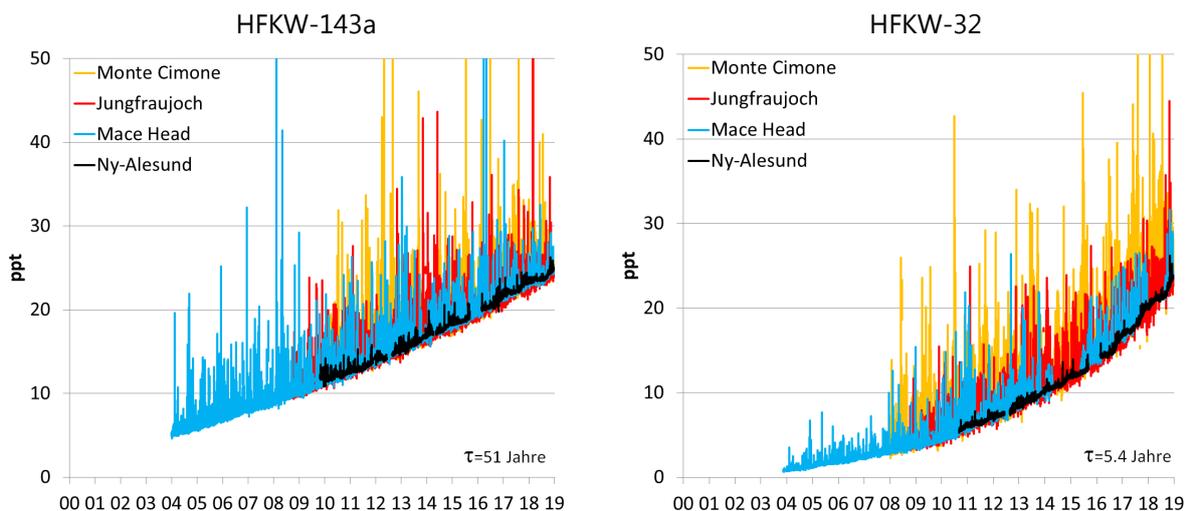


Abbildung 5 Zeitreihen von HFKW-143a und HFKW-32 an vier europäischen Hintergrundstationen.

HFKW-152a (Abbildung 6) wurde vor allem zur Herstellung von Isolationsschäumen eingesetzt. Seit 2011 findet in Europa bei abnehmenden Spitzenereignissen keine weitere Zunahme der Konzentrationen mehr statt. Gut sichtbar ist die saisonale Schwankung mit tieferen Werten im Sommer, welche in der erhöhten Konzentration des OH-Radikals im Sommer begründet ist. Die relativ schnelle Reaktion von HFKW-152a mit dem OH-Radikal resultiert in einer relativ kurzen atmosphärischen Lebensdauer von nur 1.5 Jahren. Europäische Emissionen von HFKW-152a stammten in den letzten Jahren mehrheitlich aus Italien; diese sind seit kurzem ebenfalls abnehmend. Die kurze Lebensdauer und eine weltweit langsam abnehmende Verwendung haben in den letzten Jahren zu einer Stabilisierung der Konzentrationen geführt. Es könnte jedoch zu einem erneuten Anstieg in der Zukunft kommen, da HFKW-152a wegen seinem kleinen GWP in der EU vermehrt wieder als Treibmittel in Spraydosen eingesetzt werden könnte (in der Schweiz verboten).

HFKW-365mfc (Abbildung 7) 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. In den Jahren 2005-2006 wurden in Mace Head relativ hohe Spitzenwerte gemessen, welche anschliessend zurückgegangen sind. In den ersten Jahren wurde eine konstante Zunahme der Hintergrundkonzentration gemessen, welche sich in den letzten Jahren abgeschwächt hat.

HFKW-245fa (Abbildung 8) wird ebenfalls als Ersatz von HFCKW-141b in der Herstellung von Schaumstoff eingesetzt. Es ist weniger feuergefährlich als HFKW-365mfc und deshalb laut Industrieangaben beliebter bei den Schaumstoffherstellern. Sein globaler Anstieg beträgt ca. 8 %/Jahr.

Der Anstieg für das HFKW-227ea (Heptafluorpropan, Abbildung 9), welches in Feuerlöschern und als Treibmittel in Sprays eingesetzt wird (beides ist in der Schweiz nicht erlaubt), ist weiterhin relativ gross (12 %/Jahr).

Das langlebige HFKW-236fa (Abbildung 9), welches nur in Nischenprodukten in Kühlungen und Feuerlöschern 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.

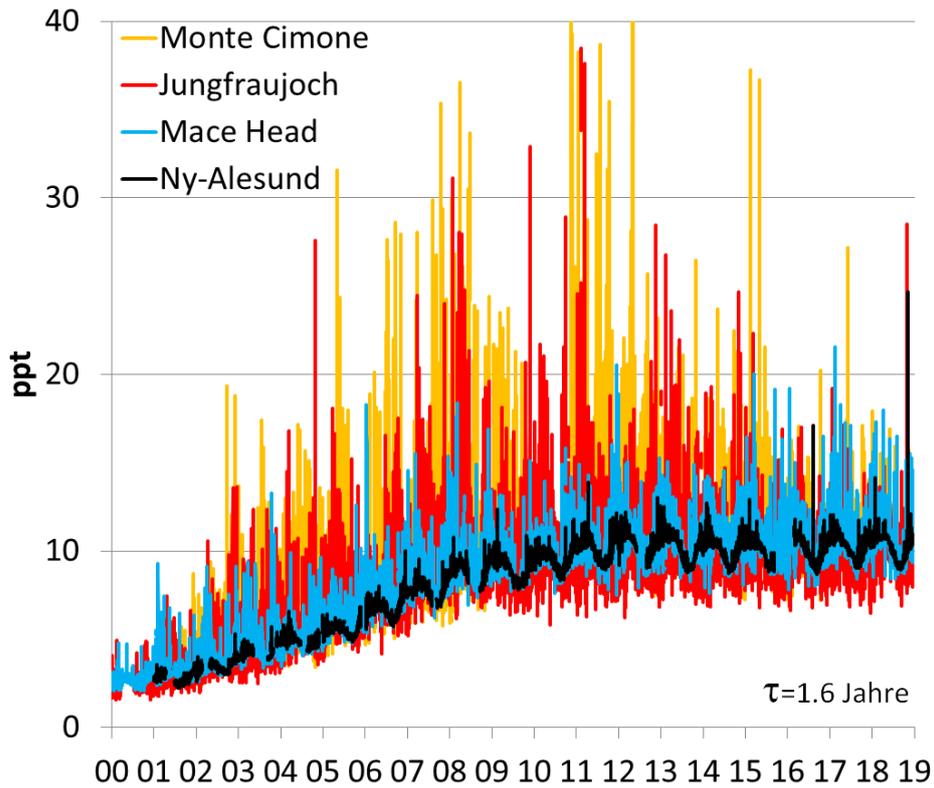


Abbildung 6: Zeitreihen von HF-KW-152a an vier europäischen Hintergrundstationen

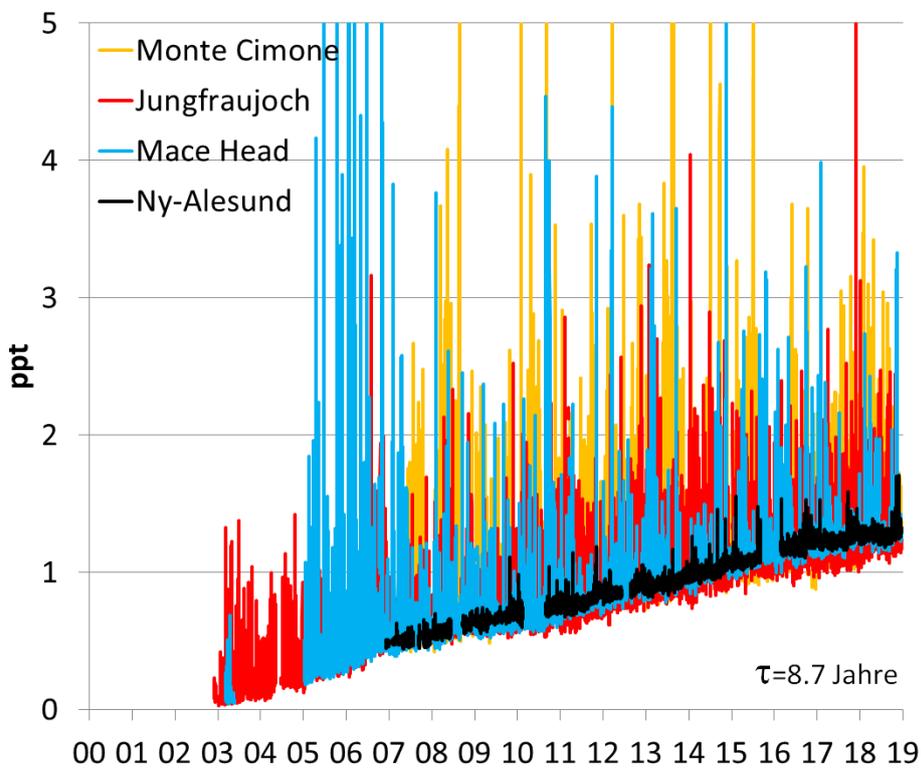


Abbildung 7: Zeitreihen von HF-KW-365mfc an vier europäischen Hintergrundstationen.

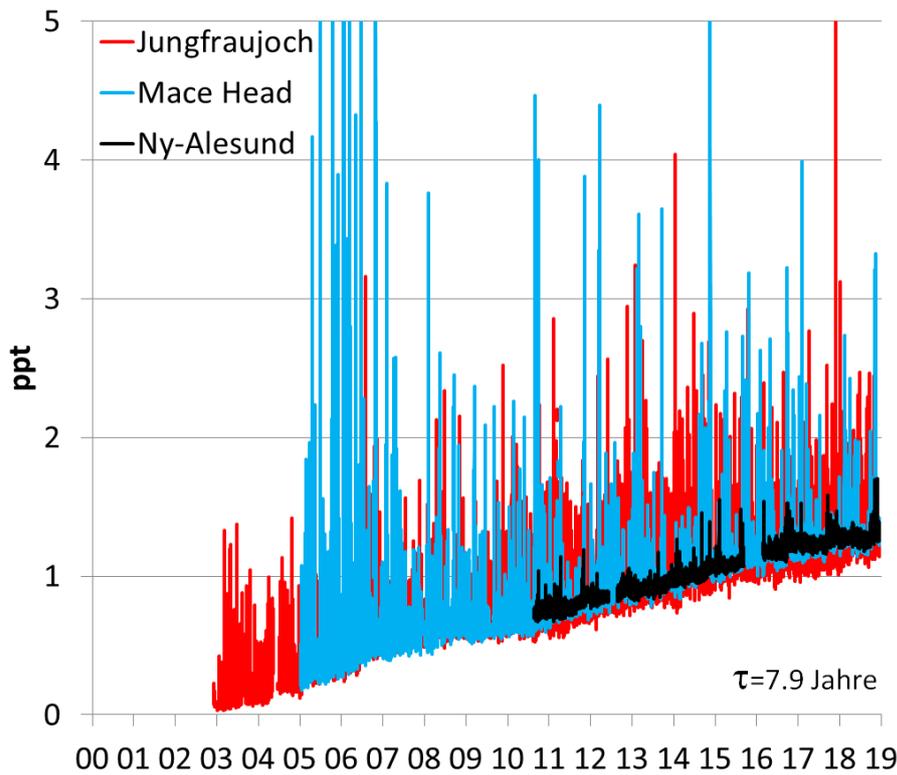


Abbildung 8: Zeitreihen von HFKW-245fa an drei europäischen Hintergrundstationen.

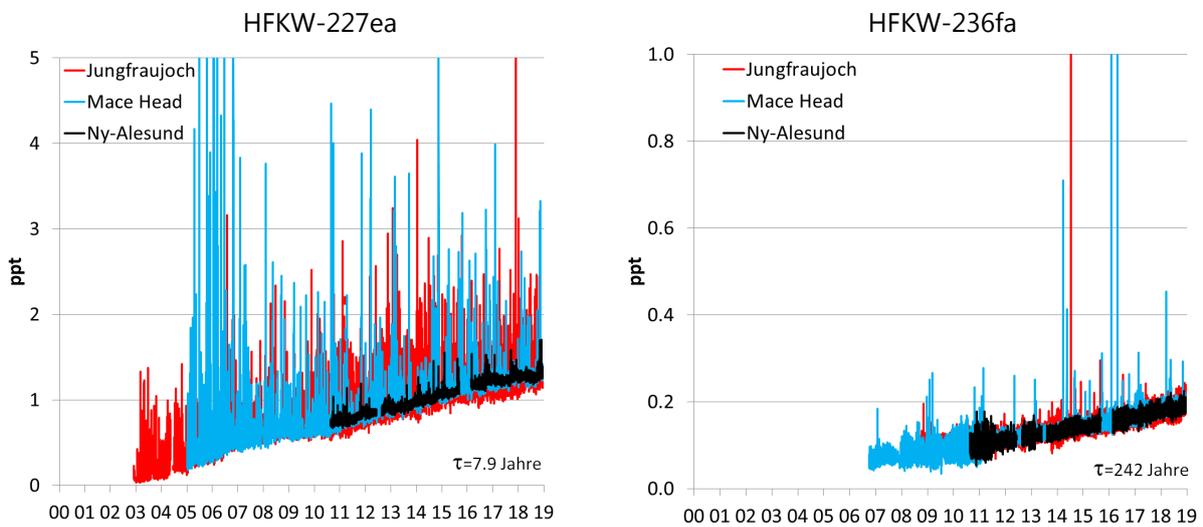


Abbildung 9: Zeitreihen der HFKW-227ea und -236fa an drei europäischen Hintergrundstationen.

Das Lösungsmittel HFKW-43-10mee wird an drei europäischen Stationen gemessen und es steigt global mit 2 %/Jahr an (Abbildung 10). Auf dem Jungfrauoch und in Ny-Alesund sind seit Beginn der Messungen praktisch keine Verschmutzungsereignisse gemessen worden, nur die Station Mace Head verzeichnet einige wenige kleine Ereignisse in der frühen Messperiode. Diese Messdaten deuten darauf hin, dass HFKW-43-10mee in Europa keine grosse Verwendung hat. In der Schweiz sind Lösungsmittel mit diesem Stoff nicht zulässig.

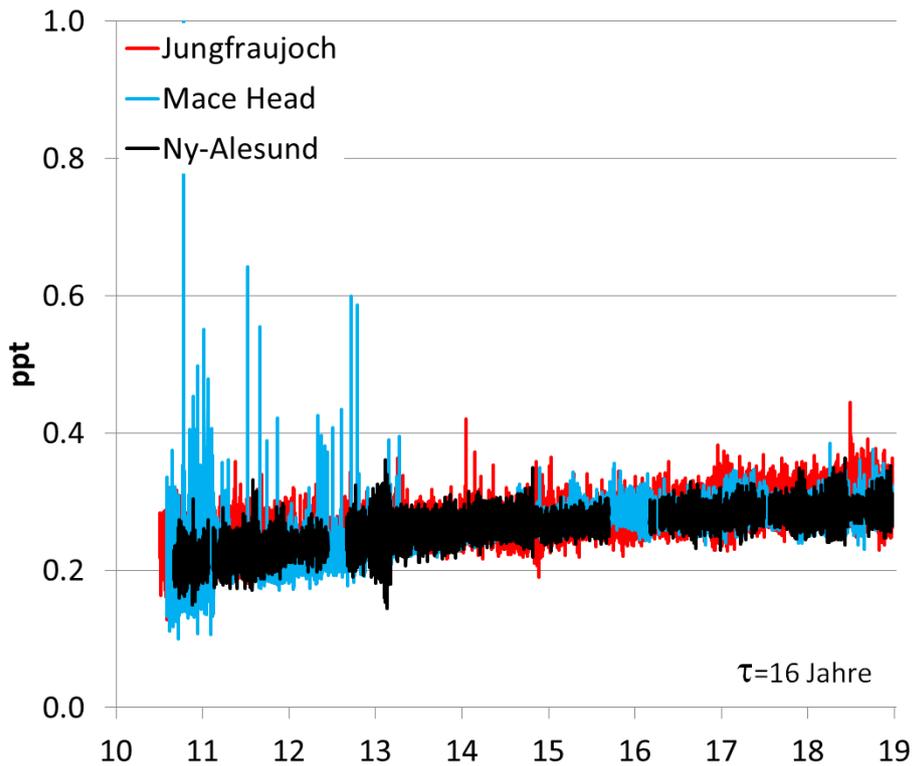


Abbildung 10: Zeitreihen von HFKW-43-10mee auf dem Jungfrauoch, Ny-Alesund und in Mace Head.

HFKW-23 weist auf dem Jungfrauoch einen kontinuierlichen Anstieg der Hintergrundkonzentration auf (Abbildung 11). 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 Jungfrauoch auftretenden Spitzenereignisse sind in den letzten Jahren weniger häufig als zuvor und stammen fast ausschliesslich 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 ( $\text{GWP}=12'400$ ) eine Wirkung auf das Klima hat. Trotz diesen Massnahmen ist die Wachstumsrate dieser Substanz immer noch ansteigend und wird vor allem durch die Emissionen in China bewirkt.

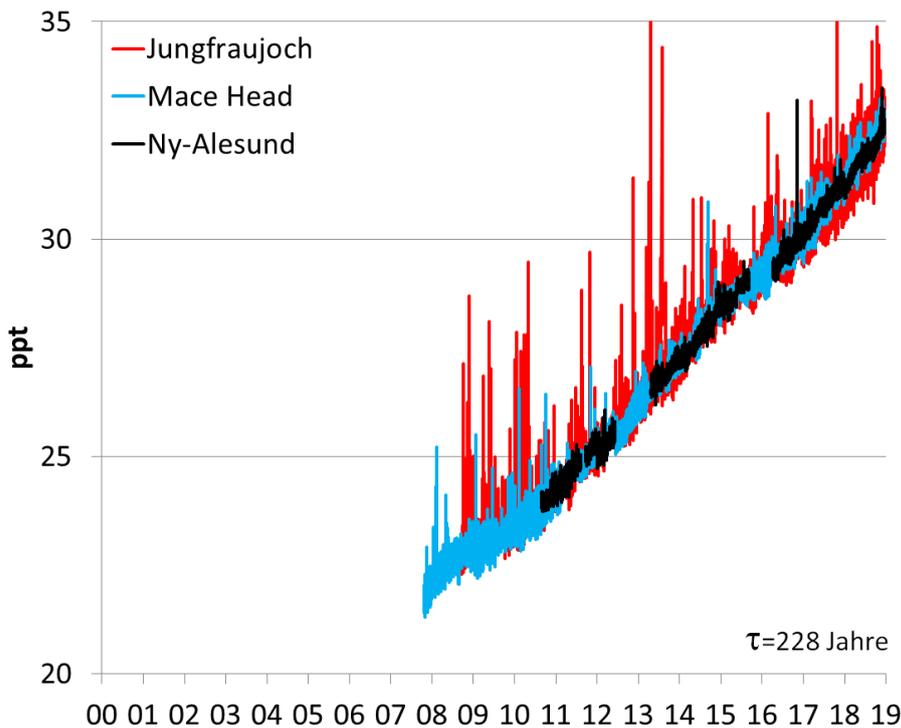


Abbildung 11: Zeitreihen von HFKW-23 an drei europäischen Hintergrundstationen.

### 3.1.2.2 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) eingesetzt - als Einzelsubstanzen oder in Mischungen mit langlebigen HFKW. In Abbildung 12 sind die halogenierten Propene gezeigt, welche auf dem Jungfraujoch als weltweit einziger Station routinemässig seit 2011 gemessen werden. Resultate dieser Messungen konnten 2015 veröffentlicht werden (Vollmer et al., 2015). Die Messungen dieser kurzlebigen Substanzen haben nun auch an anderen AGAGE Stationen begonnen und werden erste Abschätzungen der globalen und regionalen Emissionen erlauben.

In Klimaanlage von neuen Autotypen sollten in Europa ab 2017 gemäss der Europäischen Richtlinie 2006/40/EG 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  $<5$ . Bei ihrem Abbau entsteht jedoch die sehr persistente Trifluoressigsäure (TFA), welche schwach phytotoxisch ist. Der Einsatz der Substanz ist in den USA für die Kühlung von Autos bereits bewilligt und auch in Europa im Gebrauch. HFKW-1234yf war auf dem Jungfraujoch 2011/2012 nur während einzelner Verschmutzungsereignisse messbar. Aber seit 2013 haben die Ereignisse mit detektierbarem HFKW-1234yf in Häufigkeit und Grösse deutlich zugenommen. Die Messreihe ist daher ein gutes Beispiel der Früherkennung durch kontinuierliche Beobachtungen.

Das HFKW-1234ze(E) ( $\text{trans-CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ ) findet seit einigen Jahren Verwendung als Schäumungsmittel, in Aerosolen/Druckgaspackungen und in Kältemittel-Mischungen. Diese Substanz hat in mittleren Breitengraden eine Lebensdauer von 23 Tagen und ein GWP von  $<8$ . 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 Verschmut-

zungereignisse auf, insbesondere 6 Ereignisse jeweils in den Spätwintern 2012 – 2018, welche Höchstkonzentrationen bis zu 14 ppt zeigen (Abbildung 12).

HFCKW-1233zd(E) ( $\text{trans-CHCl=CH-CF}_3$ ) wird als Kälte-, Schäumungs- und Lösungsmittel eingesetzt. Diese Substanz enthält neben Fluor auch Chlor und weist eine etwas längere Lebensdauer als die beiden anderen kurzlebigen HFKW auf (37 Tage in mittleren Breitengraden). HFCKW-1233zd(E) weist auf Grund des stärkeren photochemischen Abbaus im Sommer einen deutlichen saisonalen Zyklus auf. In den Jahren 2013 und 2014 war HFCKW-1233zd(E) auf dem Jungfraujoch in vielen Luftproben noch nicht nachweisbar, aber seit 2015 sind alle Messungen über der Detektionsgrenze, was auf ansteigende Emissionen hinweist (Abbildung 12).

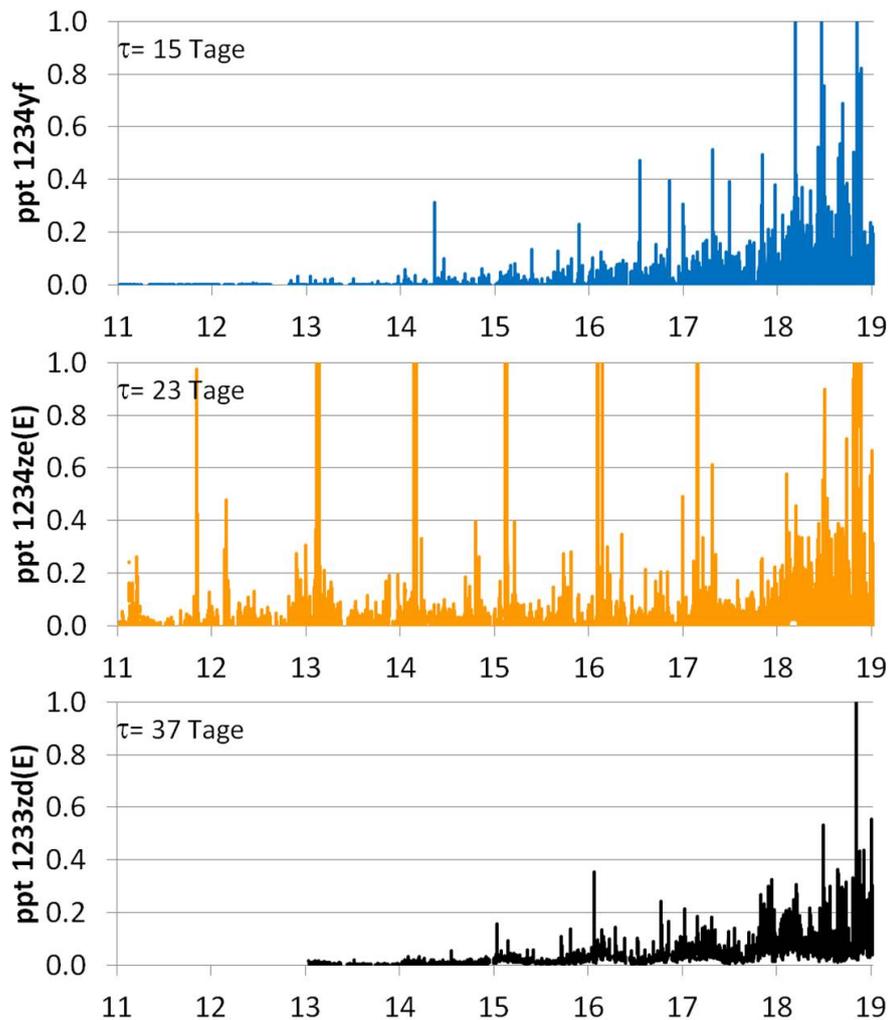


Abbildung 12: Zeitreihen der kurzlebigen ungesättigten HFKW-1234yf,-1234ze(E) und HFCKW-1233zd(E) auf dem Jungfraujoch.

### 3.1.2.3 Inhalationsanästhetika (Flurane)

Seit 2013 werden langlebige fluorierte Inhalationsanästhetika auf dem Jungfraujoch gemessen (Abbildung 13). 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 Jahre, GWP 130), Desfluran (Lebensdauer 14 Jahre, GWP 2540) und Isofluran (Lebensdauer 3.2 Jahre, GWP 510) verwendet. In der Schweiz werden Sevofluran und Desfluran hauptsächlich in der Humanmedizin angewandt, während Isofluran in der Tiermedizin genutzt wird. Die Messungen auf dem Jungfraujoch zeigen häufige Verschmutzungsereignisse und leicht ansteigende Konzentrationen.

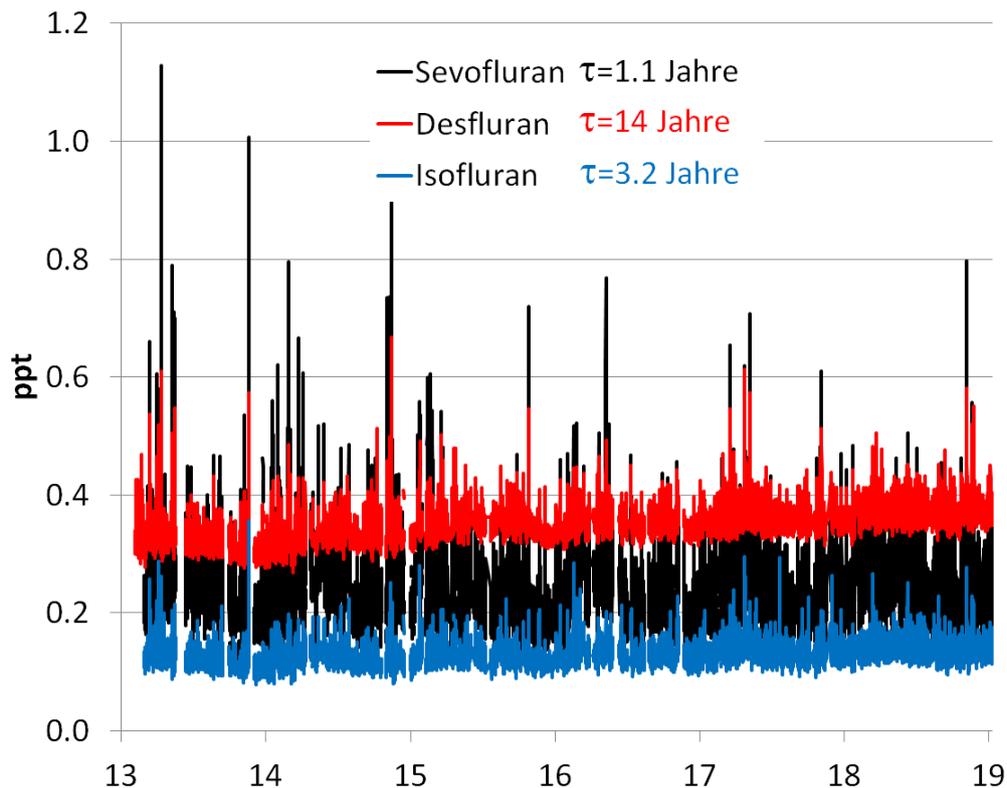


Abbildung 13: Zeitreihen von Sevofluran, Desfluran und Isofluran auf dem Jungfraujoch.

### 3.1.2.4 Perfluorierte Verbindungen

$\text{SF}_6$  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  $\text{SF}_6$  Konzentrationen linear an. Eine unverminderte Emission auf dem heutigen Niveau könnte dazu führen, dass  $\text{SF}_6$  in der Zukunft zu einem der dominanten Nicht- $\text{CO}_2$ -Treibhausgase werden würde. Mit dem Medusa System können Verschmutzungsereignisse viel besser vom Hintergrund unterschieden werden, was die Qualität der anthropogenen Emissionsabschätzung in den letzten Jahren deutlich erhöht hat (Abbildung 14).

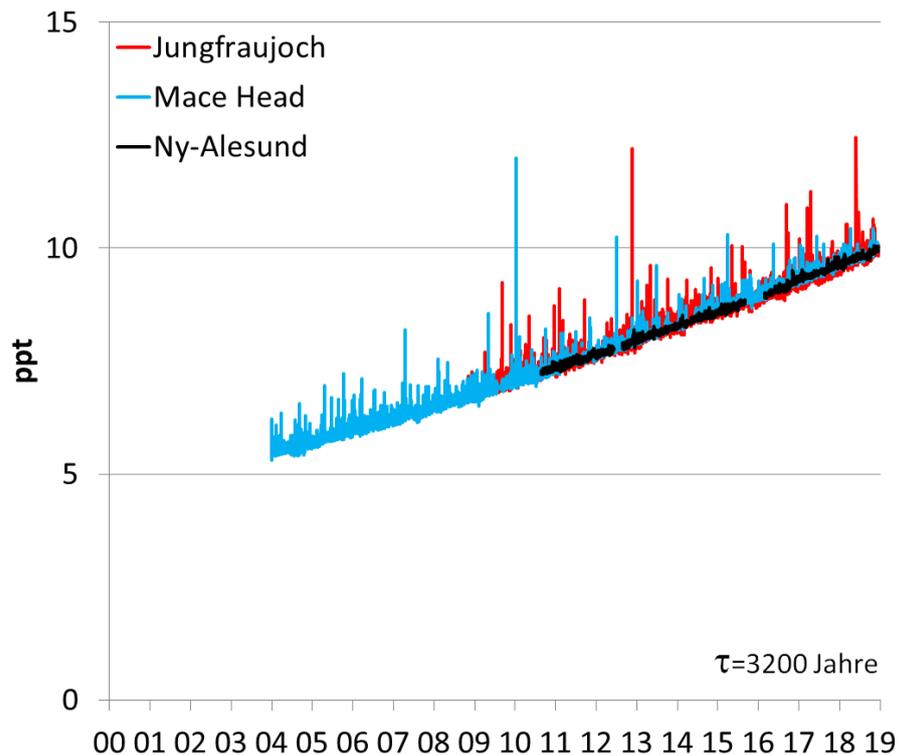


Abbildung 14: Zeitreihen von SF<sub>6</sub> an drei europäischen Hintergrundstationen.

Durch die Einführung des Medusa Systems Ende 2008 hat sich die Anzahl und die Qualität der Messungen von perfluorierten Verbindungen auf dem Jungfrauoch stark erhöht. In der Abbildung 15 sind die gemessenen Konzentrationen der sehr langlebigen perfluorierten Kohlenwasserstoffe aufgezeigt. Dabei zeigt sich für alle der gemessenen Substanzen ein kontinuierlicher Anstieg, da die Emissionen deutlich höher sind als die vor allem durch hartes UV-Licht erfolgende Zerstörung in sehr grosser Höhe.

Emissionen von PFKW-116 finden bei der Produktion von Aluminium und bei der Herstellung von elektronischen Leiterplatten statt. Auf dem Jungfrauoch werden jedoch praktisch keine Verschmutzungsereignisse gemessen. Die Quellen von PFKW-218 (C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>) sind identisch mit denjenigen von C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> (PFKW-116) (Aluminiumproduktion/Leiterplattenproduktion). Auch für diese Substanz werden auf dem Jungfrauoch praktisch keine Verschmutzungsereignisse gemessen. PFKW-318 weist nach CF<sub>4</sub> 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 Jungfrauochs selten Emissionen festgestellt werden, zeigen die asiatischen AGAGE Stationen starke und häufige Emissionsereignisse.

CF<sub>4</sub> weist mit mehr als 80 ppt die höchste Hintergrundkonzentration auf (Abbildung 15, rechte y-Achse). Ungefähr 35 ppt waren vorindustriell schon vorhanden und sind auf natürliche Quellen aus der Verwitterung von fluorhaltigen Gesteinen zurückzuführen. Die dominante anthropogene Quelle für CF<sub>4</sub> 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<sub>6</sub>F<sub>14</sub> (PFC-51-14) wird auf dem Jungfrauoch seit 2011 gemessen (Abbildung 15). Die Konzentration liegt momentan bei ca. 0.3 ppt. Die Zeitreihe zeigt einen leichten Aufwärtstrend, dessen Quantifizierung zurzeit jedoch noch unsicher ist. C<sub>6</sub>F<sub>14</sub> wurde ursprünglich als Ersatzstoff für verschiedene im

Montrealer Protokoll reglementierte Substanzen in den Bereichen Kühlung, Reinigung und sogar Feuerschutz eingesetzt.  $C_6F_{14}$  wird in den meisten Einsatzbereichen von Substanzen mit geringerem GWP verdrängt, aber es wird weiterhin in der Halbleiterindustrie verwendet.

Stickstofftrifluorid ( $NF_3$ ) wurde 2008 von der Arbeitsgruppe am SIO mit einem umgebauten Medusa-GCMS System erstmals in der Atmosphäre bestimmt. Mit dem Umbau der letzten drei Stationen im 2016 wurde diese Substanz in das reguläre Messprogramm von AGAGE aufgenommen. Seit Beginn der Messungen wurden auf dem Jungfraujoch keine Verschmutzungsereignisse beobachtet. Global steigt  $NF_3$  aber mit etwa 12 %/Jahr an, wobei Emissionen vor allem bei Stationen in Südostasien sichtbar sind.

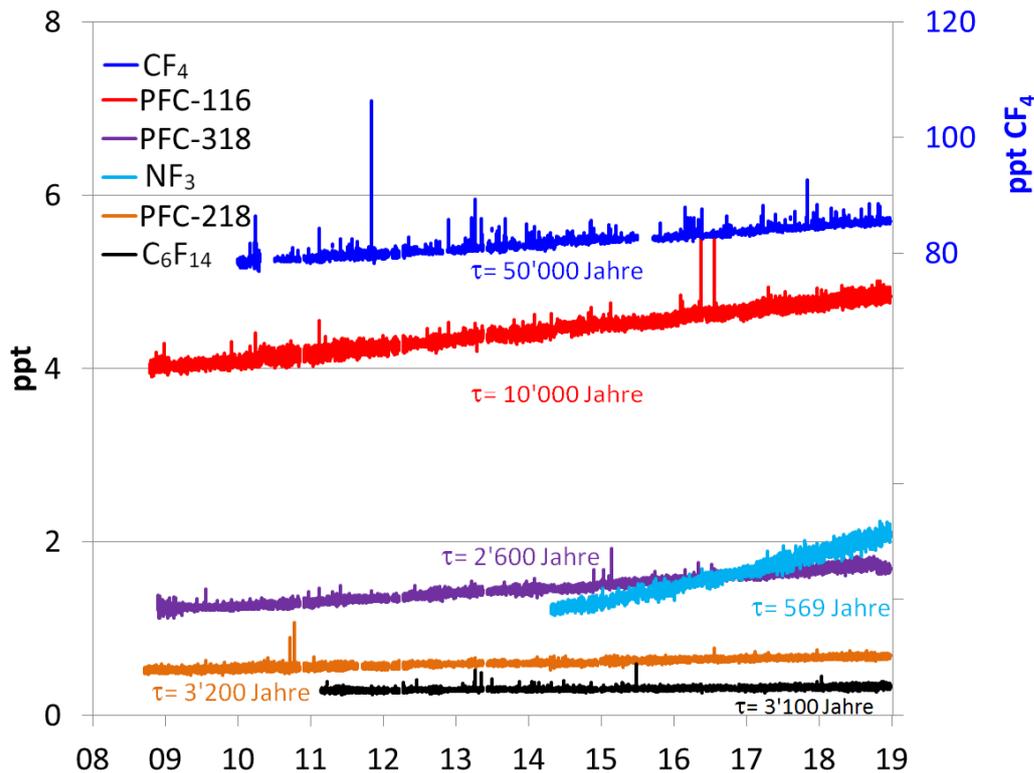


Abbildung 15: Zeitreihen der perfluorierten Verbindungen auf dem Jungfraujoch. Rechte Achse:  $CF_4$ ; Linke Achse: PFKW-116 ( $C_2F_6$ ), PFKW-218 ( $C_3F_8$ ), PFKW-318 (cyclo- $C_4F_8$ ),  $NF_3$  und  $C_6F_{14}$ .

### 3.1.2.5 Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) und bromierte Halone

Die im Montrealer Protokoll reglementierten FCKW-11, -12 und -113 zeigen auf dem Jungfraujoch (wie auch an allen anderen globalen Stationen) eine kontinuierliche Abnahme (Abbildung 16). Beim FCKW-12 ist die deutliche Verbesserung der Messgenauigkeit ab 2008 mit der Medusa-Technologie gut sichtbar. Obwohl diese Substanzen seit 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 (Abbildung 17). Sie wurden ebenfalls 2010 im Montrealer 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 (keine Grafik). Die Konzentration von Halon-2402 liegt bei ca. 0.4 ppt und ist am Sinken (keine Grafik). Auf dem Jungfraujoch werden keine Verschmutzungsereignisse von H-2402 gemessen.

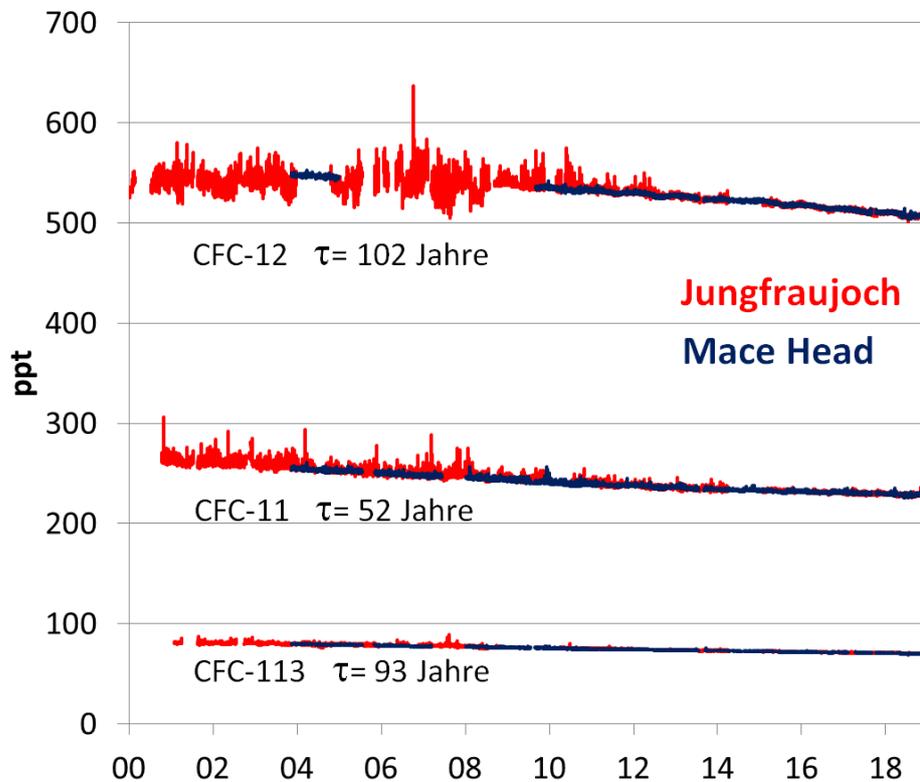


Abbildung 16: Zeitreihen von FCKW-11, FCKW-12 und FCKW-113 an zwei europäischen Hintergrundstationen.

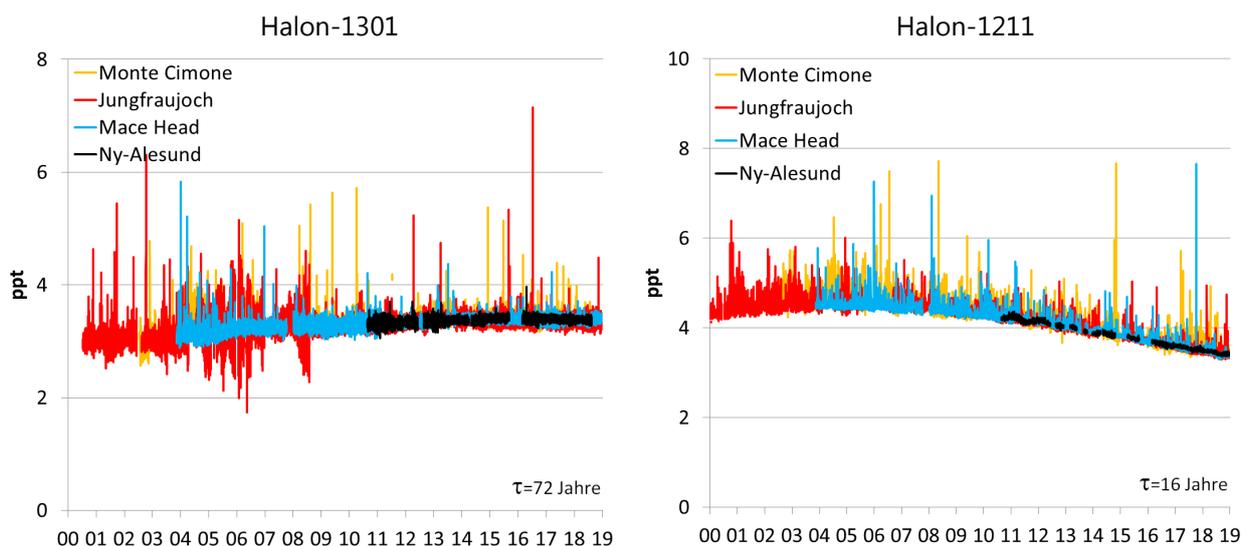


Abbildung 17: Zeitreihen von Halon-1301 ( $CBrF_3$ ) und Halon-1211 ( $CBrClF_2$ ) an vier europäischen Hintergrundstationen.

### 3.1.2.6 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 Klimaanlage eingesetzt und eher selten als Treibmittel für Schäume. Sein Einsatz ist heute in Europa verboten und die meisten mit HFCKW-22 betriebenen Kälteanlagen wurden entfernt. Mit 256 ppt hat HFCKW-22 die mit Abstand höchste Konzentration aller HFCKW in der Atmosphäre (Abbildung 18). Diese relativ langlebige Substanz (Lebensdauer 12 Jahre) wächst aufgrund ihres weitverbreiteten Gebrauchs in den Entwicklungsländern immer noch an, allerdings nicht mehr so schnell wie in den letzten Jahren (1.2 %/Jahr, ca. 3 ppt/Jahr). Ihre globalen Emissionen werden auf ca. 370 kt/Jahr geschätzt.

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 (Abbildung 19). Danach fand jedoch wegen dem erhöhten Gebrauch von HFCKW-141b (und der übrigen HFCKW) in Entwicklungsländern wie China und Indien ein Wiederanstieg statt. Das in den letzten Jahren sichtbare Absinken der globalen Konzentrationen dürfte jetzt aber auf ein endgültiges Ende des Verbrauchs dieser Substanz hindeuten. HFCKW-142b fand seine Verwendung ebenfalls in Kälteanlagen und als Schäumungsmittel. Auf dem Jungfraujoch werden noch immer häufig Verschmutzungsereignisse aufgrund von europäischen Emissionen gemessen (Abbildung 19). Global hat sich die HFCKW-142b Konzentration in den letzten fünf Jahren stabilisiert.

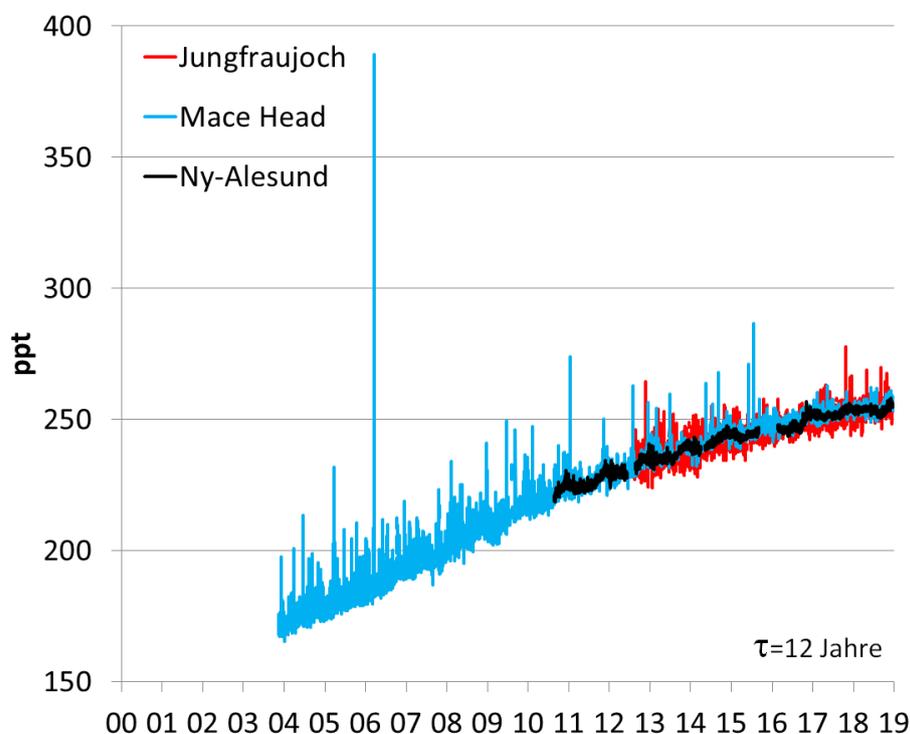


Abbildung 18: Zeitreihe von HFCKW-22 an drei europäischen Hintergrundstationen.

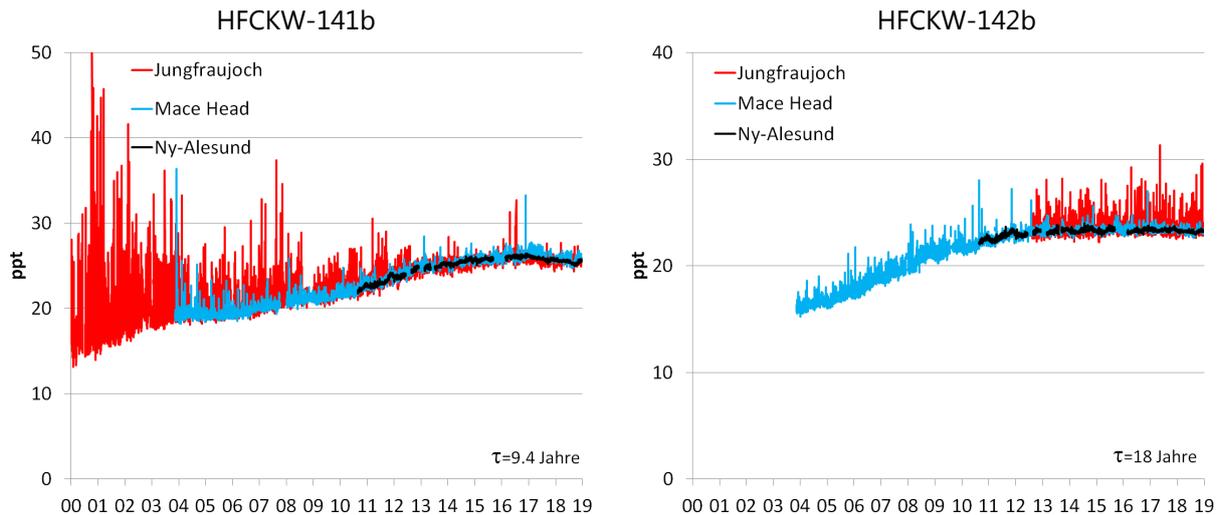


Abbildung 19: Zeitreihe von HFCKW-141b und HCFC-142b an europäischen Hintergrundstationen.

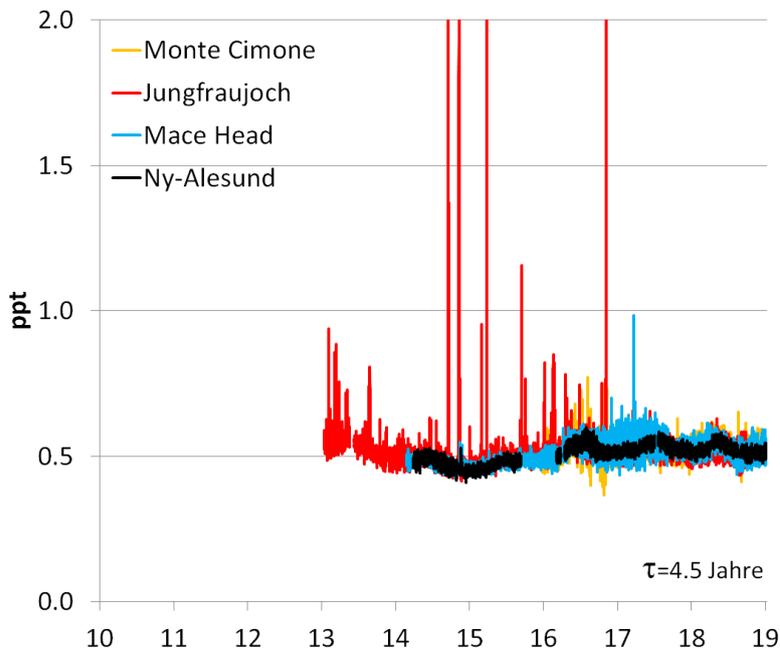


Abbildung 20: Zeitreihe von HFCKW-133a an europäischen Hintergrundstationen.

HFCKW-133a wurde erstmal von Laube et al. (2014, Nature Geosciences) entdeckt und in Luftproben aus der Südhemisphäre nachgewiesen. Seine wahrscheinlichste Quelle ist die Emission als Nebenprodukt bei der Herstellung von HFKW-134a, falls beim Fluorierungsprozess ein Chloratom nicht ausgetauscht wird, wodurch das HFCW anstatt das HFKW entsteht. Die momentanen globalen Quellen sind 2-3 kt/Jahr.

2013 wurde diese Substanz erstmals auf dem Jungfraujoch innerhalb des AGAGE Messnetzes gemessen und die Messungen wurden ab 2014 auch an den anderen Stationen eingeführt. Die sporadischen hohen Verschmutzungsereignisse stammen mit grösster Wahrscheinlichkeit von Fabrikationsanlagen von HFKW-134a und HFKW-125 in Frankreich. In den letzten Jahren wurden diese jedoch nicht mehr entdeckt.

### 3.1.2.7 Chlorierte Lösemittel

1,1,1-Trichlorethan ( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ) 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 (Abbildung 21). 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 ( $\text{CCl}_4$ ) keine europäischen Quellen (als Spitzenereignisse) mehr sichtbar sind, ist dessen Abnahme, bedingt durch die längere Lebensdauer von 32 Jahren, bedeutend langsamer (Abbildung 21). Es könnte jedoch durchaus sein, dass global noch bedeutende Quellen vorhanden sind, da der Einsatz von  $\text{CCl}_4$  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  $\text{CCl}_4$  aber weniger schnell, als auf Grund der Annahmen über die Quellen und der Lebensdauer erwartet würde. Tatsächlich wurden in den letzten Jahren in Südostasien immer noch erhebliche Quellen von  $\text{CCl}_4$  gefunden.

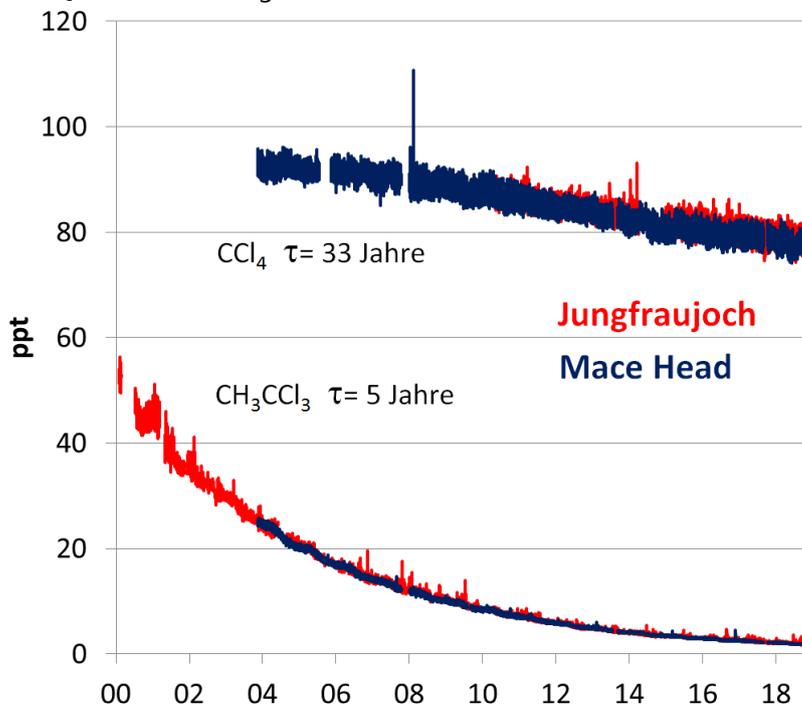


Abbildung 21: Zeitreihen von 1,1,1-Trichlorethan ( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ) und Tetrachlorkohlenstoff ( $\text{CCl}_4$ ) an zwei europäischen Hintergrundstationen.

Kurzlebige chlorierte Kohlenwasserstoffe, welche vor allem als Lösemittel eingesetzt werden, wurden im Montrealer Protokoll nicht reglementiert, da angenommen wurde, dass nur ein verschwindend kleiner Teil des Chlors dieser Substanzen bis in die Stratosphäre gelangt. Als Beispiel ist in Abbildung 22 das nichtlimitierte Lösemittel Methylenchlorid ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 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 bekannt, mögliche Ursache könnte aber die vermehrte Herstellung einzelner fluorierter Substanzen, wie z.B. HFKW-32, sein.

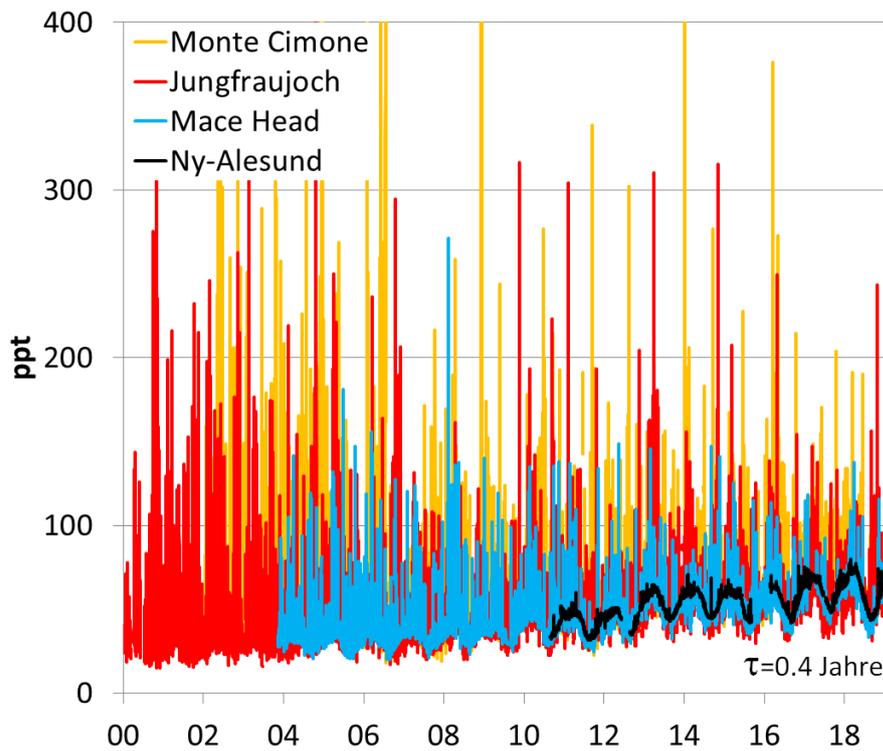


Abbildung 22: Zeitreihen von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Methylenchlorid) an vier europäischen Hintergrundstationen.

### 3.1.2.8 CH<sub>3</sub>Br (Methylbromid) und SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (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 Montrealer Protokoll ist die Begasung in der Landwirtschaft in Industrieländern seit 2006 verboten. 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<sub>3</sub>Br in der Landwirtschaft ab 2015 ebenfalls verboten.

An den europäischen Stationen ist der Trend für CH<sub>3</sub>Br einheitlich negativ. Auf dem Jungfraujoch und in Monte Cimone haben Spitzenereignisse als Folge des verminderten Gebrauchs deutlich abgenommen (Abbildung 23).

Sulfurylfluorid (SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) wird weltweit als Ersatzprodukt für CH<sub>3</sub>Br in den QPS-Anwendungen eingesetzt. Die Messungen auf dem Jungfraujoch und in Mace Head zeigen eine ansteigende Hintergrundkonzentration von 4 %/Jahr (Abbildung 23). Die nur vereinzelt auftretenden Spitzenereignisse deuten darauf hin, dass SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 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 5.2). In den letzten Jahren wurden nun allerdings auch im Herbst Spitzenereignisse beobachtet und dies bei unterschiedlichen Anströmungsrichtungen (z.B. Ostanströmung).

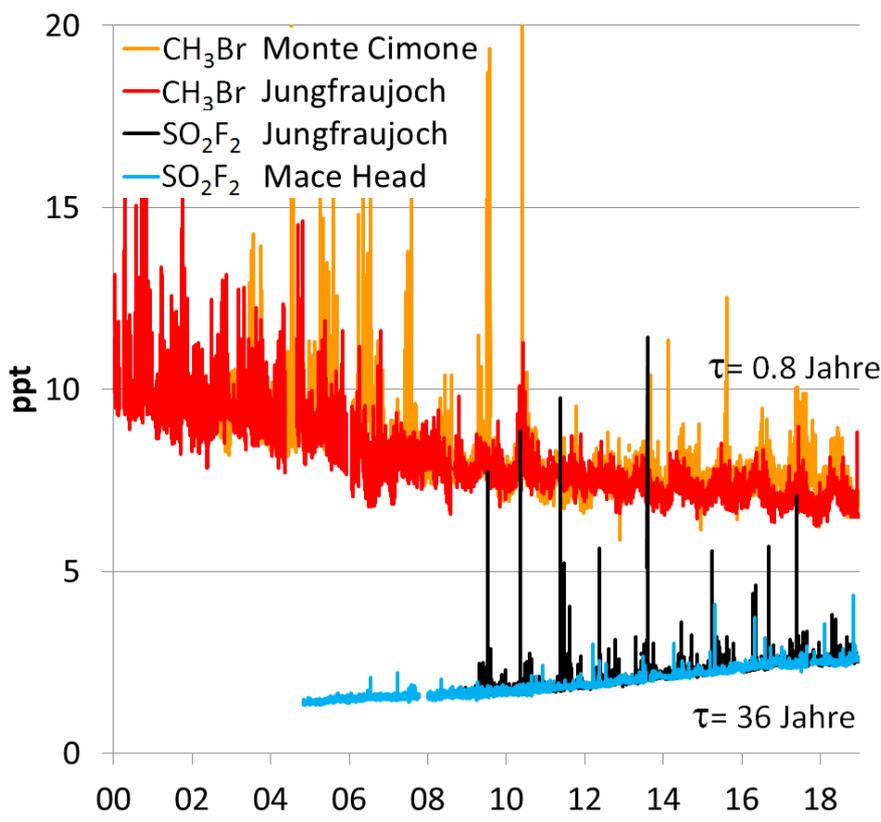


Abbildung 23: Zeitreihen von Methylbromid (CH<sub>3</sub>Br) und Sulfurylfluorid (SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) an europäischen Hintergrundstationen.

### 3.2 Kontinuierliche Messungen von Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Methan (CH<sub>4</sub>) und Lachgas (N<sub>2</sub>O)

Nebst den halogenierten Verbindungen werden auf dem Jungfraujoch auch Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Methan (CH<sub>4</sub>) und Lachgas (N<sub>2</sub>O) gemessen (Abbildung 24). Kontinuierliche CO<sub>2</sub>-Messungen auf dem Jungfraujoch werden seit Dezember 2004 von der Abteilung für Klima- und Umweltphysik (KUP) am Physikalischen Institut 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<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>-Zeitreihen der Uni Bern und der Empa hat erlaubt, die CO<sub>2</sub>-Messungen mit dem schnellen und präzisen CRDS Instrument in der Zukunft fortzusetzen, ohne die Homogenität der langjährigen Zeitreihe zu gefährden.

Für CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O 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<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> im Dezember 2009 wurden zusätzlich CH<sub>4</sub>-Messungen im Sekundentakt und sehr guter Präzision möglich. Aufgrund der besseren Qualität der CH<sub>4</sub>-Messungen mit Infrarotspektrometrie werden seit Januar 2010 diese Daten als die primäre CH<sub>4</sub>-Datenreihe verwendet. Ende 2014 wurde auch für N<sub>2</sub>O ein Laserspektrometer („Off-Axis Integrated Cavity Output Spectrometer“; OA-ICOS) auf dem Jungfraujoch installiert, um auch für Lachgas die semi-kontinuierliche Messung mit Gas-Chromatographie abzulösen. Seit 2015 wird die N<sub>2</sub>O Messung mit dem Laserspektrometer als primäre N<sub>2</sub>O-Datenreihe verwendet. Die ursprünglichen CH<sub>4</sub>- und N<sub>2</sub>O-Messungen wurden bis Sommer 2016 weitergeführt, um die Homogenität in den Zeitreihen trotz der Instrumentenwechsel sicherzustellen.

Die in Abbildung 24 dargestellten CO<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Daten beziehen sich auf die GAW-Kalibrationsskalen (WMO X2007 für CO<sub>2</sub> bzw. WMO X2004A für CH<sub>4</sub>). Für N<sub>2</sub>O 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 CO<sub>2</sub>-, CH<sub>4</sub>-, N<sub>2</sub>O- 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.

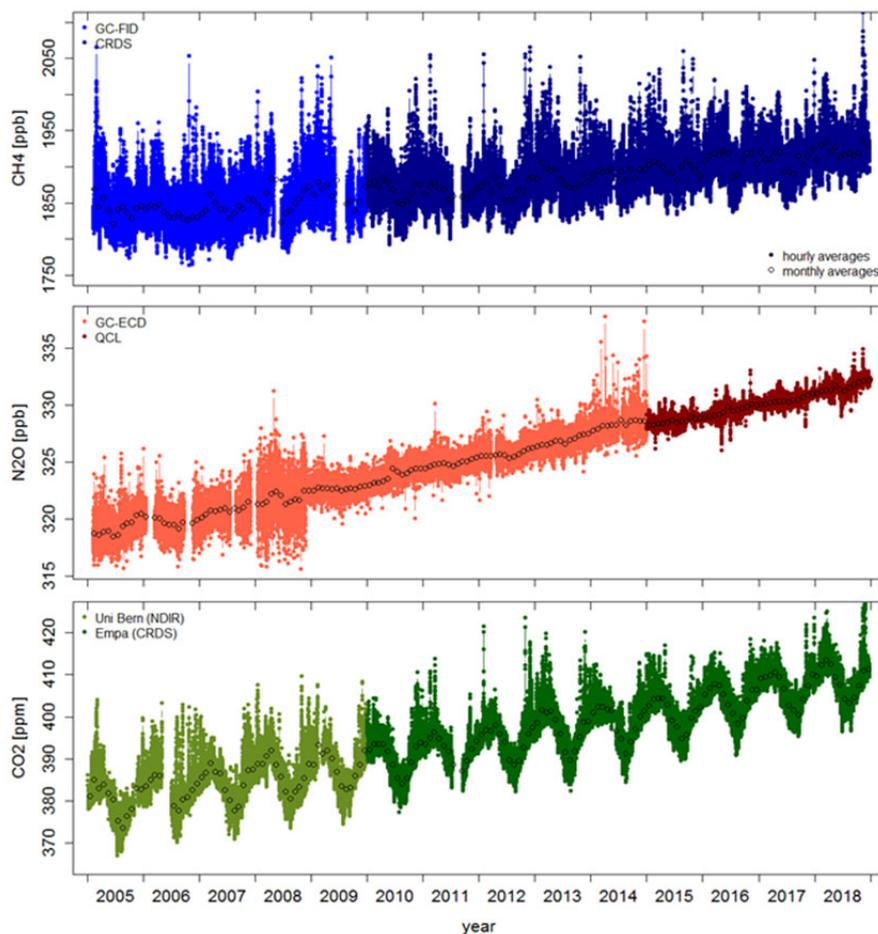


Abbildung 24: Zeitreihe der Stundenmittelwerte von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_4$ , auf dem Jungfraujoch. Offene Symbole stellen die Monatsmittel dar. Für  $\text{CO}_2$  wurden die Messungen der Universität Bern im Januar 2010 durch Messungen der Empa ergänzt. Für  $\text{CH}_4$  wurde ein Wechsel der Messtechnik im Januar 2010 vorgenommen, für  $\text{N}_2\text{O}$  im Januar 2015. Die  $\text{CO}_2$ -Messungen der Universität Bern sind weiterhin operativ.

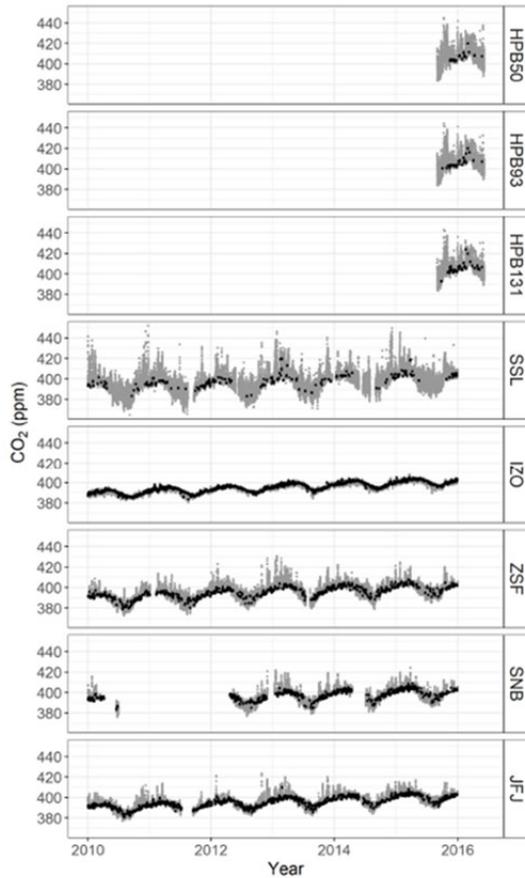
Die gemessenen Konzentrationen in 2018 bestätigen den anhaltenden ansteigenden Trend aller drei Treibhausgase. Die  $\text{CO}_2$ -Zeitreihe zeigt zwei wesentliche Eigenheiten. Einerseits einen sehr ausgeprägten Jahresgang, der vor allem durch die Aufnahme des atmosphärischen  $\text{CO}_2$  durch Pflanzen während der Vegetationsperiode im Sommer angetrieben wird. Andererseits verursacht die Verbrennung fossiler Energieträger einen deutlichen ansteigenden  $\text{CO}_2$ -Trend. Die Wachstumsrate der Zeitreihe über die letzten 10 Jahre (2009 – 2018) beträgt 2.15 ppm/Jahr und ist damit leicht geringer als der global gemittelte Trend der letzten 10 Jahre (2.24 ppm/Jahr; WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2018; siehe <https://public.wmo.int/en/resources/library/wmo-greenhouse-gas-bulletin>). Auf globaler Skala konnte während der letzten El Nino Phase (von Ende 2014 bis Mitte 2016) eine stärkere Zunahme der  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen beobachtet werden. Während El Nino Phasen führen Änderungen in der Ozeanzirkulation im äquatorialen Pazifik zu verstärkter Trockenheit in tropischen Regionen und folglich einer geringeren  $\text{CO}_2$ -Aufnahme und intensiveren  $\text{CO}_2$ -Emissionen aufgrund von Bränden in diesen Regionen. Dieser Einfluss konnte auf dem Jungfraujoch nicht detektiert werden. Aufgrund der ausgeprägten Trockenperiode im Sommer 2018 in weiten Teilen Europas konnte an vielen Messstationen in tieferen Lagen ein weniger stark ausgeprägtes Sommerminimum der  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen beobachtet werden.

Dies kann durch eine verminderte CO<sub>2</sub>-Aufnahmefähigkeit der Pflanzen unter Trockenstress erklärt werden. Auch dieser Effekt ist auf dem Jungfraujoch nicht signifikant. Dies verdeutlicht den geringen Einfluss regionaler Effekte auf die CO<sub>2</sub>-Zeitreihe auf dem Jungfraujoch.

Nach einer globalen Stagnation der CH<sub>4</sub>-Konzentrationen zu Beginn des 21. Jahrhunderts (circa 2000 bis 2006) werden in den letzten Jahren weltweit wieder zunehmende CH<sub>4</sub>-Konzentrationen beobachtet. Die Stagnation kann in der CH<sub>4</sub>-Zeitreihe auf dem Jungfraujoch aufgrund des Beginns der Messungen im Jahr 2005 nur teilweise beobachtet werden. Seit 2009 sind variable globale Wachstumsraten von 4 bis 11 ppb/Jahr zu verzeichnen (WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2018), die in ähnlichem Masse und ähnlicher Variabilität auch auf dem Jungfraujoch gemessen werden. Die Messungen auf dem Jungfraujoch weisen zwischen 2009 und 2018 einen mittleren positiven Trend von 6.4 ppb/Jahr auf. Der globale Trend über die letzten 10 Jahre wird mit 6.9 ppb/Jahr angegeben (WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2017).

Die Resultate für N<sub>2</sub>O 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 in den letzten Jahren immer wieder kürzere Episoden mit auffallend tiefen N<sub>2</sub>O-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 (0.93 ppb/Jahr) (WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2018).

Eine gemeinsame statistische Untersuchung der CO<sub>2</sub>-Zeitreihen an europäischen Bergstationen wurde unter der Leitung der Technischen Universität München im letzten Jahr publiziert (Yuan et al., 2018). Basierend auf einem neuen statistischen Algorithmus (ADVS) wurde abgeschätzt, dass das Jungfraujoch – im Zeitraum von 2010 bis 2015 – während 22% der Zeit repräsentative CO<sub>2</sub>-Hintergrunddaten liefert. Dies ist deutlich weniger als mit anderen Methoden abgeschätzt. Jungfraujoch weist jedoch mit allen Methoden den höchsten Hintergrundanteil der zentraleuropäischen Bergstationen auf (siehe Abbildung 25).



Station ID	ADVS	SI	THO	MA
HPB50	3.2	13.9	21.7	79.8
HPB93	4.8	18.5	25.0	79.4
HPB131	6.2	21.3	27.3	79.8
SSL	4.0	17.9	25.4	83.2
IZO	36.2	82.2	56.0	60.5
ZSF	14.8	47.1	40.8	79.0
SNB	19.3	58.7	44.2	76.9
JFJ	22.1	62.1	46.3	77.6
Linear regression coefficient ( $\gamma^2$ )	0.996***	0.992***	0.985***	0.645

Abbildung 25: Zeitreihen der untersuchten CO<sub>2</sub>-Messungen am Jungfraujoch (JFJ), Sonnblick (SNB), Zugspitze (ZSF), Izana (IZO), Schauinsland (SSL) und am Hohenpeissenberg (HPB; in 3 verschiedenen Höhen über Grund (50m, 93, und 131m)). Die mit dem neuen Algorithmus (ADVS; adaptive diurnal minimum variation selection) als Hintergrundwerte identifizierte Daten sind in schwarz gekennzeichnet. Die Tabelle rechts vergleicht die mit dem ADVS abgeleiteten Anteile mit den Hintergrundhäufigkeiten dreier anderer Methoden (Yuan et al., 2018, modifiziert).

## 4. Modellierung der Schweizer Emissionen

### 4.1 Abschätzung der Schweizer Emissionen von halogenierten Substanzen

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 2018 = 145 kt yr<sup>-1</sup>)  
 $\Delta H$  = Konzentrationsunterschied zwischen unbelasteter und belasteter Atmosphäre für die halogenierte Substanz  
 $\Delta CO$  = 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 wird, und bei welchen die 48-Stunden Rückwärtstrajektorien einen überwiegenden Einfluss der Alpennordseite der Schweiz zeigen. Im Jahr 2018 waren diese Bedingungen an 11 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 die vom BAFU im Treibhausgasinventar der Schweiz ausgewiesenen Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt. Dabei werden die vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen zu 3-jährigen Mittelwerten zusammengefasst (Kapitel 4.1.1).

[t/Jahr]	CH-Emissionen (Treibhausgasinventar der Schweiz)												CH-Emissionen (Jungfraujoch)												
	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17	18
CH-Fälle													9	10	8	12	9	14	18	12	11	11	10	10	11
CF <sub>4</sub>	3.0	1.9	0.7	0.4	0.5	0.6	0.6	0.4	0.5	0.7	0.3	0.6				4.0	4.8	4.5	6.0	5.1	6.0	6.2	5.4	4.2	3.2
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> (F-116)	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1	0.3	2.8	2.5	2.2	-0.3	0.4	0.5	0.8	0.5	0.6	1.3	1.2	1.2	1.1
C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> (F-218)	2.5	2.5	2.5	2.3	2.2	1.8	2.3	1.3	0.7	1.0	1.0	1.0				0.6	0.4	0.7	0.4	0.5	0.1	0	-0.4	-0.4	0.1
c-C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> (F-318)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0				-0.6	-0.1	-0.2	0.2	0.2	0.5	0.1	0.3	0.1	-0.1
SF <sub>6</sub>	8.1	7.5	9.7	7.9	6.5	7.0	9.2	11	11	11	9.1	8.6	5.5	6.3	5.7	4.7	3.7	5.3	5.6	6.8	6.9	8.0	7.6	6.3	3.0
NF <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.3	0.5	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0							0.0	0.3	0.3	0.5	0.4	0.5	
F-125	80	89	92	92	98	103	110	110	115	120	116	121	48	52	61	62	63	62	65	68	85	92	101	81	64
F-134a	388	405	403	413	420	454	482	477	484	488	500	505	327	317	272	272	251	260	266	300	325	309	275	259	301
F-152a	14	25	17	1.2	1.1	1.1	1.1	1.0	0.7	0.7	0.5	0.4	57	54	50	40	37	35	33	34	34	33	31	25	17
F-23	0.5	0.3	0.4	0.5	0.3	0.4	0.8	0.7	0.6	0.6	0.6	0.7				3.9	3.6	4.1	4.7	4.4	6.1	5.9	5.5	2.8	2.4
F-32	17	19	20	22	24	27	32	34	38	40	42	45				17	16	16	16	19	23	27	28	28	26
F-143a	67	75	77	74	76	76	75	72	74	77	71	70				51	51	49	55	55	66	66	67	52	43
F-365mfc	2.9	2.7	3.5	2.7	2.7	3.1	4.0	5.1	6.0	6.6	6.4	4.8	8.7	9.7	7.5	6.5	7.9	10.6	10.6	11.7	11.4	11.6	8.5	7.9	9.4
F-245fa	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	6.5	5.6	3	2.1	3.9	4.4	4.5	5.6	6.9	9.1	9.1	9.2	8.1
F-227ea	1.3	0.9	1.5	1.3	0.9	1.2	0.7	0.8	1.0	1.1	1.4	1.4	1.9	2.3	2.2	2	1.9	2.3	2.9	3.3	3.4	3	3.1	2.7	2.7
F-236fa	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0	0.1	0.1	0	0.1	0.1	0.3	0.3	0.2	0.2	0.4	0.4	0.2
F-43-10mee	0.0	0.0	0.0	0.3	0.7	0.5	0.4	0.4	0.5	0.6	1.0	0.8								2.0	1.2	0.9	1.1	1.3	1.1
F-11													115	114	125	124	111	76	77	70	59	54	52	54	57
F-12													184	140	150	137	138	75	48	18	25	35	32	24	13
F-113																		3.6	10.7	9.4	7.7	5.2	0.1	3.4	3.3
F-114																-0.2	-0.3	-0.2	0.2	1.6	1	0.7	-0.3	1.2	3.3
F-115																1.3	1.6	1.5	0.9	0.6	0.8	1.2	1.3	1.3	1.7
Halon-1301													-1.6	-2.6	0	-0.7	-0.4	0	-0.4	-0.5	0.4	1	1.2	1.2	2.6
Halon-1211													3.6	3.7	3.7	3.9	4	3.5	3.1	3.5	3.4	3.8	4.1	3.1	1.0
Methylbromid													7.3	4.7	2.7	3.4	2.9	4.7	4.3	4.9	1.4	0.5	2.0	5.5	6.6
SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>																	0.4	-0.1	0.6	0.9	1.1	0.4	-0.1	-0.3	-0.3
F-22																				69	37	55	54	53	14
F-124													3.6	3.4	3.2	2.5	2.2	1.6	1.3	1.2	0.6	0.7	0.3	0.3	-1.0
F-141b													52	33	31	26	26	16	11	11	11	14	14	13	6.5
F-142b													64	75	60	35	71	53	67	23	24	24	25	25	21
Trichlorethan													23	19	13	12	9.3	9.5	7.5	5.6	4.1	4.9	6.3	5.7	3.1
Chloroform													81	93	86	74	65	72	65	69	65	74	73	75	70
Methylenchlorid													618	632	487	321	297	307	258	229	253	309	349	267	118
Trichlorethen													182	147	60	32	48	55	42	31	31	28	18	11	13
Tetrachlorethen													369	383	330	143	170	168	146	100	110	144	135	99	60

Tabelle 2: Zusammenstellung der Emissionsabschätzungen [t/Jahr] des Treibhausgasinventars der Schweiz (Werte für 2006 bis 2017 gemäss Submission vom April 2019) und aus Daten vom Jungfraujoch (2005–2018). Die tabellierten Werte sind 3-Jahresmittel, ausser für das Jahr 2018, welches den 1-Jahreswert darstellt. CH-Fälle: Anzahl der Tage, an denen Schweizer Emissionen mit Hilfe der Jungfraujoch-Messungen abgeschätzt werden konnten.

#### 4.1.1 Im Kyoto-Protokoll aufgeführte halogenierte Treibhausgase

In Abbildung 26 bis Abbildung 28 sind die aus den Messungen auf dem Jungfraujoch abgeschätzten Schweizer Emissionen der gemessenen HFKW, SF<sub>6</sub> und PFKW aufgezeigt. Die im Folgenden diskutierten vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen sind jeweils über drei Jahre gemittelt.

HFKW-134a ist der wichtigste fluoridierte Kohlenwasserstoff, welcher zum grössten Teil als Kältemittel eingesetzt wird. So sind zum Beispiel bis vor kurzem alle Autoklimaanlagen mit HFKW-134a betrieben worden. Daneben wird HFKW-134a auch in Mischungen mit anderen HFKW in stationären Klimaanlagen verwendet. Die vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen von HFKW-134a sind in den letzten beiden Jahren abnehmend, während sich die Emissionen im Inventar im gleichen Zeitraum stabilisieren, wobei die abgeschätzten Mengen jedoch etwa 40% über denjenigen der vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen liegen.

HFKW-125, -32 und -143a finden vor allem als Mischungen in stationären Kälte- und 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. Für HFKW-125 und HFKW-143a sind die vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen geringer als diejenigen aus dem Inventar. Die Abweichungen befinden sich jedoch vor allem in den letzten Jahren im Bereich der Unsicherheiten. Hingegen sind für HFKW-32 die Jungfraujoch-basierten Emissionsabschätzungen konsistent ca. 40% geringer als diejenigen des Inventars. Die auch in den letzten Jahren immer noch ansteigenden Emissionen werden jedoch von beiden Methoden erkannt. Dieser Anstieg könnte auf die vermehrte Nutzung von HFKW-32 auf Kosten von HFKW-125/143a zurückzuführen sein, da HFKW-32 das geringste GWP dieser Kältemittel aufweist.

Die vom Jungfraujoch abgeschätzten Schweizer Emissionen von HFKW-152a zeigen in den letzten Jahren eine fallende Tendenz und liegen bei ca. 30 t/Jahr (Abbildung 27). Die grosse Differenz zwischen den vom Jungfraujoch abgeschätzten Werten und dem Inventar ist methodisch dadurch bedingt, dass die Emissionen von HFKW-152a, welches als Schäumungsmittel für offenporige Polyurethan (PU)-Schäumstoffe verwendet wird, dem Herstellerland zugerechnet werden.

In Abbildung 27 sind weitere HFKW aufgeführt, bei denen die Schweizer Emissionen im Inventar unter 10 t/Jahr liegen. 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 von der gleichen Grössenordnung 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. 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.

Die Schweizer Emissionen der perfluorierten Verbindungen (SF<sub>6</sub> und PFKW) sind in Abbildung 28 zusammen mit HFKW-23 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 2017 für das vor allem in elektrischen Umschaltanlagen eingesetzte SF<sub>6</sub> gefunden. Für die PFKW, welche vor allem in der Elektronikindustrie eingesetzt werden, stimmen die vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen von einigen Tonnen/Jahr sehr gut mit den Inventarwerten überein. Beim HFKW-23 ist eine Differenz von einigen Tonnen zwischen den Abschätzungen vorhanden; die Unsicherheiten der Abschätzungen vom Jungfraujoch sind jedoch zu gross, um von einer signifikanten Abweichung auszugehen.

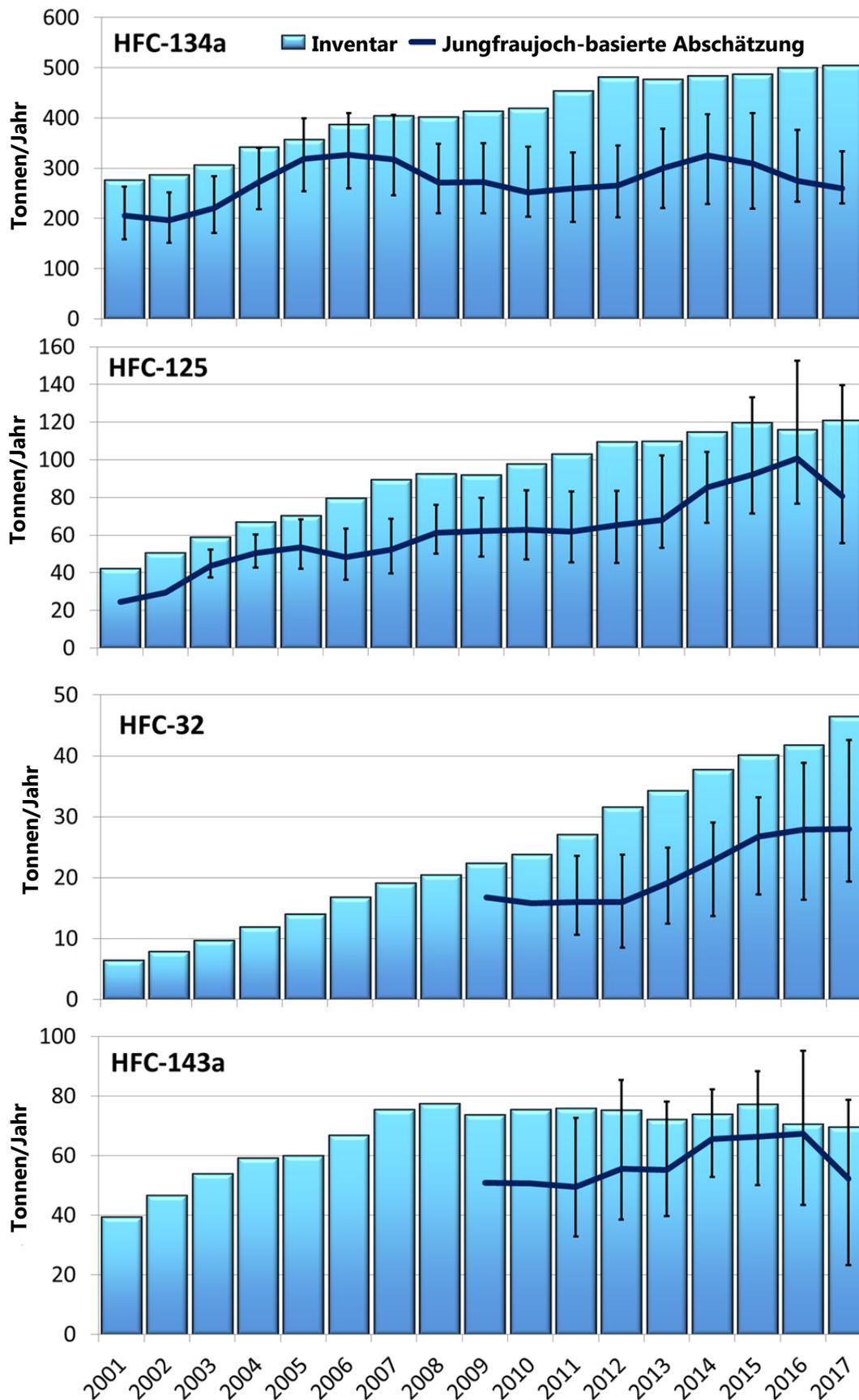


Abbildung 26: Vergleich der auf dem Jungfrauoch abgeschätzten Schweizer Emissionen von HFKW-134a, -125, -32 und -143a (inkl. 25%/75%-Quartile) mit den Werten aus dem Inventar. Diese Substanzen werden vorwiegend in Kälteanlagen eingesetzt.

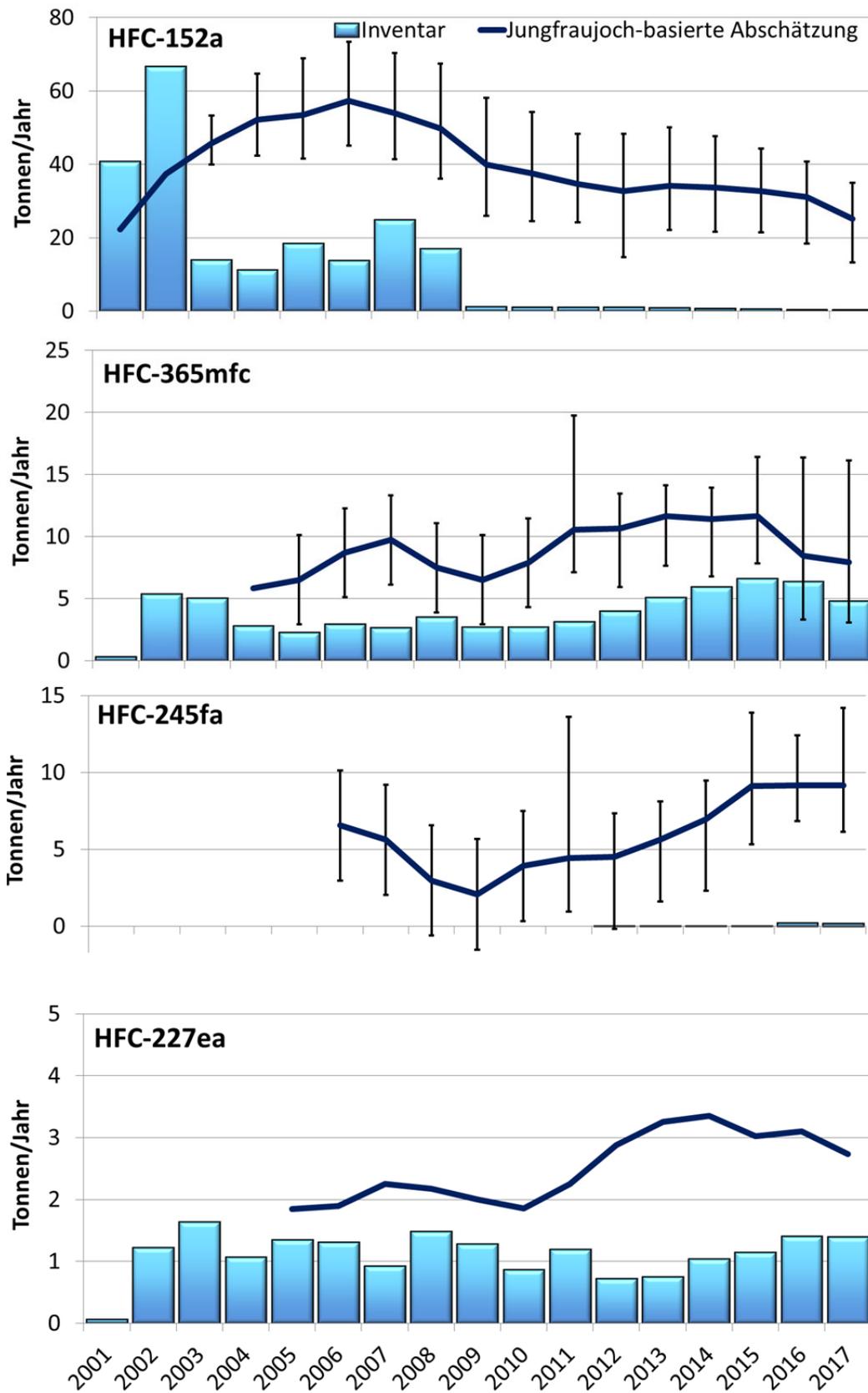


Abbildung 27: Vergleich der auf dem Jungfrauoch abgeschätzten Schweizer Emissionen von HFKW-152a, -365mfc, -245fa und -227a (inkl. 25%/75%-Quartile) mit den Werten aus dem Inventar.

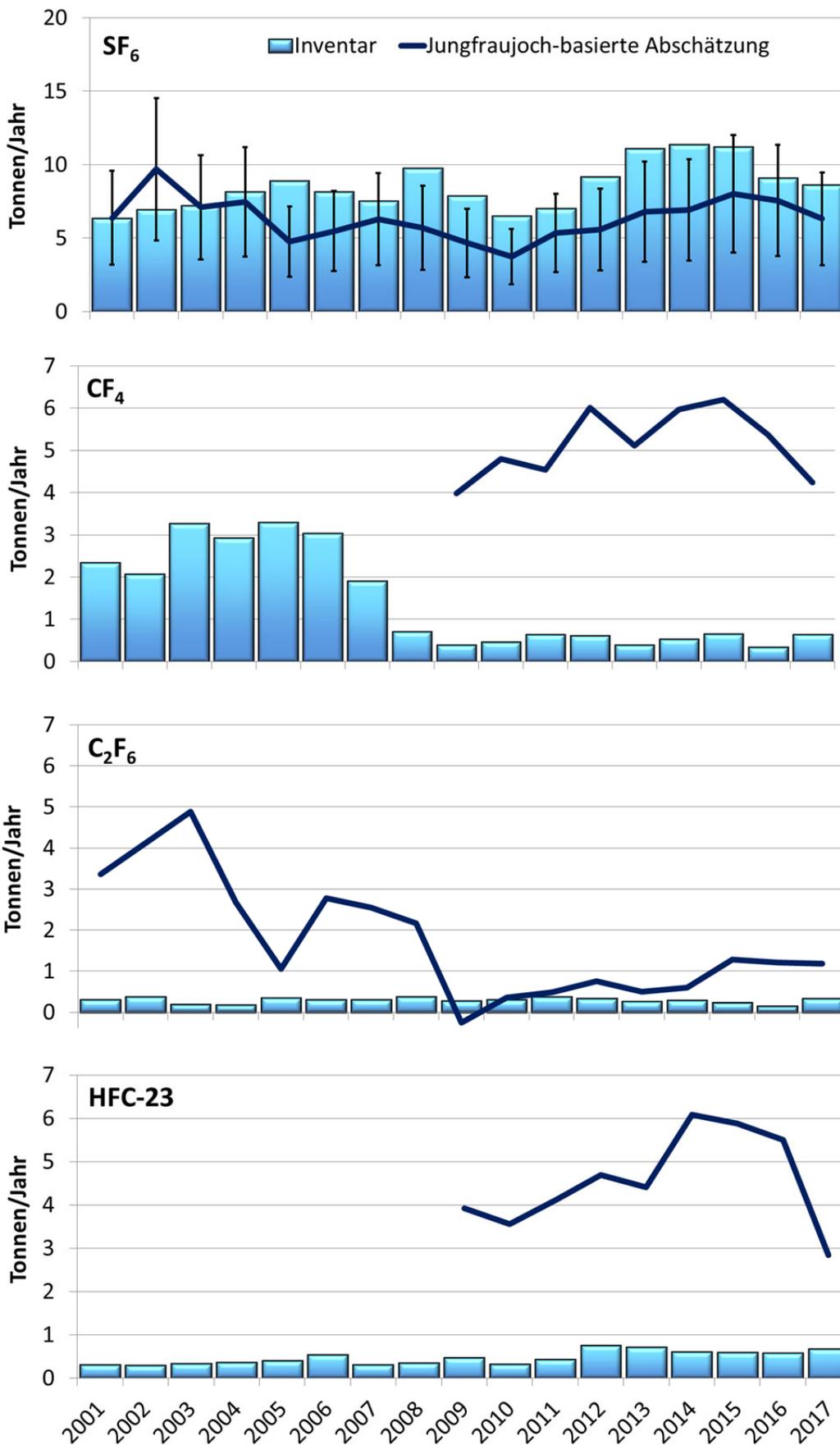


Abbildung 28: Vergleich der auf dem Jungfrauoch abgeschätzten Schweizer Emissionen von SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> und HFC-23 mit den Werten aus dem Inventar.

Die Summe der vom Jungfraujoch aus abgeschätzten Emissionen der fünf HFKW mit der höchsten Konzentration hat in den letzten Jahren abgenommen, während dem sich bei beim Inventar eine langsame Stabilisierung abzeichnet (Abbildung 29 für die absoluten Werte und Abbildung 30 für die CO<sub>2</sub>-Äquivalente). Die Differenz 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 %.

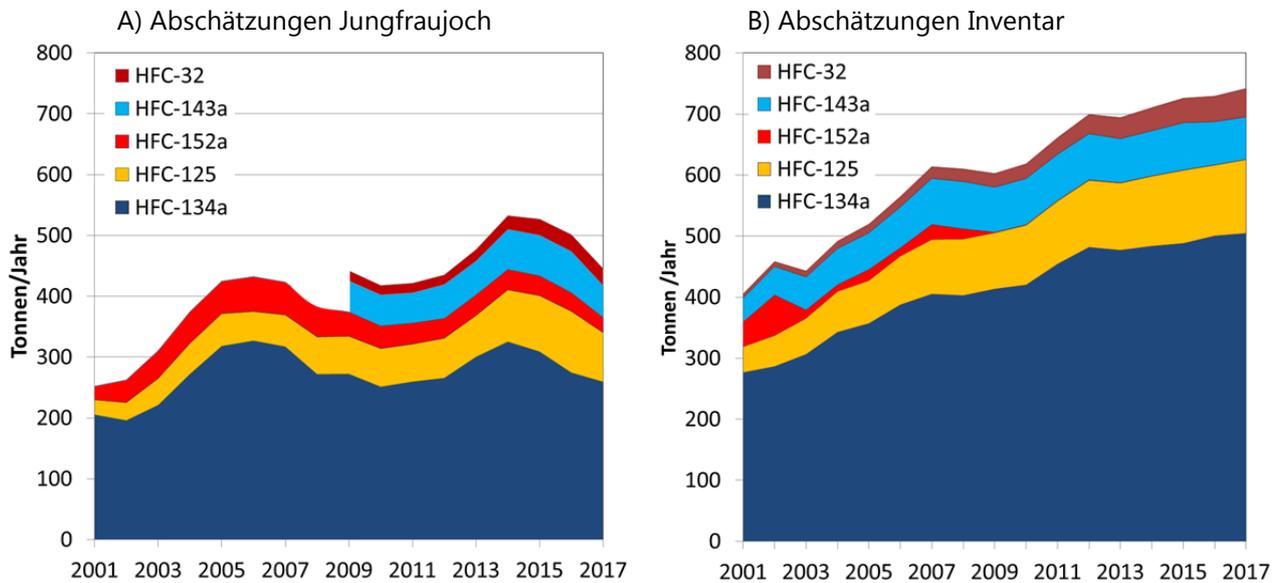


Abbildung 29: Vergleich der mit Messungen am Jungfraujoch abgeschätzten schweizerischen HFKW-Emissionen (A) (arithmetisches Mittel über 3 Jahre) mit den Zahlen des Inventars (B).

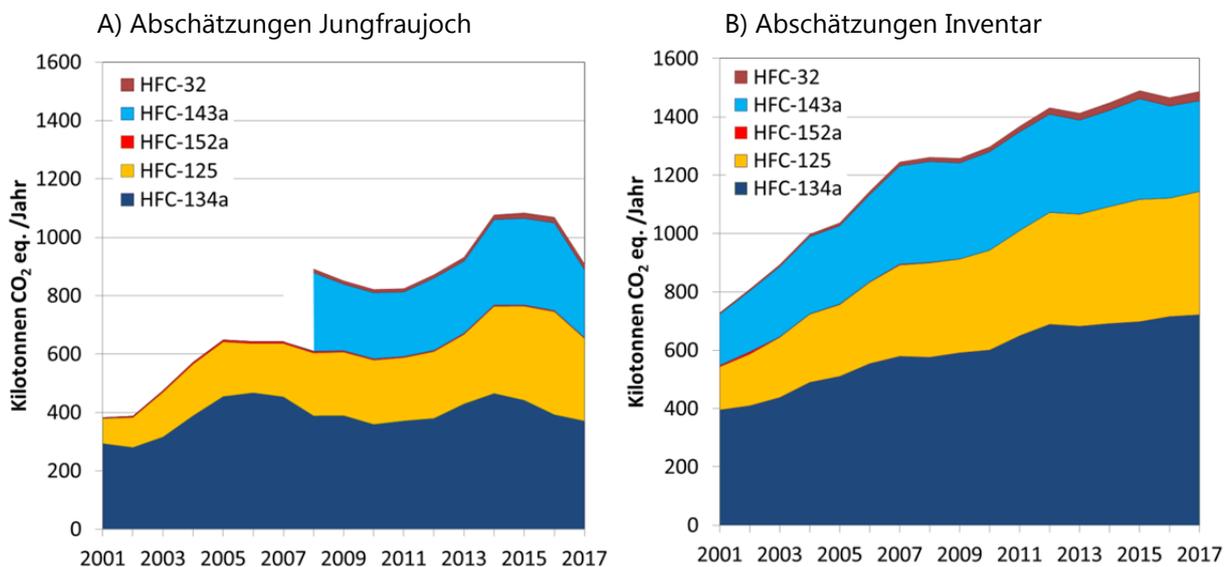


Abbildung 30: Vergleich der mit Messungen am Jungfraujoch abgeschätzten schweizerischen HFKW-Emissionen (auf CO<sub>2</sub>-Äquivalente bezogen, Referenz: 100 Jahre, GWPs aus IPCC 2014), arithmetisches Mittel über 3 Jahre A) mit den Zahlen des Inventars (B).

#### 4.1.2 Ozonzerstörende, im Montrealer Protokoll reglementierte Verbindungen

Bis zum Verbot ihres Verbrauchs im Montrealer Protokoll waren FCKW-11 und FCKW-12 die am meisten eingesetzten FCKW. Die Abschätzung der Schweizer Emissionen vom Jungfraujoch für diese beiden Substanzen ist erschwert, 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 gewisse Variabilität auf (Abbildung 31). In den letzten Jahren findet jedoch eine ziemlich konstante Abnahme der geschätzten Emissionen statt. Diese ist stärker beim FCKW-12, da diese Substanz vor allem als Kältemittel eingesetzt wurde, während im Schaumstoff eingesetztes FCKW-11 eine längere Lebensdauer im Produkt hat. Beim früher als Lösemittel eingesetzten 1,1,1-Trichlorethan sind die Schweizer Emission fast gegen null gesunken.

Die Emissionen der heute in der Schweiz praktisch verbotenen HFCKW sind in Abbildung 32 dargestellt. Dabei zeigt sich für das seit 2000 gemessene HFCKW-141b nach einer kontinuierlichen Abnahme seit ca. 2012 eine Stabilisierung der Emissionen, was auf Quellen von immer noch in Gebrauchsgegenständen vorhandenem HFCKW-141b schliessen lässt. HFCKW-142b und HFCKW-22 konnten wegen deren Gebrauch in Schaumstoffen auf dem Jungfraujoch erst ab 2013 nach der Verlegung des Lufterinlasses gemessen werden. Dabei zeigen sich für das HFCKW-142b relativ stabile Emissionen, während diejenigen von HFCKW-22 eine abnehmende Tendenz haben.

In Abbildung 33 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 H-1301 fast keine signifikant messbaren Quellen mehr vorhanden. Die Schweizer Methylbromid ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) Emissionen sanken anfangs der 2000er Jahre deutlich und betragen in den letzten Jahren noch ungefähr 5 Tonnen/Jahr oder weniger.

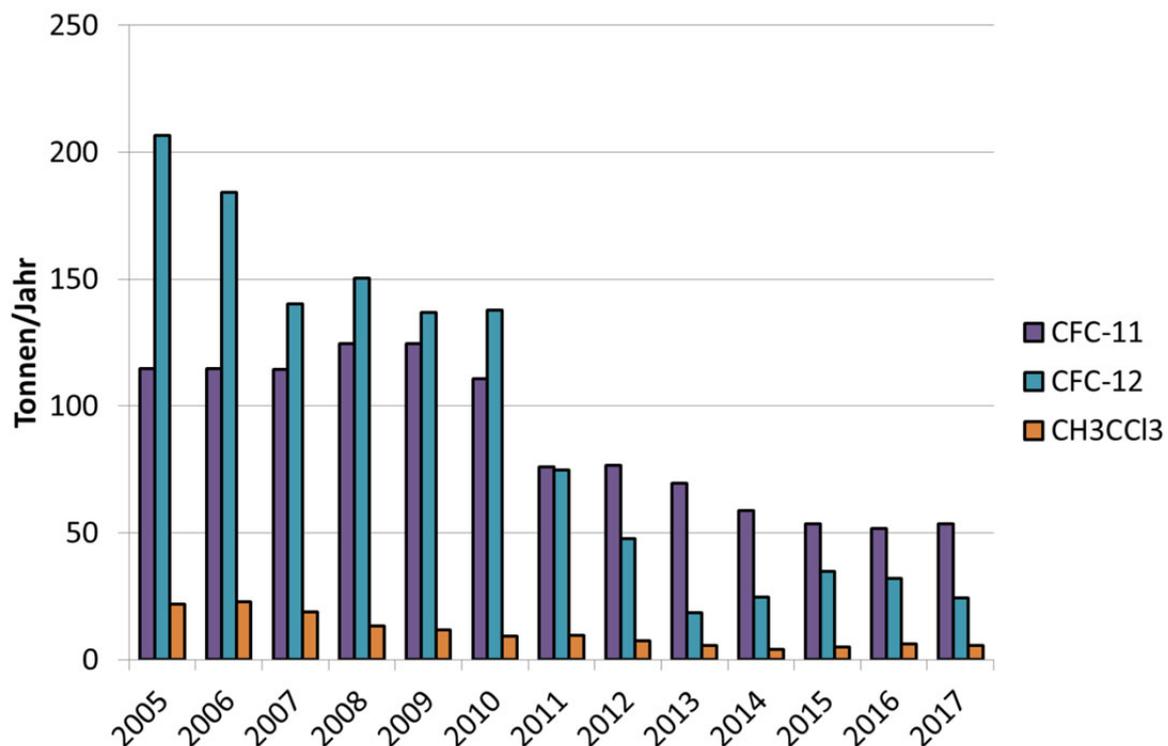


Abbildung 31: Jungfraujoch-basierte Emissionsabschätzung der FCKW-11 und -12 sowie von 1,1,1-Trichlorethan ( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ).

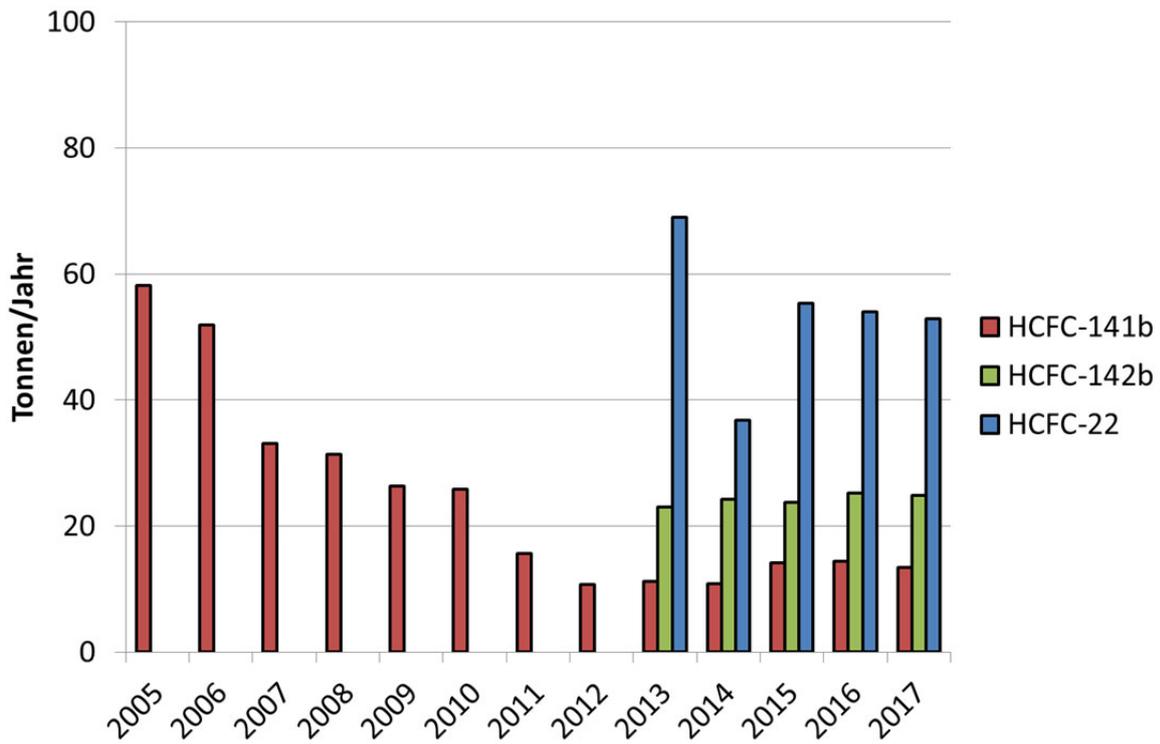


Abbildung 32: Jungfrauoch-basierte Emissionsabschätzung der HFCKW-141, -142b, -22. Für HFCKW-142 und -22 waren Abschätzungen erst ab 2013 möglich wegen internen Verschmutzungen.

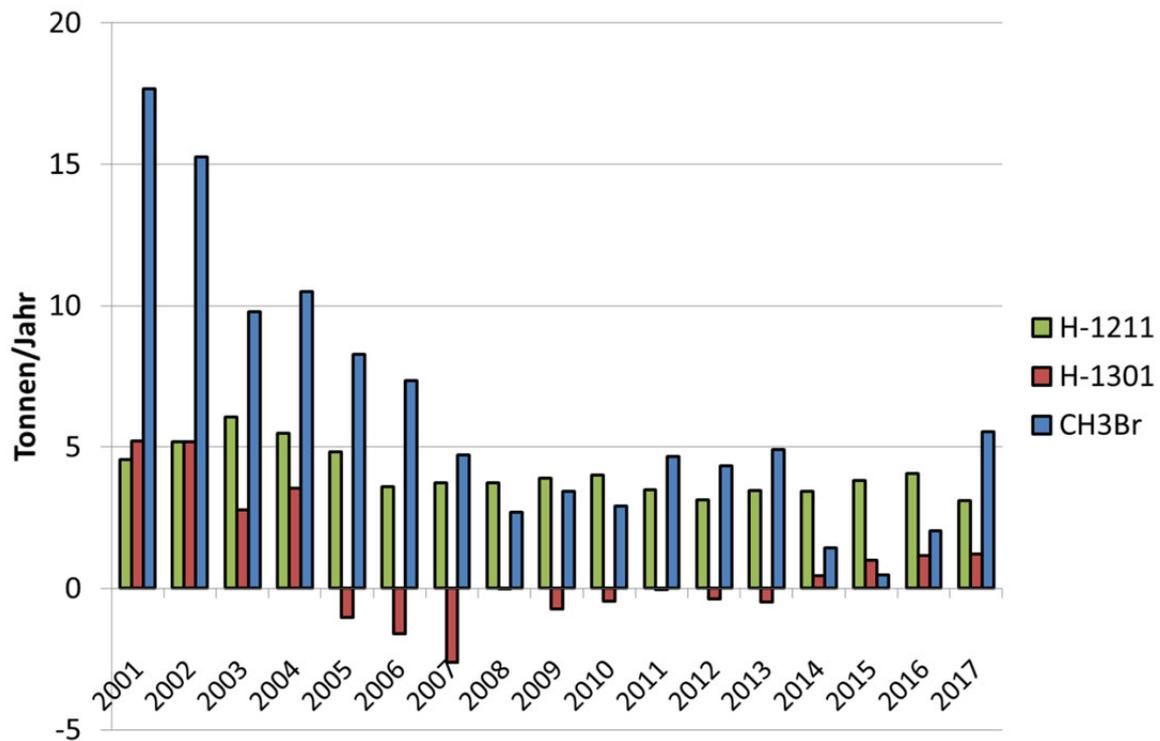


Abbildung 33: Mit Messungen auf dem Jungfrauoch abgeschätzte Schweizer Emissionen von ozonzerstörenden bromierten Substanzen, welche durch das Montrealer Protokoll reguliert sind (als arithmetisches Mittel über 3 Jahre).

### 4.1.3 Chlorierte Lösemittel

Die abgeschätzten Schweizer Emissionen der chlorierten Lösemittel sind langfristig am Sinken (Abbildung 34). In den letzten Jahren hat jedoch eine Stabilisierung auf tieferem Niveau stattgefunden oder es kann wie im Fall von Methylenchlorid ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) zeitweise sogar ein kleiner Wiederanstieg gesehen werden. Methylenchlorid ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) weist auch die höchsten Emissionen auf, gefolgt von Perchloroethen ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ), Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) und Trichlorethen ( $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ ). Diese Substanzen haben relativ kurze atmosphärische Lebensdauern von Wochen bis Monaten und sind deshalb im Montrealer Protokoll nicht verboten.

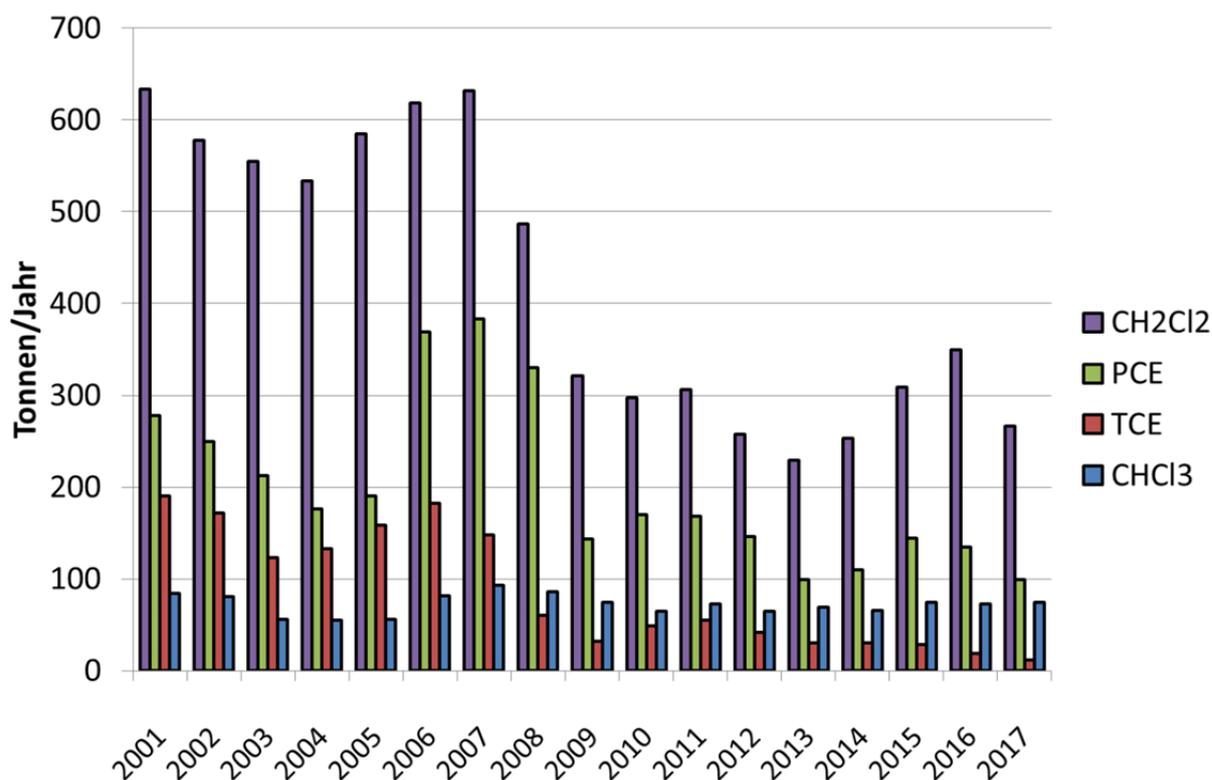


Abbildung 34: Mit Messungen auf dem Jungfraujoch abgeschätzte Schweizer Emissionen von chlorierten Lösemitteln (als arithmetisches Mittel über 3 Jahre).

### 4.1.4 Zusammenfassende Klimawirksamkeit der Schweizer Emissionen.

In Abbildung 35 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 2017 einen relativen Anteil von 63 % erreichen, sind die bereits im Montrealer Protokoll verbotenen chlorierten und bromierten Substanzen immer noch für ca. 37 % zuständig. Der grösste Anteil bei den HFKW wird dabei durch das zu einem beträchtlichen Teil aus mobilen Kälteanlagen entweichende HFKW-134a verursacht. Bei den ozonabbauenden Stoffen zeigen FCKW-12 aus alten Kälteanlagen und FCKW-11 aus verbauten Schaumstoffen die grössten Emissionen. Der Anteil der im Kyoto-Protokoll aufgeführten Substanzen zu den im Montrealer Protokoll reglementierten ozonabbauenden Substanzen (ODSs) ist in den letzten Jahren innerhalb der Unsicherheiten stabil geblieben.

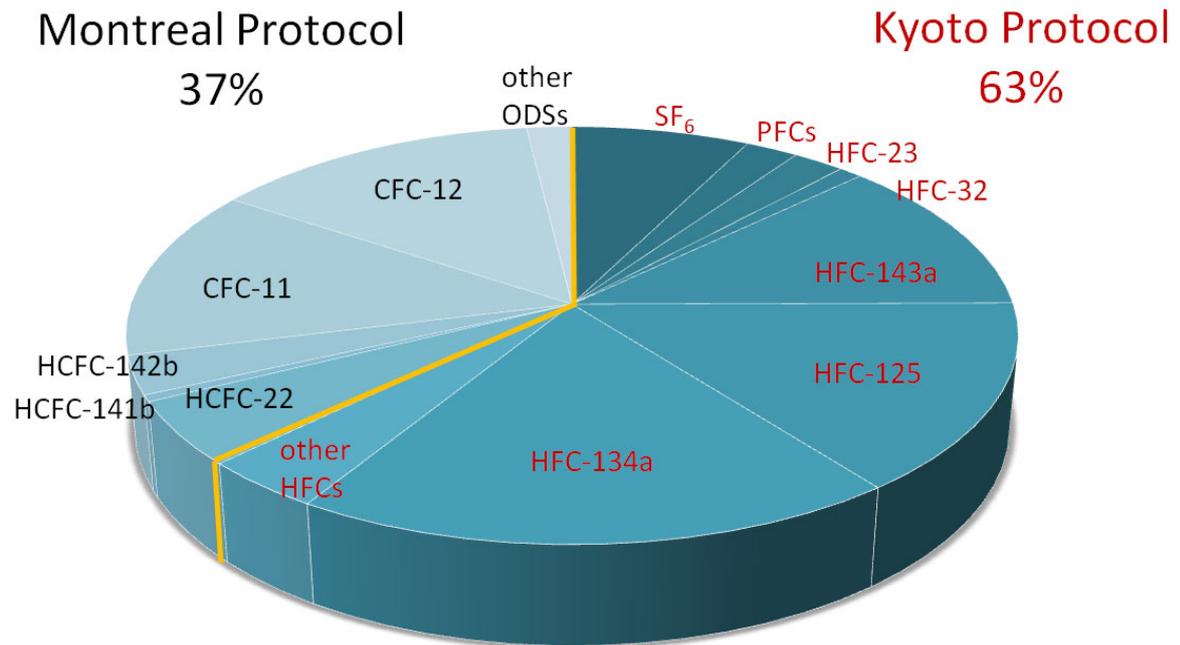


Abbildung 35: Summe der klimarelevanten Schweizer Emissionen in 2017 (als CO<sub>2</sub>-Äquivalente) von halogenierten Verbindungen, welche entweder im Montrealer Protokoll oder im Kyoto-Protokoll aufgeführt werden.

## 4.2 Abschätzung der Schweizer Emissionen von Methan und Lachgas

Für eine genauere Bilanzierung der Emissionen und natürlichen Flüsse von Methan und Kohlendioxid in der Schweiz wurde im SNF Sinergia Projekt CarboCount CH ein Messnetz von vier Stationen aufgebaut, um die bodennahe Konzentration dieser Treibhausgase in der Schweiz besser zu überwachen. Eine Übersicht über das CarboCount CH Messnetz und weitere Messungen von Treibhausgasen in und ausserhalb der Schweiz ist in Abbildung 36 dargestellt. Die Messungen in Fruebüel wurden per Projektende 2015 eingestellt, diejenigen in Beromünster (Uni Bern), Gimmiz (Uni Bern) und Lägern jedoch bis heute fortgeführt. Seit März 2017 werden am Standort Beromünster zusätzlich kontinuierliche Lachgas Messungen durchgeführt (Empa).

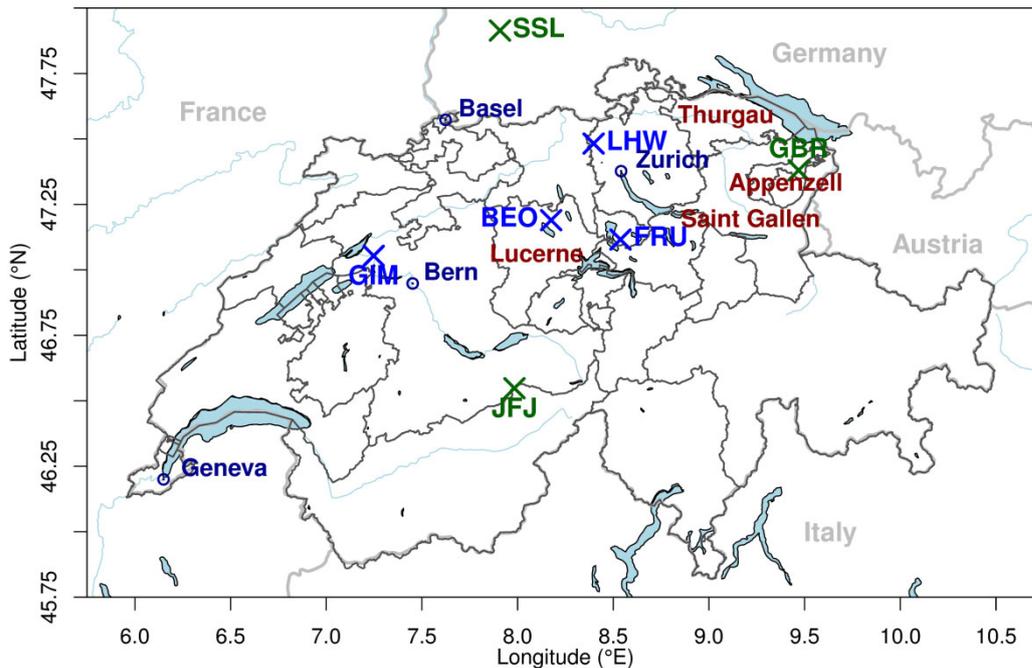


Abbildung 36: Übersicht über das Messnetz von CarboCount CH (blau) mit den vier Standorten Lägern-Hochwacht (LHW, seit Aug. 2012), Beromünster (BEO, Nov. 2012), Fruebüel (FRU, Nov. 2012-Dez. 2015) und Gimmiz (GIM, Feb. 2013) sowie weiteren Messstellen (Jungfrauoch, JFJ, kontinuierlich; Schauinsland, SSL, kontinuierlich; Gäbris, GBR, Mai-November 2016).

Für die Interpretation der Messdaten und für die Bestimmung der Quellen durch inverse Methoden wurde an der Empa ein Modellsystem entwickelt, das auf dem numerischen Wettervorhersagemodell COSMO der MeteoSchweiz aufbaut, den atmosphärischen Transport jedoch in einem Lagrange'schen Rahmen behandelt. Basierend auf diesen Transportsimulationen wurden zwei Systeme zur Inversen Modellierung der Emissionen entwickelt. Das erste System optimiert das Emissionsfeld räumlich und pro Jahreszeit (Henne et al. 2016), während das zweite System Emissionen einzelner Sektoren und Regionen zeitlich höher aufgelöst (monatlich) ermittelt. Das zweite System wurde hier ausschliesslich auf Lachgas angewandt, für welches starke zeitliche Emissionsschwankungen erwartet werden können. Als Ausgangspunkt für beide inversen Modellierungsansätze dienen räumlich aufgelöste Emissionskataloge, die an die Emissionstotalen des Treibhausgasinventars gekoppelt sind.

### 4.2.1 Methan

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  $\text{CH}_4$  Emissionen des Schweizer Treibhausgasinventars ( $206 \pm 33 \text{ Gg yr}^{-1}$ ,  $1\sigma$  Konfidenzintervall) und denen aus der inversen Modellierung gewonnenen ( $196 \pm 18 \text{ Gg yr}^{-1}$ ). Die Fehlerabschätzung der inversen Modellierung resultiert dabei aus der Standardabweichung über ein Ensemble von 30 verschiedenen Sensitivitätsinversionen und ist deutlich höher als die aus einer einzelnen Inversion ermittelte analytische Unsicherheit. Die inverse Modellierung erlaubt auch eine räumliche Bestimmung der Emissionsstärke und deren jahreszeitlichen Verlauf. Zusammen lassen sich daraus Rückschlüsse auf einzelne Emissionsprozesse ziehen. Grundsätzlich wurden für die Wintermonate (Dezember, Januar, Februar) geringere  $\text{CH}_4$  Emissionen festgestellt als für die übrigen Jahreszeiten. Ausserdem konnten leicht geringere Emissionen in den intensiv landwirtschaftlich genutzten Regionen der nördlichen Voralpen ermittelt werden (Abbildung 37). Zusammen wurde daraus der Schluss gezogen, dass die tatsächlichen  $\text{CH}_4$  Emissionen aus der Landwirtschaft bis zu 10 % geringer sein könnten als im Schweizer Treibhausgasinventar angegeben und dass diese Diskrepanz höchst wahrscheinlich auf die Emissionen aus der Hofdüngerlagerung zurück zu führen ist. Weiterhin konnte mit Hilfe der inversen Modellierung gezeigt werden, dass die niedrigen  $\text{CH}_4$  Emissionen aus dem Erdgasnetz, wie sie im Schweizer Treibhausgasinventar angegeben sind, realistisch sind. Dies konnte aus der Tatsache geschlossen werden, dass die inverse Modellierung keine zusätzlichen Emissionen in Ballungsgebieten ergeben hat, wenn das Schweizer Treibhausgasinventar als Ausgangsinventar verwendet wurde. Nicht geklärt werden konnte dagegen die Ursache der durch die Inversion identifizierten erhöhten Emissionen in der Nord-Ost-Schweiz.

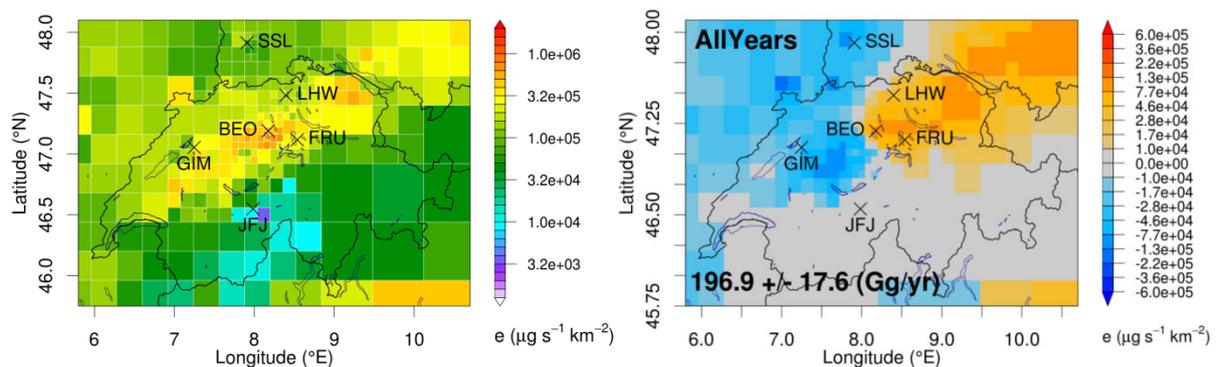


Abbildung 37: Links; räumliche Verteilung der Schweizer  $\text{CH}_4$  Emissionen nach Hiller et al. (2014); Rechts; Emissionsdifferenz der aus der inversen Modellierung gewonnenen Verteilung als Mittel für die Jahre 2013-2018. Dabei weisen blaue (rote) Regionen auf geringere (stärkere) Emissionen als im Inventar hin.

Der gleiche Modellierungsansatz wie in Henne et al. (2016) wurde mit einer reduzierten Anzahl Sensitivitätsinversionen, auf die Jahre 2013 – 2018 angewandt. Dabei konnten die Ergebnisse aus der ersten Studie in Bezug auf die totalen Schweizer Methanemissionen grundsätzlich bestätigt werden. Die mittleren Methanemissionen für diesen Zeitraum wurden mit Hilfe der inversen Modellierung zu  $197 \pm 18 \text{ kt yr}^{-1}$  ( $1\sigma$  Konfidenzintervall des Mittelwerts) bestimmt (Abbildung 38). 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  $194 \text{ kt yr}^{-1}$  (2013-2017, CRF Table10s3) überein. Für letztere wurde für das Jahr 2016 eine Unsicherheit von  $\pm 18 \text{ kt yr}^{-1}$  rapportiert. Der im Schweizer Treibhausgas-

inventar rapportierte leichte Rückgang der Methanemissionen über die letzten Jahre scheint auch in der inversen Modellierung vorhanden zu sein, kann aber aufgrund der involvierten Unsicherheiten zurzeit noch nicht statistisch robust validiert werden. Zusätzliche Beobachtungen weiterer Jahre werden notwendig sein, um diese Tendenz zu bestätigen.

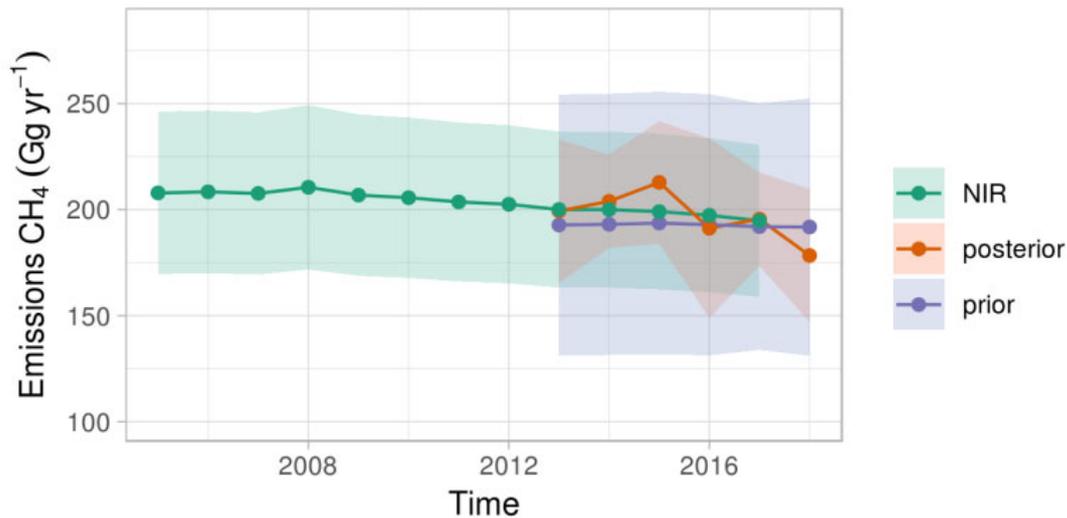


Abbildung 38: Zeitlicher Verlauf der Schweizer CH<sub>4</sub> Emissionen: (grün, NIR) Treibhausgasinventar, (violett) als a priori verwendeter Startwert in der inversen Modellierung und (orange) Ergebnis (a posteriori) der inversen Modellierung.

Neben den Emissionstotalen für die Schweiz wurden auch die Ergebnisse von Henne et al. (2016) 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 (Abbildung 39). Das hier verwendete a priori Inventar entsprach dem der Vorgängerstudie (Abbildung 37). 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.

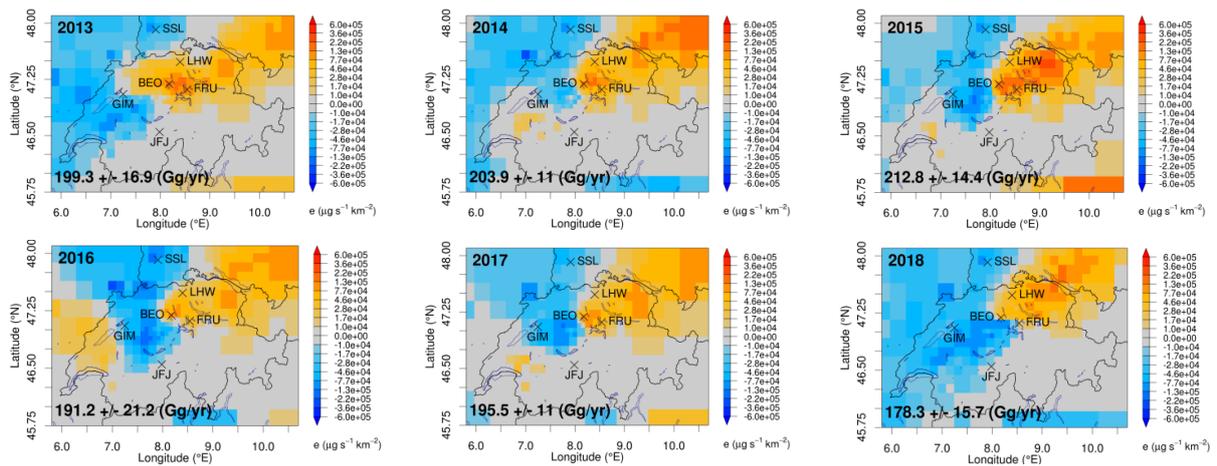


Abbildung 39: Räumliche Verteilung der Methanemissionsdifferenz der aus der inversen Modellierung gewonnenen Verteilung zur a-priori Verteilung des Inventars für die Jahre 2013 bis 2018. Dabei weisen blaue (rote) Regionen auf geringere (stärkere) Emissionen als im Inventar hin. Die Zahlen geben die totalen Schweizer Methanemissionen und deren Unsicherheit (1- Level) des jeweiligen Jahres an.

Weiterhin bestätigte die zweite Studie die bereits beobachtete saisonale Variabilität in den Schweizer Methanemissionen (Abbildung 40). Diese waren für alle Jahre insbesondere in den Wintermonaten deutlich reduziert, während sich über alle Jahre gemittelt die höchsten Emissionen in den Frühlingmonaten 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.

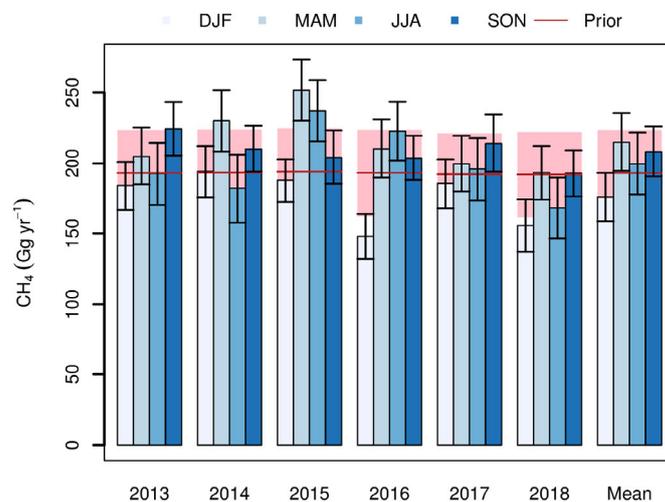


Abbildung 40: Totale saisonale Methanemissionen in der Schweiz (DJF: Dezember, Januar, Februar; MAM: März, April, Mai; JJA: Juni, Juli, August; SON: September, Oktober, November). A priori Werte und deren Unsicherheiten sind als rote Linie und schattierte Fläche gezeigt, während die Resultate der inversen Modellierung als blaue Balken gezeigt sind.

## 4.2.2 Lachgas

Schweizer Lachgasemissionen konnten mit Hilfe der Messungen in Beromünster, am Jungfrauoch und in Schauinsland (Deutschland) und durch inverse Modellierung für den Zeitraum März 2017 bis Oktober 2018 bestimmt werden. Dieser Zeitraum wurde aufgrund der Verfügbarkeit der Lachgasmessungen in Beromünster ausgewählt, da die Inversionsergebnisse grösstenteils auf diesen Messungen aufbauen. Ab Oktober 2018 mussten die Messungen in Beromünster wegen eines schwerwiegenden Defekts des Messsystems vorübergehend eingestellt werden. Die Wiederaufnahme der Messungen erfolgte erst im Februar 2019.

Ähnlich wie für Methan wurden verschiedene Sensitivitätsinversionen für Lachgas durchgeführt, diese beinhalten auch die Verwendung von zwei verschiedenen inversen Ansätzen: 1) räumlich/zeitliche Optimierung der totalen Emissionen, 2) zeitliche Optimierung von Emissionen aus Teilbereichen (Sektoren). Als Mittel über alle Sensitivitätsinversionen und umgerechnet auf ein Jahresmittel wurden die Schweizer Lachgasemissionen für die Jahre 2017 und 2018 auf  $10.7 \pm 3.5$  kt yr<sup>-1</sup> bestimmt (Abbildung 41). Im Vergleich dazu gibt das Schweizer Treibhausgasinventar für das Jahr 2017 Lachgasemissionen von  $9.0 \pm 3.5$  kt yr<sup>-1</sup> an. Auch wenn der über inverse Modellierung ermittelte Wert über dem des Inventars liegt, lassen die angegebenen Unsicherheiten nicht den Schluss zu, dass sich beide Ergebnisse signifikant unterscheiden.

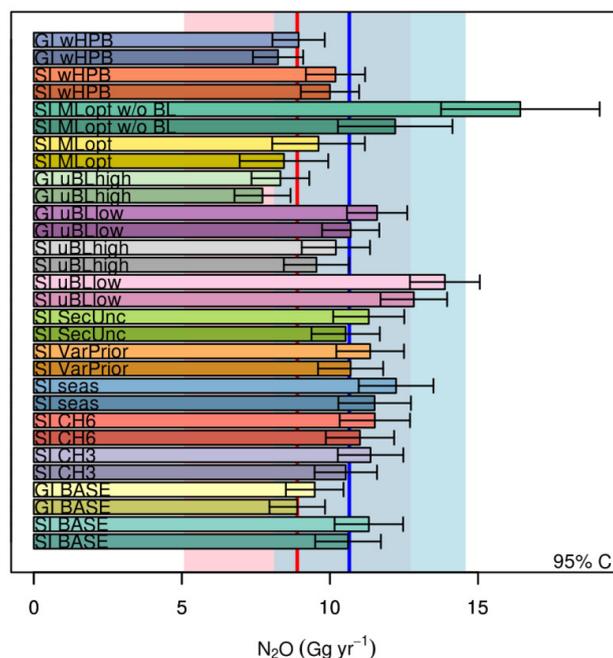


Abbildung 41: Totale Schweizer Lachgasemissionen (Balken) für die Jahre 2017/2018 ermittelt mit Hilfe von 30 Sensitivitätsinversionen. Die Fehlerbalken geben die analytische Unsicherheit der einzelnen Inversionen wieder. Die rote vertikale Linie und der hellrote Bereich geben die a priori Emissionen und deren Unsicherheit (95 % Konfidenzintervall) an, während das mittlere Ergebnis der Inversion und dessen Unsicherheit durch die blaue Linie und den hellblauen Bereich gekennzeichnet sind.

Bei der räumlichen Verteilung der Lachgasemissionen in Abbildung 42 fällt auf, dass die Inversion für die Westschweiz sehr ähnliche Emissionen berechnet wie schon im a priori Inventar angegeben, während die Emissionen im zentralen Mittelland und in der Ostschweiz von der Inversion deutlich höher bestimmt werden. Ausserdem werden auch für die südliche Schweiz (Tessin, Wallis, Graubünden höhere Emissionen ermittelt).

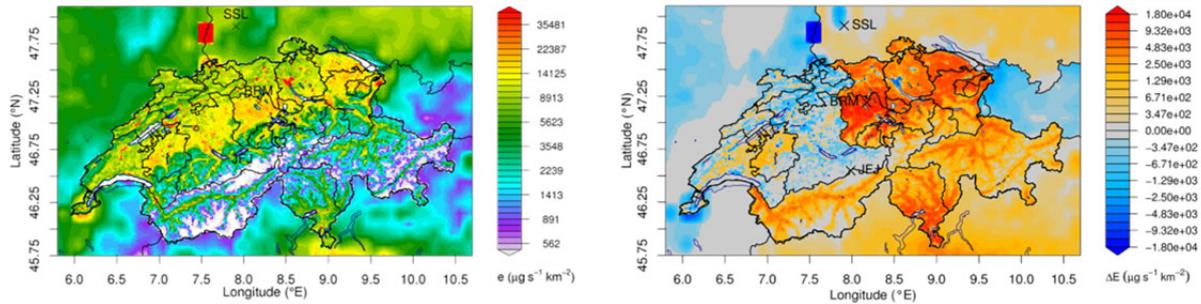


Abbildung 42: (links) Räumliche Verteilung der Schweizer  $N_2O$  Emissionen nach MeteoTest Inventar und (rechts) Emissionsdifferenz der aus der inversen Modellierung gewonnenen Verteilung als Mittel für die Jahre 2017-2018. Dabei weisen blaue (rote) Regionen auf geringere (stärkere) Emissionen als im Inventar hin.

Da die Inversion der Lachgasemissionen für Sub-Regionen und nach Emissionskategorie durchgeführt wurde, lassen sich direkte Erkenntnisse über einzelne Emissionsprozesse gewinnen (Abbildung 43). Der mit Abstand grösste Anteil der Lachgasemissionen in der Schweiz wird von direkten Emissionen von landwirtschaftlichen Flächen verursacht, gefolgt von indirekten Emissionen von (halb)natürlichen Ökosystemen und indirekten Emissionen von landwirtschaftlichen Flächen. Weitere Emissionssektoren wie Abwasseraufarbeitung, Verkehr, Heizungen, Industrie, usw. spielen dagegen eine untergeordnete Rolle, zeigen allerdings auch eine ausgeprägt andere räumliche Verteilung, was es der Inversion ermöglicht, sie von den Hauptemissionen aus der Landwirtschaft zu unterscheiden. Grundsätzlich ergab die Inversion erhöhte Emissionen von landwirtschaftlichen Flächen (direkt und indirekt) aber auch aus (halb)natürlichen Ökosystemen, während sich in allen anderen Sektoren niedrigere Emissionen als im Treibhausgasinventar ergaben. Dies ist auch in der räumlichen Verteilung der a posteriori Emissionen erkennbar, die in urbanen Regionen deutlich geringere Emissionen als im a priori aufweist. Die a posteriori Unsicherheiten der einzelnen Emissionssektoren zeigen allerdings, dass diese hauptsächlich für die direkten Emissionen von landwirtschaftlichen Flächen reduziert wurden und die Unsicherheitsreduktion für viele weitere Sektoren (insbesondere auch Verkehr und Heizungen) recht gering ausfällt. Die Emissionsreduktionen für diese Sektoren sollten daher mit Vorsicht betrachtet werden.

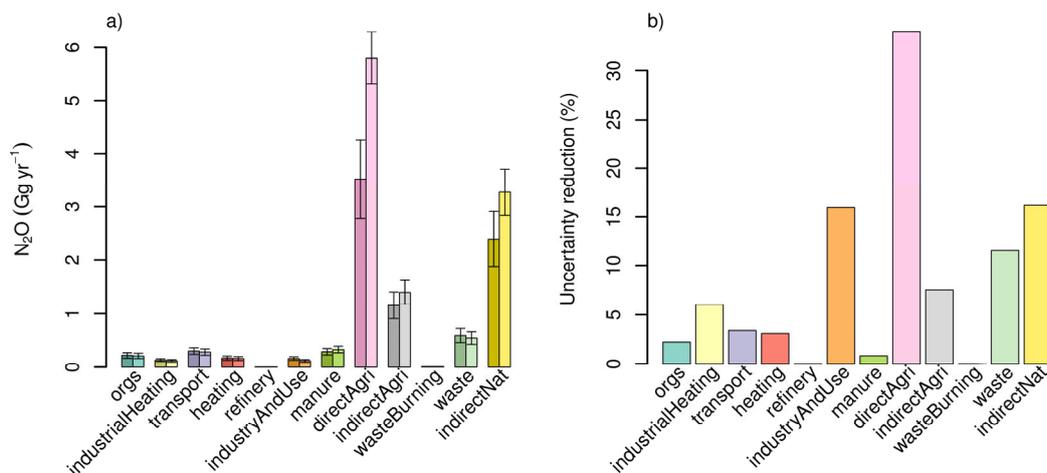


Abbildung 43: (links) mittlere Schweizer  $N_2O$  Emissionen nach Emissionssektor für die Jahre 2017-2018 und über alle Sensitivitätsinversionen. A priori Werte sind als dunklere Färbung angegeben. Fehlerbalken repräsentieren  $1-\sigma$  Konfidenzbereiche. (rechts) Unsicherheitsreduktion zwischen a priori und a posteriori Emissionen.

Der zeitliche Verlauf der Schweizer Lachgasemissionen zeigte einen ausgeprägten Jahresgang mit niedrigen Emissionen im Winterhalbjahr und hohen Emissionen im Sommerhalbjahr (Abbildung 44). Die Amplitude dieses Jahresgangs lag bei  $\pm 50\%$ . Ein Grossteil dieser Schwankung wird von direkten und indirekten Emissionen von landwirtschaftlichen Flächen verursacht, während die Emissionen von (halb)natürlichen Ökosystemen eher ein Emissionsmaximum im Frühling aufwiesen und die Variabilität in anderen Sektoren wenig ausgeprägte Schwankungen zeigt. Neben dem Jahresgang lassen sich auch klare Unterschiede zwischen denselben Monaten in verschiedenen Jahren erkennen. Zum Beispiel waren die Emissionen im März/April im Jahr 2017 deutlich kleiner als diejenigen im Jahr 2018. Weiterhin fielen die Emissionen im Hochsommer (July/August) 2018 deutlich unter die des Vorjahres. Ein Grossteil dieser von der Inversion bestimmten zeitlichen Variabilität lässt sich auf Umweltfaktoren wie Bodentemperatur und Bodenfeuchte zurückführen, wobei Bodentemperatur eher als Proxy für Managementaktivitäten wie Düngung gesehen werden sollte (Abbildung 45).

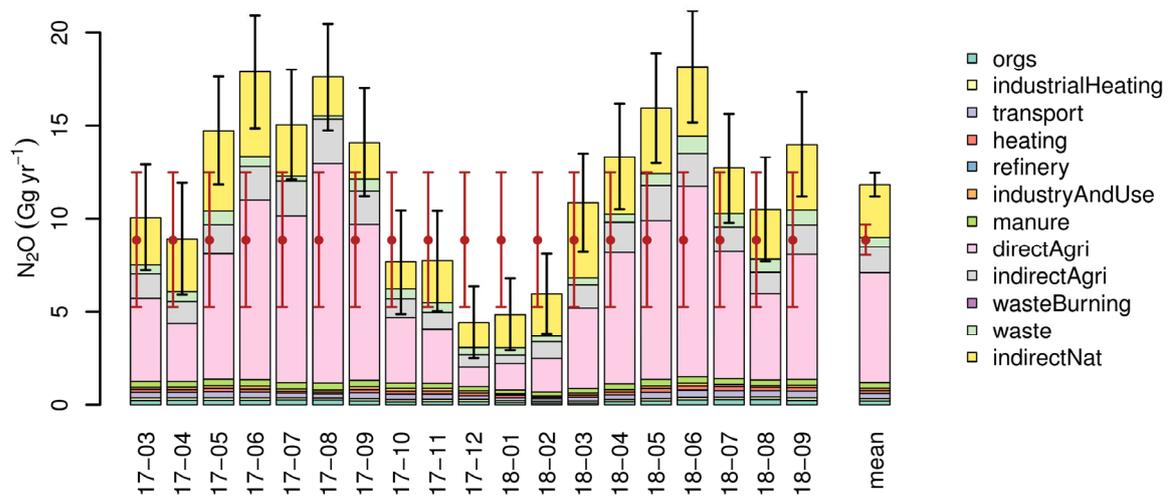


Abbildung 44: Zeitlicher Verlauf der aus der Inversion bestimmten monatlichen Schweizer Lachgas Emissionen (Balken) und ihrer Unsicherheiten (schwarze Fehlerbalken,  $1-\sigma$  Niveau) als Mittel über alle Sensitivitätsinversionen. Rote Punkte und rote Fehlerbalken zeigen die verwendeten a priori Emissionen (kein Jahresgang).

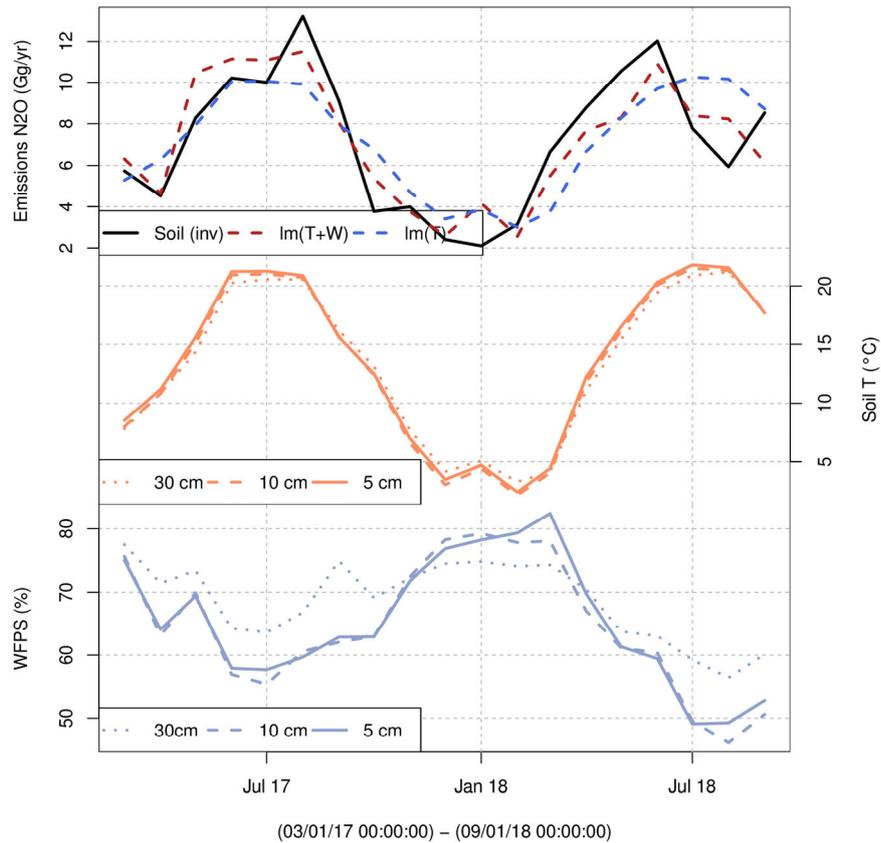


Abbildung 45: Zeitserie der aus der inversen Modellierung bestimmten Schweizer  $N_2O$  Emissionen von landwirtschaftlichen Flächen (oben, schwarze Linie) und mittlere beobachtete Bodenparameter (Mitte, Bodentemperatur; unten, Bodenfeuchte) an 10 Grasland-Standorten im Mittelland (SwissSMEX). Die blaue und rote Linie im oberen Plot ergeben sich aus einer (multi-)linearen Regression der ermittelten Emissionen gegen die Bodenparameter. Das Modell, welches beide Bodenparameter verwendet, war dabei in der Lage 80 % der monatlichen Emissionsvariabilität zu erklären.

## 5. Abschätzung von europäischen Quellen

### 5.1 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 meteorologischen Feldern der operationellen Analysen des Europäischen Zentrums für Mittelfristvorhersage (ECMWF) angetrieben. Das Modell berechnet sogenannte *Footprints* des Kontakts der gemessenen Luftmassen mit der Erdoberfläche. Diese 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 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 näherliegenden 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  $\chi_k$  das zur Zeit  $k$  gemessene Mischungsverhältnis über Hintergrund und  $(\tau_{ij}/\rho_{ij})_k$  den dazugehörigen Footprint bezeichnet (Aufenthaltszeit  $\tau_{ij}$  in Gitterzelle mit räumlichen Indizes  $ij$  dividiert durch die Dichte trockener Luft  $\rho_{ij}$ ). 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 ein einzelner Iterationsschritt durchgeführt.

## 5.2 Abschätzung europäischer Quellgebiete

Die abgeschätzten Quellregionen sind für die Jahre 2001 bis 2018 in den Abbildung 46 bis Abbildung 52 als 3- bzw. 4-Jahresmittel dargestellt für die Jahre 2001-2004, 2005-2008, 2009-2011, 2012-2015, und 2016-2018. Für sämtliche Karten wurden sowohl Messungen vom Jungfraujoch als auch von Mace Head verwendet. Einzig bei der Substanz CH<sub>3</sub>Br (Abbildung 50) konnten die Daten von Mace Head nicht verwendet werden, 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 Stationen Mace Head und Jungfraujoch die Emissionen aus diesen Regionen nur ungenügend von Emissionen aus Grossbritannien unterscheiden können. Ein ähnliches Phänomen ist über der iberischen Halbinsel sichtbar: Luftmassen aus dieser Region überqueren auf ihrem Transport zum Jungfraujoch oft die Po-Ebene, sodass diese Quellen nur schwer von denjenigen in Norditalien zu trennen sind.

Obwohl die Karten nur qualitativen Charakter besitzen, liefern sie wertvolle Einsichten in die grossflächige Verteilung der Quellen innerhalb Europas sowie ihre Langzeit-Entwicklung. Bei HFKW-134a zeigt sich über die 17 Jahre eine nur wenig variierende Verteilung, was auf die weitverbreiteten diffusen Quellen aus Autoklimaanlagen und stationären Klimaanlagen zurückzuführen sein dürfte (Abbildung 46). Wichtige Quellregionen sind die dicht besiedelten Gebiete Europas wie Westdeutschland, Benelux, Grossbritannien und Norditalien. Emissionen in Grossbritannien und eventuell den Benelux-Ländern scheinen über die Jahre zugenommen zu haben, während Emissionen von der iberischen Halbinsel eher rückläufig waren.

HFKW-125, welches vor allem in Kältemittel-Mischungen eingesetzt wird, zeigt eine ähnliche Verteilung wie HFKW-134a, hat zwischen 2001 und etwa 2011 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, wo sie nach 2015 ebenfalls praktisch verschwanden. Die als Ersatz für das verbotene HFCKW-141b zur Schaumstoffherstellung eingesetzten HFKW-245fa und HFKW-365mfc zeigen eine recht unterschiedliche räumliche Verteilung (Abbildung 47). Die Emissionen von HFKW-245fa konzentrierten sich bis etwa 2015 vor allem auf Norditalien, während in den letzten 3 Jahren erhöhte Emissionen auch nördlich der Alpen von Nordfrankreich bis Westdeutschland zu finden waren. 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 diese jedoch zunehmend durch Emissionen aus einer unscharf definierten Region überlagert, die sich von Westdeutschland bis Frankreich und Grossbritannien erstreckt und seit etwa 2012 deutlich erhöht sind.

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

In der Abbildung 48 ist die Verteilungen der europäischen Quellen von HFKW abgeschätzt, welche erst seit 2008 mit der Medusa gemessen werden. Die praktisch ausschliesslich in Kältemittelmischungen eingesetzten HFKW-32 und HFKW-143a zeigen eine relative ähnliche Verteilung wie die Substanzen HFKW-125 und HFKW-134a. Bei beiden Substanzen waren die Emissionen von 2008-2018 relativ konstant.

In der Abbildung 49 sind europäische Quellen von sehr stabilen Substanzen mit einem hohen Treibhauspotential dargestellt. 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 abgenommen zu haben, was auch von Simmonds et al. (2018) festgestellt wurde, ist aber noch immer deutlich erkennbar.

Potentielle Quellen für das ebenfalls sehr langlebige  $CF_4$  sind die Aluminiumherstellung, die Elektroindustrie und möglicherweise die Produktion von HFCKW-22. Für Europa scheint die Herstellung von HFCKW-22 dominant zu sein, da  $CF_4$  der gleichen Quellregion wie HFKW-23 zugewiesen wird und die meisten Verschmutzungsereignisse eine parallele Erhöhung für beide Substanzen zeigen.

Für das äusserst langlebige und klimaschädliche  $SF_6$ , mit Emissionen aus elektrischen Hochspannungsschaltanlagen und der Metallherstellung zeigen sich die mit Abstand grössten Quellen in Deutschland, gelegentlich auch in Norditalien. In Deutschland scheinen die Emissionen über die Jahre zugenommen zu haben.

Massiv abgenommen haben in Europa die Quellen des im Montrealer Protokoll in den Industrieländern verbotenen  $CH_3Br$  (Abbildung 50), 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 Jungfrauoch aber praktisch keine Verschmutzungsereignisse mehr registriert. Natürliche Emissionen aus dem Mittelmeer sind gegenüber den früheren Emissionen aus der Landwirtschaft offensichtlich vernachlässigbar. Bei  $SO_2F_2$ , welches in gewissen Anwendungsbereichen als Ersatz von  $CH_3Br$  eingesetzt wird, sind die Emissionen auf wenige, zeitlich stark begrenzte Ereignisse konzentriert, die bisher vor allem in Deutschland, Italien und Spanien auftraten.

Die Emissionen der verbotenen FCKW-11 und -12 haben zwischen den Jahren 2002 und 2018 deutlich abgenommen -stärker bei FCKW-12 als bei FCKW-11 (Abbildung 51). Bis etwa 2010 waren Emissionen der beiden Substanzen noch fast überall in Europa vorhanden, was auf diffuse Emissionen von langlebigen Produkten wie Schaumstoffen und bestehenden Kälteanlagen hinweist. Nach 2012 sind die Emissionen von FCKW-12 fast vollständig verschwunden, während es von FCKW-11 noch immer nicht vernachlässigbare Emissionen in einer Region von Nordfrankreich über Benelux bis nach Grossbritannien gibt. Halon-1211, welches nur noch in Ausnahmefällen zugelassen ist (z.B. als Löschmittel in Flugzeugen), scheint über die Jahre überwiegend in Italien und Grossbritannien emittiert worden zu sein. Bis etwa 2010 waren die Emissionen rückläufig, blieben danach aber relativ konstant.

Bei den nicht verbotenen aber auch potentiell ozonabbauenden chlorierten Lösungsmitteln  $CH_2Cl_2$  und  $C_2Cl_4$  (Abbildung 52) zeigt sich über die Jahre ein deutlicher Rückgang der gesamteuropäischen Emissionen. Bei  $CH_2Cl_2$  stammen die verbleibenden Emissionen hauptsächlich aus Norditalien und Grossbritannien. Bei  $C_2Cl_4$  kontrastiert ein deutlicher Rückgang in den Ländern nördlich der Alpen und in Spanien mit relativ stabilen Emissionen in Italien. In den letzten 3 Jahren waren die Emissionen aber auch in Italien rückläufig.

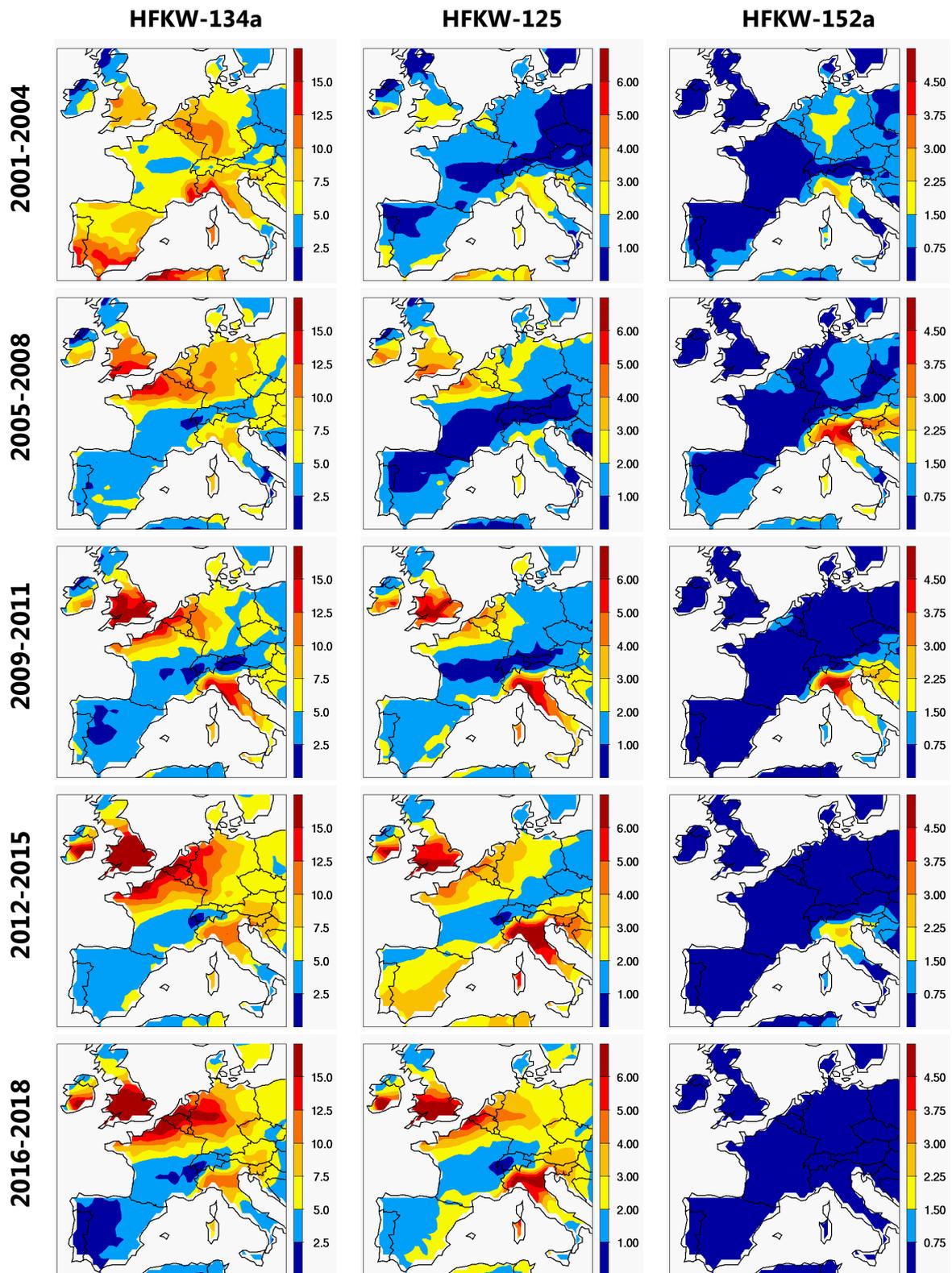


Abbildung 46: Potentielle europäische Quellregionen von HFKW-134a, -125, -152a, und -245fa. Die Werte bezeichnen Emissionsraten in Einheiten von  $\text{kg km}^{-2} \text{Jahr}^{-1}$ .

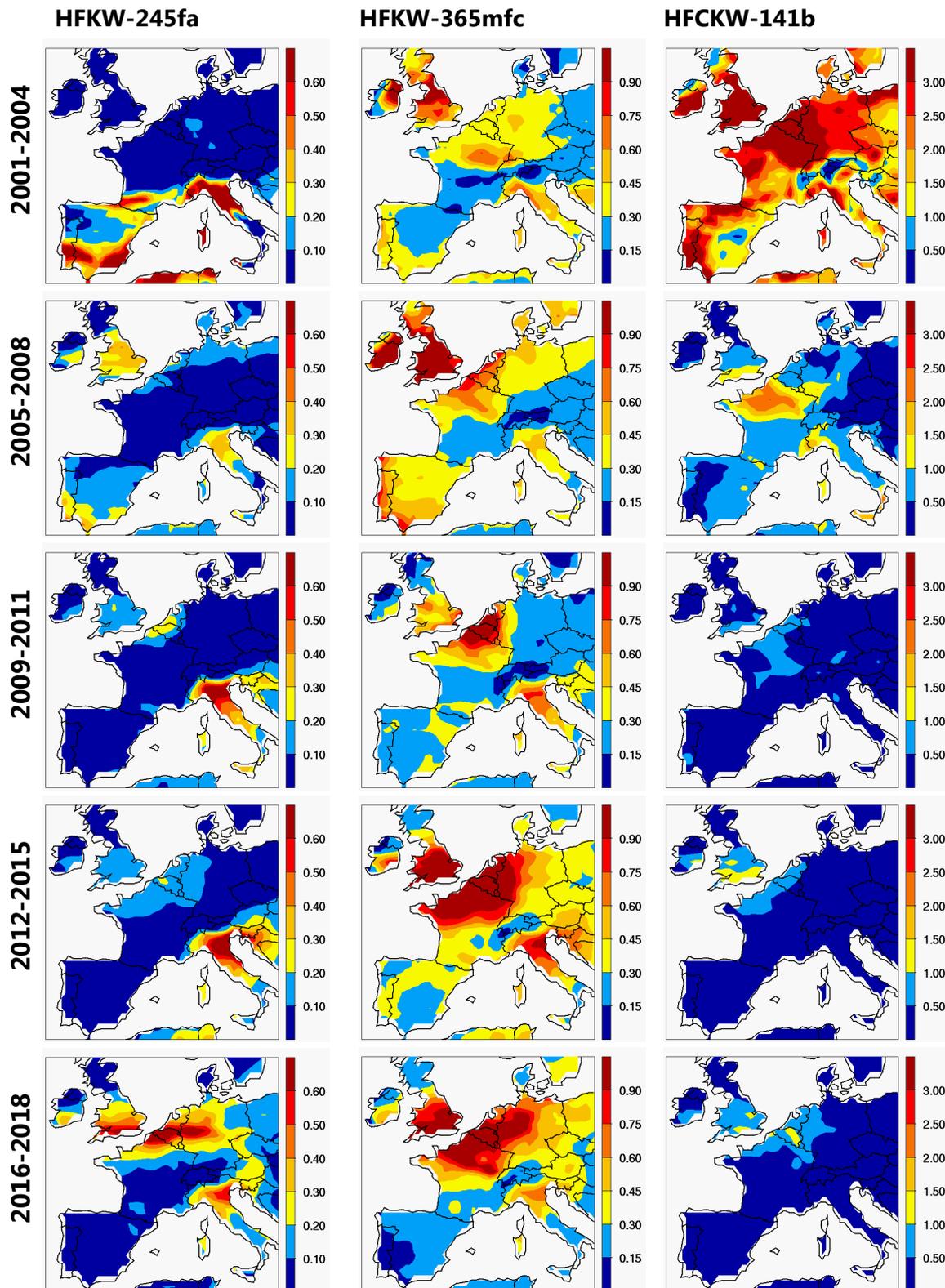


Abbildung 47: Analog zu Abbildung 46 für HFKW-245fa, HFKW-365mfc und HFCKW-141b.

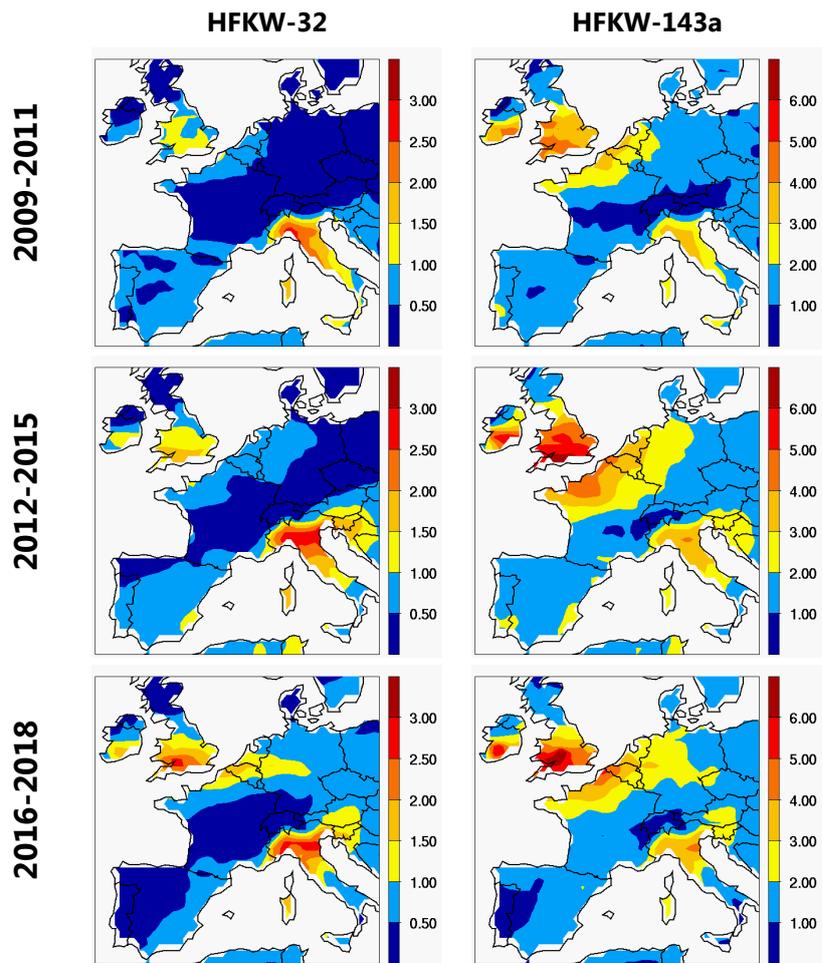


Abbildung 48: Analog zu Abbildung 46 für HFKW-32 und HFKW-143a, welche erst ab 2008 gemessen wurden.

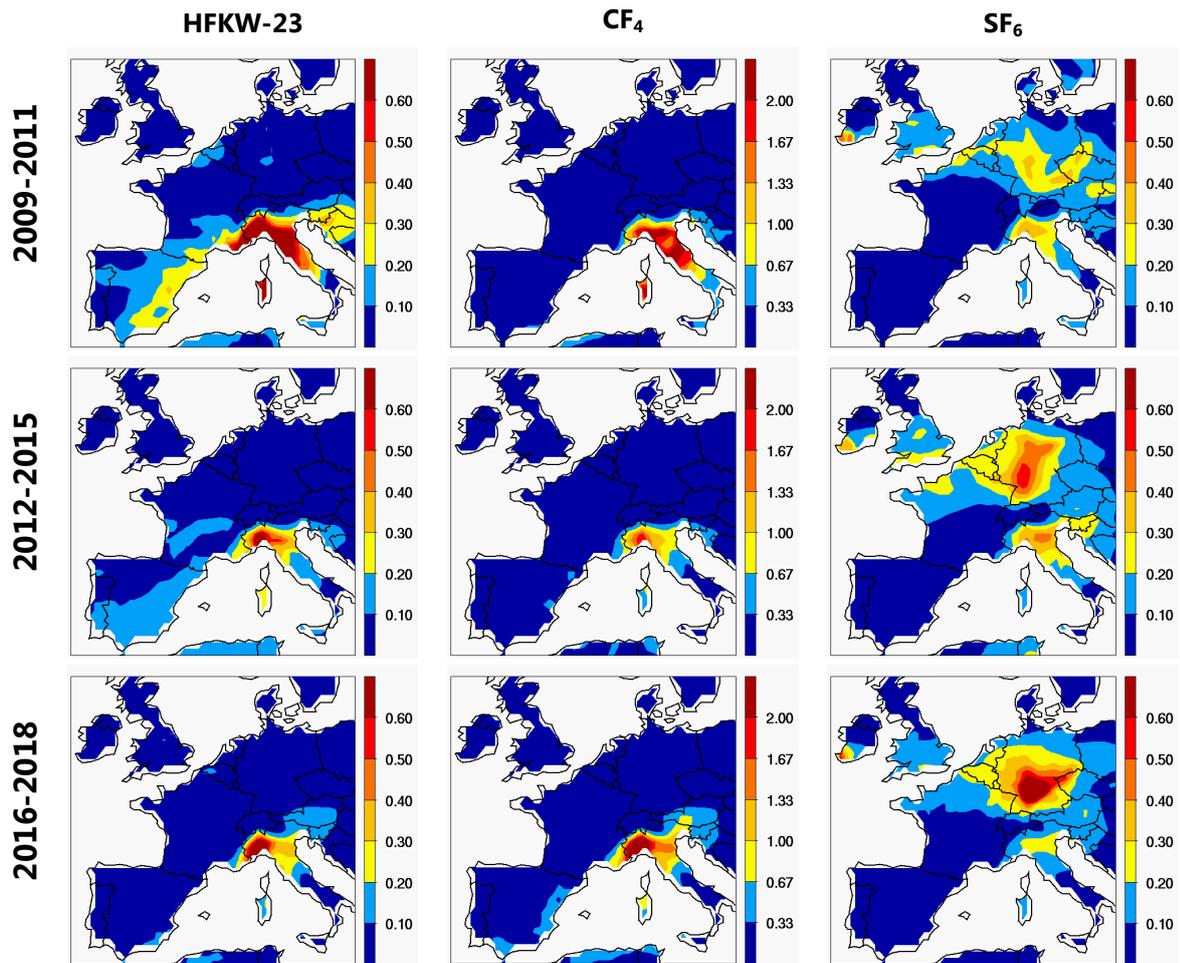


Abbildung 49: Analog zu Abbildung 46 für HFKW-23, CF<sub>4</sub> und SF<sub>6</sub>, welche erst ab 2008 genügend genau gemessen werden konnten.

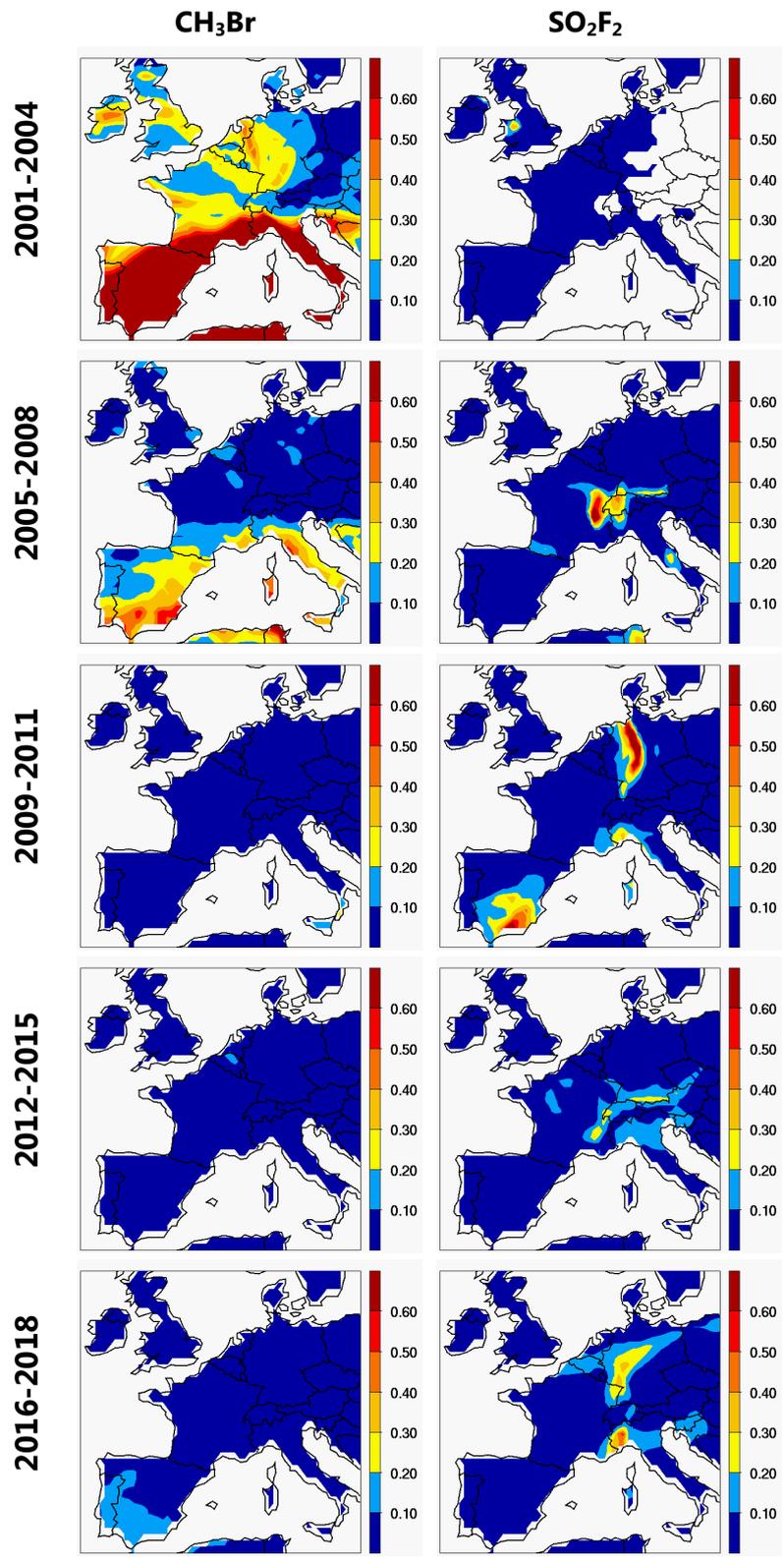


Abbildung 50: Analog zu Abbildung 46 für Methylbromid ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) und  $\text{SO}_2\text{F}_2$ .

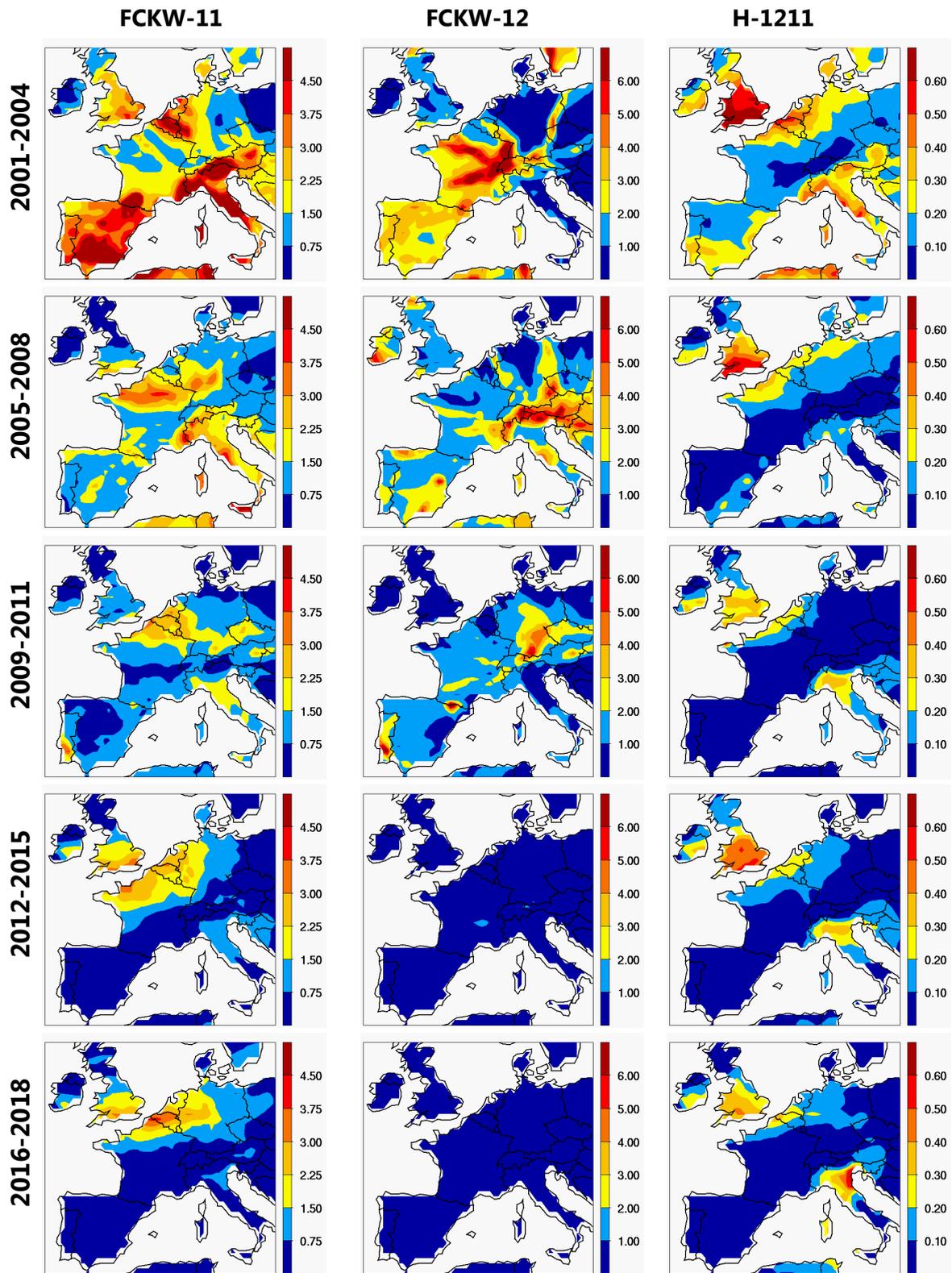


Abbildung 51: Analog zu Abbildung 46 für FCKW-11, FCKW-12 und Halon-1211.

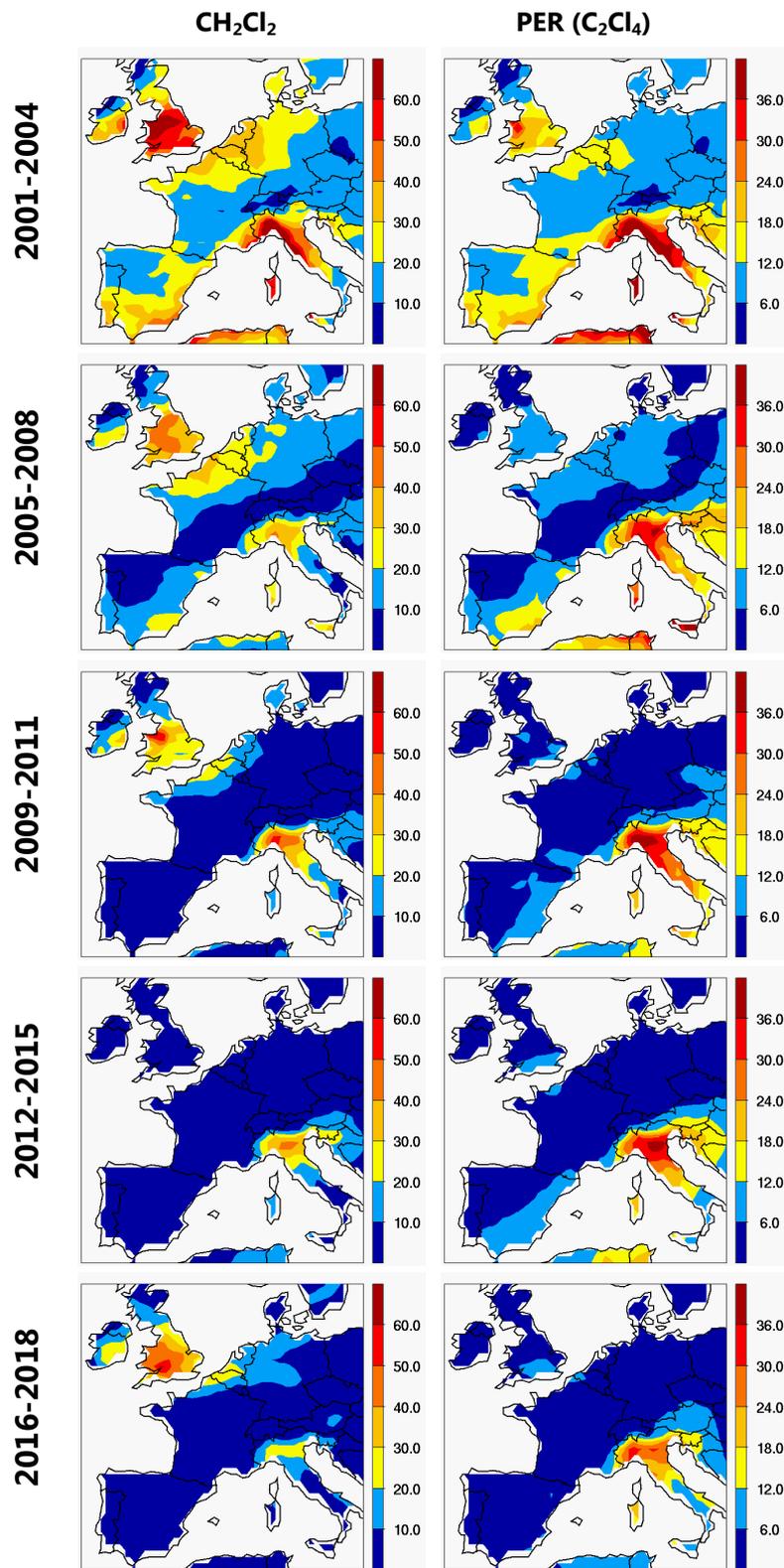


Abbildung 52: Analog zu Abbildung 46 für die chlorierten Lösemittel Dichlorethan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und Perchloroethylen ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ).

## 6. Publikationen HALCLIM und CLIMGAS-CH (2014-19)

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

### 2019

**Vollmer, M.K.**, F. Bernard, B.L. Mitrevski, P. Steele, C.M. Trudinger, **S. Reimann**, R.L. Langenfelds, P.B. Krummel, P.J. Fraser, D.M. Etheridge, M.A.J. Curran and J.B. Burkholder, Abundances, emissions, and loss processes of the long-lived and potent greenhouse gas octafluorooxolane (octafluorotetrahydrofuran,  $c\text{-C}_4\text{F}_8\text{O}$ ) in the atmosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 1–12, 2019.

Hossaini, R., E. Atlas, S. Dhomse, M.P. Chipperfield, P.F. Bernath, A.M. Fernando, L. Froidevaux, A.A. Leeson, S.A. Montzka, W. Feng, J.J. Harrison, P. Krummel, **M.K. Vollmer**, **S. Reimann**, J. Mühle, S. O'Doherty, D. Young, M. Maione, J. Arduini and C.R. Lunder, Recent Trends in Stratospheric Chlorine from Very Short-Lived Substances, accepted in *J. Geophys. Res.*, 2019.

### 2018

**Reimann, S.**, J.W. Elkins, P.J. Fraser, B.D. Hall, M.J. Kurylo, E. Mahieu, S.A. Montzka, R.G. Prinn, M. Rigby, P.G. Simmonds and R.F. Weiss, Observing the atmospheric evolution of ozone-depleting substances, *Comptes Rendus Geoscience*, doi.org/10.1016/j.crte.2018.08.008, 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 ( $\text{CClF}_3$ ),  $\Sigma\text{CFC-114}$  ( $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$ ), and CFC-115 ( $\text{C}_2\text{ClF}_5$ ), *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 979–1002, 2018.

Bergamaschi, P., U. Karstens, A. J. Manning, M. Saunio, A. Tsuruta, A. Berchet, A. T. Vermeulen, T. Arnold, G. Janssens-Maenhout, S. Hammer, I. Levin, M. Schmidt, M. Ramonet, M. Lopez, J. Lavric, T. Aalto, H. Chen, D. G. Feist, C. Gerbig, L. Haszpra, O. Hermansen, G. Manca, J. Moncrieff, F. Meinhardt, J. Necki, M. Galkowski, S. O'Doherty, N. Paramonova, H. A. Scheeren, **M. Steinbacher**, E. J. Dlugokencky, Inverse modelling of European  $\text{CH}_4$  emissions during 2006–2012 using different inverse models and reassessed atmospheric observations, *Atmos. Chem. and Phys.*, 18, 901–920, 2018.

Garcia O. E., M. Schneider, B. Ertl, E. Sepulveda, C. Borger, C. Diekmann, A. Wiegeler, F. Hase, S. Barthlott, T. Blumenstock, U. Raffalski, A. Gomez-Pelaez, **M. Steinbacher**, L. Ries, A. M. de Frutos, The MUSICA IASI  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  products and their comparison to HIPPO, GAW and NDACC FTIR references, *Atmos. Meas. Tech.*, 11, 4171–4215, 2018.

Guillevic, M., **M.K. Vollmer**, **S.A. Wyss**, D. Leuenberger, A. Ackermann, C. Pascale, B. Niederhauser and **S. Reimann**, Dynamic-gravimetric preparation of metrologically traceable primary calibration standards for halogenated greenhouse gases, *Atmos. Meas. Tech.*, 11, 3351–3372, 2018.

Prinn, R.G., R.F. Weiss, J. Arduini, T. Arnold, H.L. DeWitt, P.J. Fraser, A.L. Ganesan, J. Gasore, C.M. Harth, O. Hermansen, J. Kim, P.B. Krummel, S. Li, Z.M. Loh, C.R. Lunder, M. Maione, A.J. Manning, B.R. Miller, B. Mitrevski, J. Mühle, S. O'Doherty, S. Park, **S. Reimann**, M. Rigby, T. Saito, P.K. Salameh, R. Schmidt, P.G. Simmonds, L.P. Steele, **M.K. Vollmer**, R.H. Wang, B. Yao, Y. Yokouchi, D. Young, and L. Zhou, History of chemically and radiatively important atmospheric gases from the Advanced Global Atmospheric Gases Experiment (AGAGE), *Earth System Science Data*, 10, 985–1018, 2018.

Sherry, D., A. McCulloch, Q. Liang, **S. Reimann**, P.A. Newman, Current Sources of Carbon Tetrachloride ( $\text{CCl}_4$ ) in our Atmosphere, *Env. Res. Lett.*, 13, 024004, doi: 10.1088/1748-9326/aa9c87, 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<sub>3</sub>) and the link to HCFC-22 (CHClF<sub>2</sub>) production, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 4153–4169, 2018.

Yuan Y., L. Ries, H. Petermeier, **M. Steinbacher**, A. J. Gomez-Pelaez, M. C. Leuenberger, M. Schumacher, T. Trickl, C. Couret, F. Meinhardt, A. Menzel, 2018. Adaptive selection of diurnal minimum variation: a statistical strategy to obtain representative atmospheric CO<sub>2</sub> data and its application to European elevated mountain stations, *Atmos. Meas. Tech.*, 11, 1501–1514, 2018.

## 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 SF<sub>6</sub> 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 (CBrClF<sub>2</sub>), H-1301 (CBrF<sub>3</sub>), and H-2402 (CBrF<sub>2</sub>CBrF<sub>2</sub>), *J. Geophys. Res.*, 121(7), 3663–3686, 2016.

- Henne, S., D. Brunner, B. Oney, M. Leuenberger, W. Eugster, I. Bamberg, 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. Wiegeler, D. Young, Global HCFC-22 measurements with MIPAS: retrieval, validation, global distribution and its evolution over 2005–2012, *Atmos. Chem. Phys.* 16, 3345–3368, 2016.
- Graziosi, F., J. Arduini, P. Bonasoni, F. Furlani, U. Giostra, O. Hermansen, C. Lunder, A.J. Manning, A. McCulloch, S.J. O’Doherty, **S. Reimann, M.K. Vollmer**, M. Maione, Emissions of Carbon Tetrachloride (CCl<sub>4</sub>) from Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 12849–12859, 2016.
- Helmig, D., S. Rossabi, J. Hueber, P. Tans, S.A. Montzka, K. Masarie, K. Thoning, C.-Plass Duellmer, 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, CH<sub>3</sub>CHF<sub>2</sub>) 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 (CH<sub>2</sub>ClF) 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 (CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>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<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub> observations at Jungfraujoch using two different measurement techniques, *Atmos. Meas. Techn.*, 7, 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<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) and HFC-32 (CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) 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<sub>4</sub>) 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<sub>4</sub>) 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<sub>4</sub> signals as observed by NDACC FTIR at globally distributed sites and comparison to GAW surface in-situ measurements. *Atmos. Meas. Techn.*, 7, 2337-2360.

Thompson R. L., K. Ishijima, E. Saikawa, M. Corazza, U. Karstens, P. K. Patra, P. Bergamaschi, F. Chevallier, E. J. Dlugokencky, R. C. Prinn, R. F. Weiss, S. O'Doherty, P. J. Fraser, L. P. Steele, P. B. Krummel, A.

- Vermeulen, Y. Tohjima, A. Jordan, L. Haszpra, **M. Steinbacher**, S. Van der Laan, T. Aalto, F. Meinhardt, M. E. Popa, J. Moncrieff, P. Bousquet, 2014. TransCom N<sub>2</sub>O model inter-comparison, Part 2: Atmospheric inversion estimates of N<sub>2</sub>O emissions, *Atmos. Chem. and Phys.*, 14, 6177-6194.
- Weaver C. J., C. Kiemle, S. R. Kawa, T. Aalto, J. Necki, **M. Steinbacher**, J. Arduini, F. Apadula, H. Berkhout, J. Hatakka, S. O'Doherty, 2014. Retrieval of methane source strengths in Europe using a simple modeling approach to assess the potential of space-borne lidar observations, *Atmos. Chem. and Phys.*, 14, 2625-2637.

## 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  $\text{NF}_3$  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  $\text{CF}_4$  (und  $\text{NF}_3$ ) 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  $-155\text{ °C}$  im Vergleich zu  $-50\text{ °C}$  beim GC-MS-ADS. Das erlaubt das Verwenden schwächerer Adsorbentien, was wiederum Vorteile bei der Desorption der Substanzen mit sich bringt. Obwohl auch die Problemdiagnose durch umfassendere Fernsteuerung (von der Empa aus) und durch die Aufnahme vieler diagnostisch wichtiger Zustandsvariablen (Temperaturen, Drücke, Flussraten) wesentlich verbessert wurde, wird durch die zunehmende Komplexität des Messgeräts und durch die mehr als Verdoppelung der Datenpunkte (doppelte Messfrequenz und grössere Anzahl Substanzen) der Aufwand zur Betreuung und Datenauswertung erhöht. Mit der Medusa werden gegenwärtig 60 Substanzen gemessen. Unter der Annahme von 1 Messung pro Stunde, und mindestens einem Paar von Ionen pro Substanz, gibt das jährlich mehr als 1 Million chromatographische Peaks, welche im Zuge der Datenqualitätskontrolle überprüft werden müssen. Abb. A1 zeigt einen Ausschnitt aus einem 3-dimensionalen Spektrogramm einer Luftmessung.

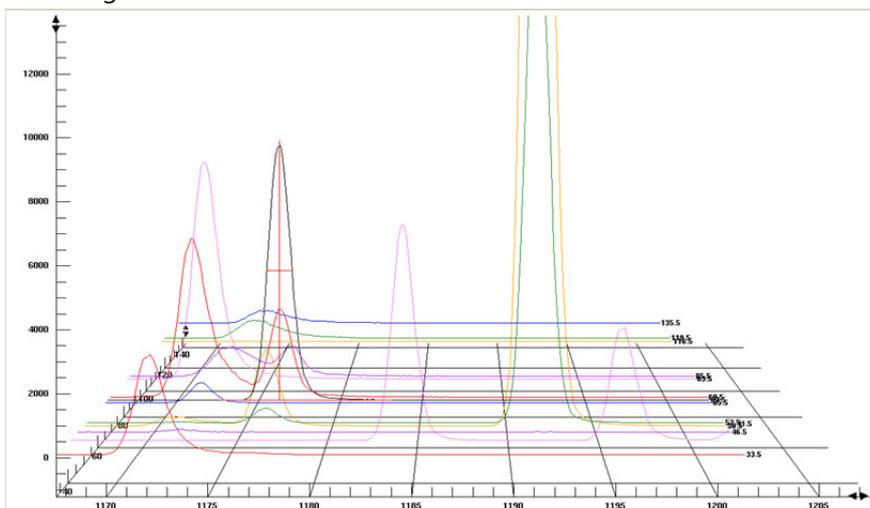


Abb. A1: 3-Dimensionales Spektrogramm für Fenster 4 der Medusa. Die x-Achse zeigt die Retentionszeiten der Substanzen (in sec), die y-Achse die Detektor Response (arbiträre Einheiten), und die z-Achse die  $m/z$  der Fragmente. Beispielsweise zeigen die beiden grossen Peaks bei 1191 das Haupt ( $m/z = 52$ )- und Nebenion ( $m/z = 50$ ) von  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .

## 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 Luftmessungen nacheinander durchgeführt werden, bevor wieder ein Arbeitsstandard gemessen wird. Arbeitsstandards sind in elektropolierten Edelstahlflaschen abgefüllte Luftproben mit Spurengaskonzentrationen, die in der gleichen Grössenordnung wie die Aussenluftmessungen liegen. Diese Arbeitsstandards reichen typischerweise ca. 6 Monate, bevor sie ersetzt werden müssen. Arbeitsstandards werden an der Empa während einer Periode mit relativ sauberer Luft mit Hilfe einer modifizierten ölfreien Taucherpumpe abgefüllt. 2009 hat die Empa einen stärkeren Kompressor modifiziert, mit welcher Probeflaschen auf dem Jungfrauoch gefüllt werden könnten. Aufgrund technischer Schwierigkeiten bei der Implementierung (tiefe Aussentemperaturen) wurden die Standards in den Jahren 2009/10 aber nicht auf dem Jungfrauoch, 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 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-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 Jungfrauoch 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 Tabelle 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 Präzision 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 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 Jungfrauoch alle 4 Stunden eine Aussenluftmessung gemacht (std–air–std mit 2-stündlichen Messungen). Mit der Medusa war in den ersten Jahren die Messequenz 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 Tabelle 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.

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

Substanz	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
NF <sub>3</sub>	NaN ( NaN) [ 0]	NaN ( NaN) [ 0]	NaN ( NaN) [ 0]	NaN ( NaN) [ 0]	NaN ( NaN) [ 0]	1.7 (1331) [49]	1.5 (1820) [66]	1.1 (1936) [75]	1.4 (2161) [82]	1.4 (2339) [90]
CF <sub>4</sub>	1.2 (3111) [ 0]	0.1 (2153) [44]	0.2 (2361) [77]	0.2 (2405) [69]	0.2 (1806) [56]	0.2 (1926) [73]	0.1 (1808) [69]	0.1 (1810) [74]	0.1 (2143) [81]	0.1 (2279) [89]
PFKW-116	0.6 (3347) [71]	0.6 (2325) [77]	0.7 (2485) [84]	0.5 (2439) [74]	0.5 (2029) [68]	0.5 (2063) [77]	0.5 (1868) [71]	0.5 (1975) [75]	0.6 (2188) [82]	0.6 (2389) [90]
PFKW-218	2.5 (3298) [71]	2.6 (2383) [77]	2.5 (2495) [79]	1.6 (2411) [74]	1.7 (2071) [68]	1.9 (2058) [72]	2.0 (1877) [71]	1.7 (1967) [75]	1.6 (2184) [82]	1.7 (2381) [90]
PFKW-318	1.2 (3252) [48]	1.0 (2321) [77]	1.0 (2504) [84]	1.0 (2462) [75]	1.0 (2081) [69]	1.0 (2057) [78]	1.0 (1912) [71]	1.1 (2034) [75]	1.2 (2236) [82]	1.2 (2402) [90]
C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>	NaN ( NaN) [ 0]	NaN ( NaN) [ 0]	3.1 (2110) [70]	2.6 (2455) [75]	2.3 (2123) [69]	2.4 (2084) [78]	2.6 (1885) [71]	2.8 (1941) [75]	3.1 (2183) [82]	3.2 (2381) [90]
C <sub>4</sub> F <sub>10</sub>	5.6 (3318) [70]	7.2 (2418) [76]	6.6 (2460) [83]	6.9 (2301) [55]	6.2 (2040) [68]	7.0 (2012) [76]	6.3 (1858) [71]	6.9 (1947) [75]	8.5 (2123) [81]	9.6 (2310) [88]
SF <sub>6</sub>	0.3 (3198) [68]	0.3 (2322) [77]	0.3 (2449) [84]	0.3 (2444) [74]	0.3 (1981) [68]	0.3 (2014) [77]	0.5 (1878) [71]	0.6 (2028) [75]	0.6 (2262) [82]	0.4 (2347) [89]
SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.9 (3220) [71]	1.0 (2307) [77]	1.0 (2513) [84]	0.9 (2442) [75]	0.9 (2076) [69]	0.8 (2053) [78]	0.7 (1878) [71]	0.6 (1942) [76]	0.8 (2158) [82]	0.9 (2361) [90]
HFKW-23	0.4 (3332) [70]	0.4 (2350) [77]	0.6 (2261) [58]	0.3 (2419) [68]	0.4 (1999) [68]	0.4 (2022) [77]	0.5 (1831) [56]	0.5 (2004) [75]	0.7 (2228) [82]	0.7 (2344) [89]
HFKW-32	1.3 (3265) [70]	1.7 (2335) [72]	1.4 (2518) [81]	1.3 (2472) [74]	1.1 (2076) [69]	0.7 (2045) [77]	0.7 (1869) [71]	0.5 (1911) [75]	0.7 (2127) [82]	0.7 (2382) [90]
HFKW-125	0.4 (3400) [66]	0.3 (2249) [61]	0.3 (2423) [83]	0.3 (2449) [74]	0.3 (1937) [67]	0.3 (1987) [76]	0.3 (1787) [68]	0.2 (1856) [74]	0.3 (2147) [79]	0.3 (2349) [89]
HFKW-134a	0.2 (3053) [47]	0.3 (2266) [45]	0.2 (2443) [82]	0.2 (2463) [74]	0.3 (1916) [67]	0.3 (1951) [76]	0.2 (1880) [71]	0.2 (1837) [74]	0.3 (2100) [81]	0.2 (2340) [89]
HFKW-143a	0.6 (3157) [62]	0.6 (2231) [66]	0.5 (2436) [84]	0.4 (2462) [75]	0.5 (2035) [68]	0.5 (2067) [77]	0.8 (1790) [71]	0.7 (1811) [74]	0.8 (2005) [79]	0.8 (2266) [90]
HFKW-152a	0.6 (3083) [67]	0.8 (2288) [77]	0.6 (2399) [83]	0.6 (2418) [74]	0.6 (1973) [68]	0.5 (2028) [77]	0.6 (1886) [71]	0.6 (1968) [75]	0.8 (2171) [82]	0.7 (2341) [90]
HFKW-227ea	1.8 (3317) [71]	2.1 (2341) [77]	2.1 (2511) [84]	1.9 (2489) [75]	1.6 (2113) [69]	1.4 (2059) [78]	1.3 (1905) [71]	1.2 (1971) [76]	1.0 (2171) [82]	0.9 (2361) [90]
HFKW-236fa	1.8 (3268) [69]	4.4 (2221) [77]	4.6 (2394) [84]	3.7 (2393) [61]	4.9 (2079) [68]	5.4 (2059) [77]	4.5 (1920) [72]	4.1 (1945) [76]	5.1 (2166) [82]	5.2 (2377) [90]
HFKW-245fa	1.4 (3248) [71]	2.0 (2299) [77]	1.9 (2392) [84]	1.2 (2467) [75]	1.2 (2069) [69]	1.0 (2084) [78]	1.0 (1897) [71]	0.9 (1950) [75]	1.2 (2154) [82]	1.6 (2386) [90]
HFKW-365mfc	2.7 (3337) [71]	3.0 (2375) [77]	2.4 (2471) [84]	1.9 (2456) [75]	1.8 (2016) [68]	1.5 (2032) [78]	1.3 (1884) [71]	1.4 (1938) [75]	1.9 (2161) [82]	1.9 (2369) [90]
HFKW-4310mee	NaN ( NaN) [ 0]	7.9 (1042) [34]	7.0 (2515) [84]	4.0 (2442) [71]	4.4 (2106) [69]	4.2 (2083) [78]	3.9 (1881) [71]	4.4 (1927) [75]	4.9 (2156) [82]	4.7 (2391) [90]
HFCKW-22	0.3 (3238) [ 0]	0.3 (2360) [ 0]	0.2 (2440) [ 0]	0.2 (2473) [32]	0.2 (1931) [68]	0.2 (1974) [77]	0.2 (1880) [69]	0.2 (1904) [75]	0.2 (2106) [82]	0.2 (2330) [90]
HFCKW-123	1.1 (2363) [ 0]	45.7 ( 200) [ 0]	47.5 ( 11) [ 0]	1.0 ( 58) [ 0]	NaN ( NaN) [ 0]	NaN ( NaN) [ 0]	NaN ( NaN) [ 0]	NaN ( NaN) [ 0]	NaN ( NaN) [ 0]	NaN ( NaN) [ 0]
HFCKW-124	2.0 (3330) [71]	2.0 (2305) [77]	1.7 (2516) [84]	1.9 (2420) [75]	1.7 (2095) [69]	1.8 (2086) [78]	1.7 (1889) [71]	1.7 (1977) [76]	1.8 (2159) [82]	1.9 (2366) [90]
HFCKW-141b	0.4 (3186) [67]	0.4 (2424) [77]	0.4 (2496) [82]	0.3 (2459) [74]	0.4 (1972) [68]	0.3 (1992) [77]	0.2 (1847) [71]	0.3 (1925) [74]	0.3 (2148) [82]	0.3 (2325) [90]
HFCKW-142b	0.3 (2867) [ 0]	0.2 (2212) [ 0]	0.3 (2544) [ 0]	0.3 (2498) [32]	0.3 (1929) [68]	0.3 (2014) [77]	0.3 (1831) [68]	0.3 (1964) [75]	0.3 (2097) [82]	0.3 (2296) [89]
FCKW-11	0.2 (3317) [58]	0.2 (2370) [32]	0.3 (2423) [78]	0.2 (2265) [68]	0.2 (1914) [63]	0.2 (2002) [26]	0.1 (1880) [56]	0.2 (1868) [57]	0.2 (2121) [82]	0.1 (2341) [89]
FCKW-12	0.1 (3224) [58]	0.1 (2331) [52]	0.1 (2381) [69]	0.1 (2401) [69]	0.1 (1849) [59]	0.1 (1930) [25]	0.1 (1833) [63]	0.1 (1872) [57]	0.1 (2072) [81]	0.1 (2294) [89]
FCKW-13	1.0 (3360) [71]	1.3 (2437) [77]	1.0 (2497) [84]	1.0 (2467) [75]	1.0 (2064) [69]	1.1 (2081) [78]	1.0 (1889) [71]	0.9 (1954) [75]	1.2 (2155) [82]	1.3 (2365) [90]
FCKW-113	0.2 (3261) [ 0]	0.2 (2365) [50]	0.2 (2478) [81]	0.2 (2410) [26]	0.2 (1885) [66]	0.2 (1968) [26]	0.2 (1829) [56]	0.2 (1979) [57]	0.2 (2215) [81]	0.2 (2333) [89]
FCKW-114	0.2 (3153) [70]	0.3 (2295) [77]	0.2 (2421) [81]	0.2 (2462) [67]	0.3 (1921) [67]	0.3 (2042) [25]	0.2 (1840) [60]	0.3 (1907) [57]	0.3 (2153) [82]	0.3 (2331) [89]
FCKW-115	0.5 (3125) [18]	0.7 (2327) [72]	0.5 (2440) [80]	0.5 (2462) [74]	0.5 (2003) [58]	0.4 (2030) [77]	0.4 (1849) [70]	0.4 (1916) [75]	0.4 (2145) [82]	0.5 (2351) [90]
H-1211	0.4 (3088) [64]	0.4 (2287) [77]	0.4 (2381) [81]	0.4 (2445) [74]	0.5 (1990) [68]	0.4 (2001) [26]	0.5 (1908) [66]	0.5 (1952) [75]	0.6 (2136) [82]	0.6 (2351) [90]
H-1301	1.2 (3260) [71]	1.2 (2363) [77]	1.0 (2493) [84]	1.1 (2471) [75]	1.1 (2063) [65]	1.1 (2075) [78]	1.1 (1890) [71]	1.0 (1943) [75]	1.3 (2168) [82]	1.6 (2344) [89]
H-2402	1.4 (3225) [71]	1.8 (2438) [77]	1.3 (2486) [84]	1.1 (2436) [74]	1.4 (2011) [68]	1.2 (2045) [78]	1.3 (1865) [71]	1.5 (1925) [75]	1.7 (2135) [82]	1.8 (2351) [89]

CH <sub>3</sub> Cl	0.2 (3289) [70]	0.2 (2256) [76]	0.3 (2379) [80]	0.2 (2425) [74]	0.2 (1884) [67]	0.2 (1956) [76]	0.2 (1826) [70]	0.2 (1847) [74]	0.2 (2125) [81]	0.2 (2322) [89]
CH <sub>3</sub> Br	0.5 (3224) [70]	0.6 (2323) [77]	0.5 (2498) [75]	0.4 (2444) [74]	0.5 (1993) [68]	0.4 (2032) [77]	0.4 (1880) [71]	0.4 (2010) [75]	0.5 (2255) [82]	0.5 (2362) [90]
CH <sub>3</sub> I	1.2 (3232) [71]	1.3 (2351) [77]	1.3 (2474) [82]	1.1 (2444) [74]	0.9 (2044) [69]	0.9 (2044) [78]	1.1 (1904) [71]	1.3 (2015) [75]	1.5 (2233) [82]	1.2 (2352) [90]
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.0 (3314) [69]	1.0 (2378) [77]	1.0 (2534) [84]	0.9 (2487) [73]	1.2 (2107) [69]	1.3 (2093) [78]	1.2 (1872) [71]	1.4 (2035) [76]	1.5 (2235) [82]	0.7 (2368) [90]
CHCl <sub>3</sub>	1.1 (3375) [68]	1.1 (2340) [77]	1.0 (2500) [84]	1.1 (2453) [74]	1.2 (2094) [69]	1.2 (2066) [78]	1.3 (1890) [71]	1.3 (1974) [76]	0.4 (2168) [82]	0.3 (2351) [90]
CCl <sub>4</sub>	0.9 (3386) [ 0]	0.9 (2423) [50]	0.9 (2606) [82]	0.9 (2452) [74]	0.8 (2092) [69]	1.0 (2060) [26]	1.1 (1878) [71]	1.1 (1972) [75]	1.1 (2212) [82]	1.1 (2374) [90]
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	0.8 (3225) [71]	0.8 (2362) [77]	1.5 (2507) [84]	1.0 (2464) [75]	0.9 (2079) [68]	0.9 (2040) [78]	0.8 (1882) [71]	1.2 (1982) [69]	1.5 (2205) [83]	1.3 (2339) [90]
CHBr <sub>3</sub>	0.6 (3258) [68]	0.7 (2244) [76]	1.1 (2470) [83]	2.8 (2388) [74]	2.8 (1936) [68]	4.2 (1883) [75]	6.5 (1685) [36]	7.7 (1115) [ 0]	9.7 (1668) [ 0]	6.3 (1753) [ 0]
CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	0.9 (3297) [59]	1.0 (2375) [48]	0.9 (2505) [84]	1.0 (2382) [74]	1.1 (2073) [69]	1.3 (2061) [77]	1.4 (1882) [71]	1.5 (1959) [75]	1.5 (2154) [82]	1.5 (2269) [90]
TCE	2.6 (3192) [ 1]	3.1 (2233) [75]	3.2 (2376) [81]	1.0 (2403) [72]	1.3 (2036) [67]	0.9 (2003) [76]	1.1 (1944) [70]	1.4 (1933) [76]	2.6 (2085) [82]	2.6 (2360) [90]
PCE	0.5 (3373) [49]	1.4 (2487) [77]	0.5 (2312) [82]	0.5 (2467) [74]	0.3 (1252) [46]	0.3 (1992) [77]	0.4 (1567) [58]	0.5 (1849) [73]	0.6 (2054) [81]	0.5 (2212) [89]
Ethyn	NaN ( NaN) [ 0]	NaN ( NaN) [ 0]	NaN ( NaN) [ 0]	0.0 ( 1) [ 0]	NaN ( NaN) [ 0]	0.9 ( 2) [ 0]	0.9 (1382) [ 0]	5.7 ( 204) [ 8]	5.2 (1268) [48]	6.9 (1329) [48]
Ethen	1.2 (2472) [ 0]	0.5 (2276) [77]	0.4 (2371) [82]	0.5 (1604) [44]	0.5 (1920) [67]	0.4 (2032) [74]	0.6 (1188) [45]	1.4 (1638) [66]	0.4 (2010) [78]	1.8 (2423) [88]
Ethan	0.3 (3114) [69]	0.2 (2221) [76]	0.3 (2342) [82]	0.3 (2411) [69]	0.4 (1948) [67]	0.2 (1934) [76]	0.2 (1810) [70]	0.3 (1880) [74]	0.3 (2077) [81]	0.3 (2328) [89]
Propan	0.8 (3418) [70]	1.0 (2321) [77]	0.8 (2514) [83]	0.8 (2451) [67]	0.8 (2022) [68]	0.8 (2087) [78]	0.8 (1895) [71]	0.8 (1952) [74]	0.8 (2169) [82]	0.8 (2377) [90]
c-Propan	18.5 ( 502) [ 0]	NaN ( NaN) [ 0]	NaN ( NaN) [ 0]	1.2 (1513) [50]	1.3 (2091) [67]	1.1 (2070) [78]	1.2 (1895) [71]	1.0 (1966) [75]	1.4 (2190) [82]	1.3 (2402) [90]
n-Butan	0.9 (2294) [43]	1.0 ( 356) [11]	0.9 (2503) [82]	1.0 (2509) [68]	1.0 (2090) [68]	1.0 (2042) [78]	1.1 (1882) [71]	1.1 (1985) [75]	1.1 (2161) [82]	1.0 (2382) [90]
i-Butan	0.9 (1680) [30]	2.5 (2128) [76]	0.9 (2481) [80]	0.8 (2481) [74]	0.9 (2070) [68]	0.9 (2083) [77]	0.9 (1866) [70]	0.8 (1935) [73]	1.0 (2183) [81]	1.0 (2353) [89]
n-Pentan	1.2 (3359) [69]	1.2 (2379) [77]	1.3 (2512) [83]	1.1 (2510) [74]	1.1 (2104) [68]	1.2 (2044) [77]	1.3 (1941) [70]	1.3 (1993) [75]	1.2 (2179) [80]	1.2 (2376) [87]
i-Pentan	1.1 (3444) [57]	1.1 (2320) [76]	1.3 (2441) [45]	1.0 (2416) [ 0]	1.0 (1991) [ 0]	1.3 (1950) [ 0]	1.2 (1793) [ 0]	1.1 (1977) [ 8]	1.2 (2183) [81]	1.1 (2363) [88]
Benzol	0.3 (3155) [68]	0.3 (2205) [76]	0.2 (2366) [83]	0.2 (2400) [74]	0.3 (1889) [67]	0.2 (1943) [76]	0.2 (1767) [71]	0.2 (1788) [74]	0.4 (2048) [79]	0.3 (2116) [88]
Toluol	0.4 (3316) [63]	2.0 (2045) [75]	2.2 (2095) [71]	0.2 (2295) [71]	0.4 (1844) [67]	0.3 (1884) [67]	0.4 (1048) [40]	0.4 (1800) [73]	0.4 (1922) [77]	0.3 (2096) [84]
Hexan	NaN ( NaN) [ 0]	4.1 (1046) [34]	2.8 (2417) [82]	1.5 (2474) [74]	1.4 (2068) [67]	1.6 (2068) [76]	1.5 (1896) [71]	1.6 (1942) [75]	2.0 (2180) [81]	1.5 (2366) [89]
COS	0.2 (3313) [70]	0.2 (2314) [74]	0.1 (2404) [81]	0.2 (2361) [74]	0.5 (1857) [67]	0.3 (1821) [76]	0.2 (1682) [67]	0.2 (1777) [74]	0.2 (2056) [81]	0.2 (2230) [89]
HFKW-1234zeE	NaN ( NaN) [ 0]	38.0 ( 24) [ 1]	9.9 (1042) [49]	10.3 (2021) [62]	4.4 (2092) [69]	2.6 (2128) [78]	2.3 (1951) [71]	2.3 (2014) [76]	3.3 (2183) [82]	2.7 (2350) [90]
HFKW-1234yf	NaN ( NaN) [ 0]	11.6 ( 14) [ 0]	11.0 (2168) [78]	8.9 (1921) [59]	4.8 (2081) [69]	3.0 (2120) [77]	2.5 (1899) [72]	2.8 (2037) [76]	3.6 (2225) [82]	2.8 (2377) [90]
HFKW-1233zd(E)	NaN ( NaN) [ 0]	NaN ( NaN) [ 0]	NaN ( NaN) [ 0]	NaN ( NaN) [ 0]	3.1 (1877) [65]	1.6 (2123) [77]	1.3 (1960) [71]	1.3 (1945) [75]	1.6 (2130) [81]	1.3 (2377) [89]

*Tabelle A1: Messpräzision und Datenverfügbarkeit der Jungfrauoch 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 („gespikete“ Standards für HFO) ist diese Messpräzision eine ungeeignete Abbildung für die Präzision der eigentlichen Luftmessung.*

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

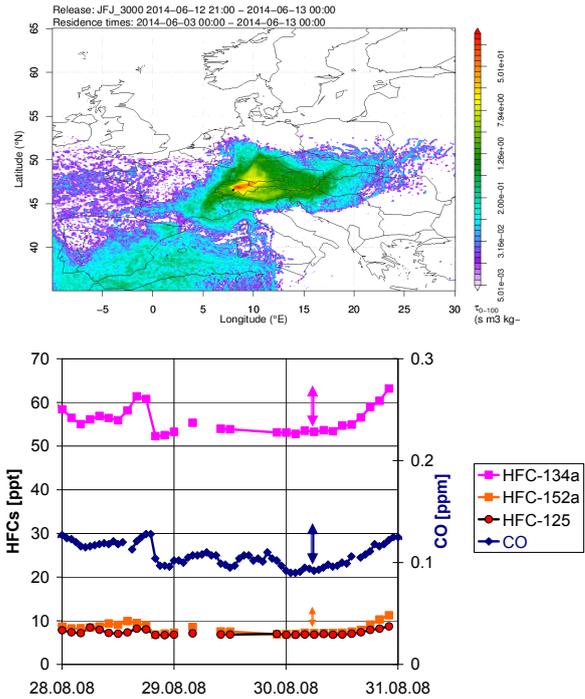
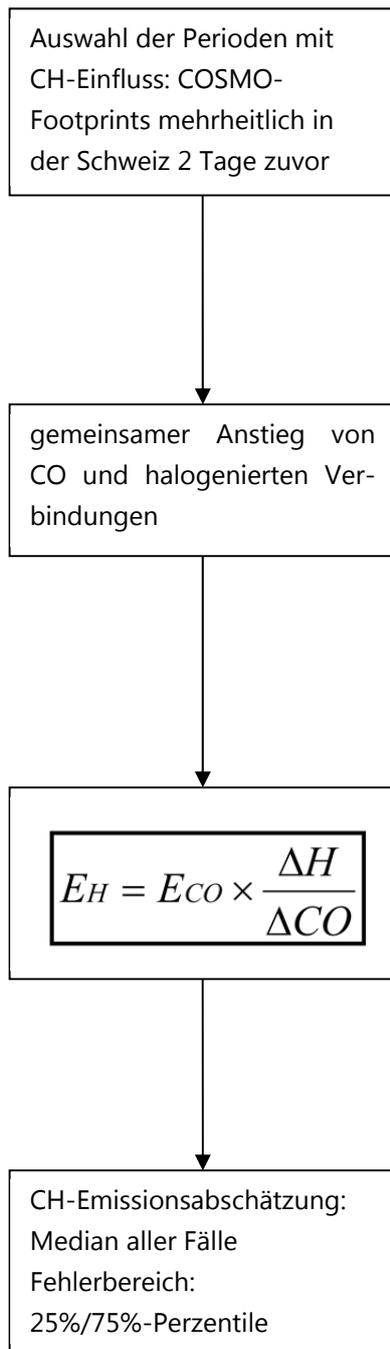
Das Vorgehen zur Abschätzung der Schweizer Emissionen ist in Abb. A2 graphisch dargestellt. Es werden nur Perioden verwendet, bei welchen meteorologische Bedingungen vorherrschen, bei denen ein hauptsächlichlicher Transport aus der Schweiz festgestellt wird. Danach werden durch eine visuelle Durchsicht 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 (Tabelle 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.
2018	11	16.06./18.06./20.06./24.06./26.06./08.07./10.07./11.07./12.07./13.07./26.07.

Tabelle 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 Median 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 Mittelland stattfindende Vermischung, welche aber ebenfalls nicht immer vollständig ist. Zudem ist das Emissionsinventar für das CO in der Berechnung nur jährlich aufgelöst und die Qualität des CO-Inventars mit einer beträchtlichen Unsicherheit verbunden.



- $E_H$  = Emission halogenierte Substanz
- $E_{CO}$  = Emission von CO im Jahr 2018  
= **145 kt**
- $\Delta H$  = Unterschied unbelastete-belastete Atmosphäre für halogenierte Verbindungen
- $\Delta CO$  = Unterschied unbelastete-belastete Atmosphäre für CO

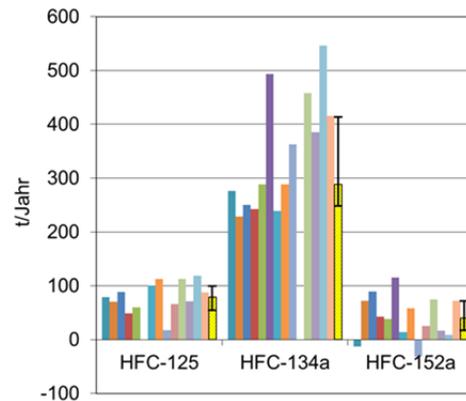


Abbildung. A2: Grafische Darstellung der Auswahlkriterien und des Vorgehens zur Bestimmung der Emissionen halogenierter Spurengase der Schweiz (im Jahr 2018 mit 11 Fällen).

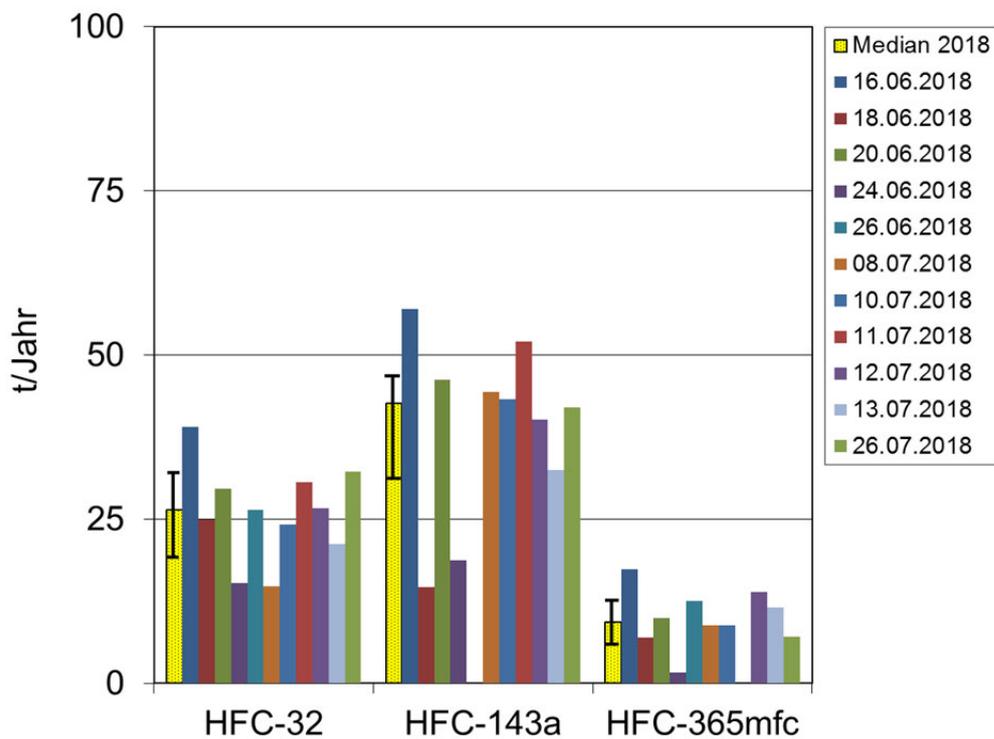
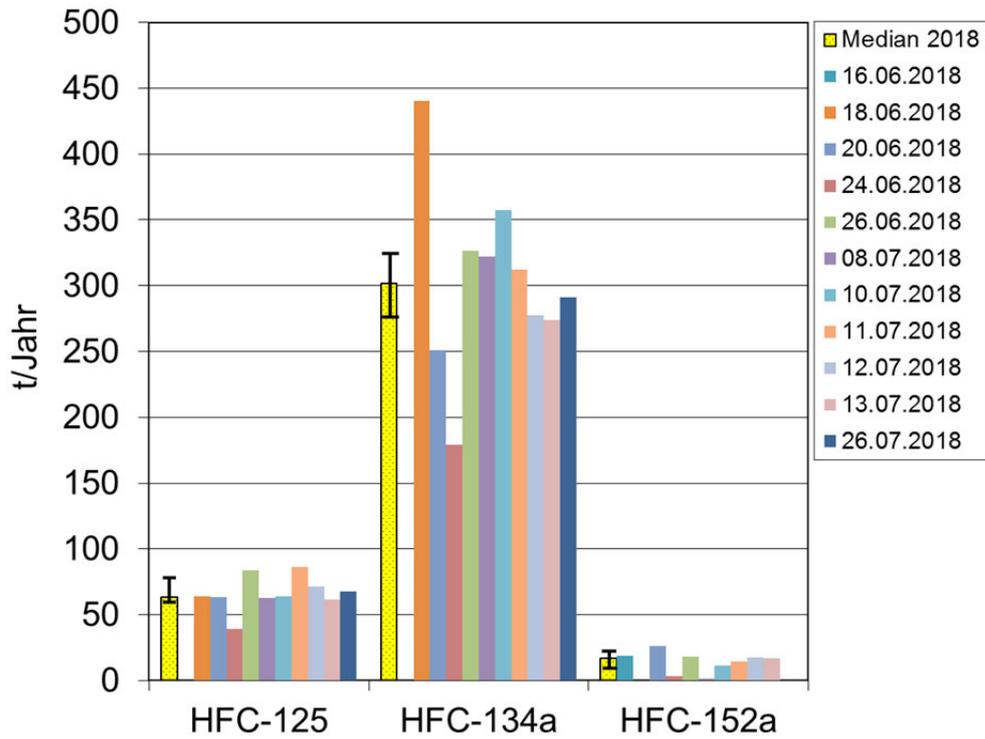


Abbildung. A3: Grafische Darstellung der auf dem Jungfraujoch abgeschätzten Schweizer Emissionen der HFKW im Jahr 2017 an den 10 Tagen an welchen das Jungfraujoch vornehmlich unter Einfluss von Emissionen aus der Schweiz stand. Die jährliche Abschätzung entspricht dem Median.

## 7.4 Glossar

ADS	<b>A</b> dsorption- <b>D</b> esorption <b>S</b> ystem. Eine Luftprobenaufbereitungseinheit gekoppelt mit GC-MS
AGAGE	<b>A</b> dvanced <b>G</b> lobal <b>A</b> tmospheric <b>G</b> ases <b>E</b> xperiment: Ein Beobachtungsnetzwerk, welches seit über 30 Jahren kontinuierliche Messungen von Spurengasen durchführt
AGU	<b>A</b> merican <b>G</b> eophysical <b>U</b> nion
APRECON	<b>A</b> dvanced <b>P</b> RECONcentration System: Eine von der Empa im 2016/2017 neu gebaute Aufkonzentriereinheit
COSMO	<b>C</b> onsortium for <b>S</b> mall scale <b>M</b> odelling: Das Wettervorhersagemodell der Meteo Schweiz
CDM	<b>C</b> lean <b>D</b> evelopment <b>M</b> echanism
CRDS	Cavity Ring-Down Spectroscopy
ECMWF	<b>E</b> uropean <b>C</b> entre for <b>M</b> edium-Range <b>W</b> eather <b>F</b> orecasts
EMEP	<b>E</b> uropean <b>M</b> onitoring and <b>E</b> valuation <b>P</b> rogramme
FLEXTRA	Trajektorienmodell; verwendet Windfelder des ECMWF Modells IFS
FLEXPART	Lagrang'sches Partikelausbreitungsmodell; verwendet ECMWF Modelldaten
FCKW	<b>F</b> luorchlorkohlenwasserstoffe (engl. CFC)
GAW	<b>G</b> lobal <b>A</b> tmosphere <b>W</b> atch
GC-MS	<b>G</b> aschromatographie – <b>M</b> assenspektrometrie zur Messung von Spurengasen.
GWP	<b>G</b> lobal <b>W</b> arming <b>P</b> otential
HFCKW	<b>H</b> ydrofluorchlorkohlenwasserstoffe (engl. HCFC)
HFKW	<b>H</b> ydrofluorkohlenwasserstoffe (engl. HFC)
HFO	Hydrofluorolefin (ungesättigtes HFKW)
Halone	bromierte halogenierte Kohlenwasserstoffe
IPCC	<b>I</b> nternational <b>P</b> anel for <b>C</b> limate <b>C</b> hange
Kontamination	Lokale (unerwünschte) Verunreinigung an der Mess-Station oder im Messgerät. Siehe auch Verschmutzung
LPDM	<b>L</b> angrangian <b>P</b> article <b>D</b> ispersion <b>M</b> 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	<b>N</b> ational <b>I</b> nstitute of <b>E</b> nvironmental Sciences (Japan)
NILU	<b>N</b> orsk <b>I</b> nstitut for <b>L</b> uftforskning (Norwegian Institute for Air Research)
NOAA	<b>N</b> ational <b>O</b> ceanic and <b>A</b> tmospheric <b>A</b> dministration. Diese US-amerikanische Institution betreibt ein weltweites Messnetz ähnlich zu AGAGE, das auf kontinuierlichen aber vor allem auch Flaschenproben basiert.
NPL	<b>N</b> ational <b>P</b> hysical <b>L</b> aboratory (Englische Institution, welche Referenzgase bereitstellt).
ODS	<b>O</b> zone <b>D</b> epleting <b>S</b> ubstance
PFKW	<b>P</b> erfluorierte <b>K</b> ohlenwasserstoffe (engl. PFC)
ppb	<b>p</b> arts <b>p</b> er <b>b</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	<b>p</b> arts <b>p</b> er <b>t</b> rillion. Sinngemäss zu ppb, aber 3 Grössenordnungen weniger (Anteil in $10^{-12}$ ).
ppq	<b>p</b> arts <b>p</b> er <b>q</b> uadrillion. Sinngemäss zu ppb, aber 6 Grössenordnungen weniger (Anteil in $10^{-15}$ ).
QPS	<b>Q</b> uarantine and <b>P</b> re <b>S</b> hipment. Eine Sonderregelung des Montrealer Protokolls für den ausnahmsweisen Einsatz von reglementierten Verbindungen
SIO	<b>S</b> cripps <b>I</b> nstitution of <b>O</b> ceanography. Ein Institut an der Universität von Kalifornien, in welchem die meisten instrumentellen Entwicklungen von AGAGE durchgeführt werden.
SNU	<b>S</b> eoul <b>N</b> ational <b>U</b> niversity
SOGE	<b>S</b> ystem for <b>O</b> bservations of <b>G</b> reenhouse <b>G</b> ases in <b>E</b> urope. Ein loses Netzwerk von 4 europäischen Stationen
SOGE-A	Erweiterung von SOGE auf Asien, insbesondere auf die chinesische Beobachtungsstation Shangdianzi
SPARC	<b>S</b> tratospheric <b>P</b> rocesses <b>A</b> nd their <b>R</b> ole in <b>C</b> limate. Eine internationale Initiative zur Erforschung der Stratosphäre
TFA	<b>T</b> rifluoroacetic <b>a</b> cid (Trifluoressigsäure)
TOF-MS	<b>T</b> ime- <b>o</b> f- <b>F</b> light <b>M</b> ass <b>S</b> pektrometer (Flugzeit-Massenspektrometer)
UNEP	<b>U</b> nited <b>N</b> ations <b>E</b> nvironment <b>P</b> rogramme
UNFCCC	<b>U</b> nited <b>N</b> ations <b>F</b> ramework <b>C</b> onvention on <b>C</b> limate <b>C</b> hange
Verschmutzung	oder Verschmutzungsereignis: Darunter wird hier die Heranführung von Luft an die Stationen verstanden, welche erhöhte Konzentrationen von Luftfremdstoffen mit sich bringt.
WMO	<b>W</b> orld <b>M</b> eteorological <b>O</b> rganization